

Лекция №4 Кинетика химических реакций и химическое равновесие

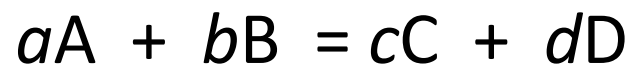
Химическая кинетика – учение о скоростях химических реакций.

Скорость (V) - количество вещества, прореагировавшего или образовавшегося

в единицу времени. В качестве меры количества вещества обычно используют его молярную концентрацию (C_M) моль/(дм³•с)

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализаторов.

Закон действующих масс (К.Гулльберг, П. Вааге, 1867): при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции.

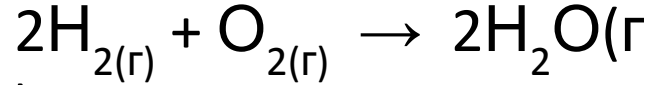


$$V = k [A]^a \cdot [B]^b,$$

где k – константа скорости реакции; не зависит от концентрации, но зависит от природы реагентов и температуры

Для гомогенной

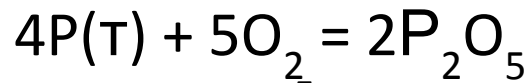
реакции:



$$v = k[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Для гетерогенной

реакции:



$$v = k[\text{O}_2]^5.$$

Для гетерогенной реакции $\text{A} + \text{B}_{(\text{ж}, \text{т})} \rightarrow \dots$ взаимодействие происходит лишь на поверхности конденсированного вещества (ж, т), поэтому концентрация этого вещества в выражение закона действующих масс **не входит!!**

$$v = k[\text{A}]$$

Зависимость скорости реакции от температуры

Правилом Вант-Гоффа: скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза при повышении температуры на 10^o.

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma \left(\frac{t_2 - t_1}{10} \right)$$

V_2 и V_1 – скорости реакции при температурах t_2 и t_1 ; γ - температурный коэффициент скорости реакции.

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT),$$

где E_a – энергия активации (Дж/моль) – минимальная энергия, необходимая для осуществления реакции (характерная величина для каждой реакции),

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·град),

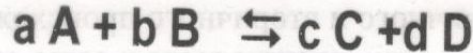
T – абсолютная температура (К),

A – параметр, отражающий долю эффективных (приводящих к реакции) столкновений молекул реагентов.

Химическое равновесие

Химическим равновесием называется состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны. В химических уравнениях реакция, направленная слева направо, называется *прямой*, а в противоположном

Н



$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b \text{ и } V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [C]^c [D]^d.$$

При равновесии $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$, тогда $k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b = k_{\text{обр}} [C]^c [D]^d$.

$$K_p = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Константа равновесия (K_p) обратимой р-ии - отношение $k_{пр}/k_{обр}$, равное отношению произведений конц. продуктов р-ции к произведению конц. исходных в-в с учетом стехиометрич. коэффициентов (не зависит от конц., зависит от т-ры).

В выражения K_p и V гетерогенных р-ций (реагенты находятся в разных фазах) не входят конц. твердых в-в.

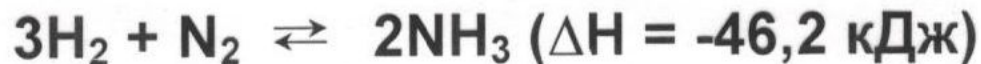
Для р-ции: $\text{CaCO}_3 (\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{тв.}) + \text{CO}_2 (\text{газ})$

$$V = k[\text{CO}_2] \quad K_p = [\text{CO}_2].$$

Принцип Ле Шателье: Если на равновесную систему оказать воздействие, то равновесие сместится в направлении, ослабляющем это воздействие.

Смещение равновесия

- Повыш. т-ры - в сторону *эндотермической* р-ции (протекает с поглощением тепла), понижение - в сторону *экзотермической* р-ции (протекает с выделением тепла).
- Повыш. давления - в сторону процесса с уменьш. объема, а пониж. – в сторону с увеличением объема.
- Увелич. конц. исходных в-тв – в сторону образования продуктов р-ции, добавление продуктов р-ции – в сторону образования исходных реагентов.



повышение Т и Р, добавление H_2 и N_2 смещает равновесие вправо, понижение Т и Р, добавление аммиака – влево.