

Скорость химической реакции

Термин «скорость» в физике

$$v = \frac{S}{t}$$

м/с

*Отношение пути ко времени
(равномерное движение)*

Термин «скорость» в химии

$$v = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

моль/л·с

*Изменение концентрации ΔC исходного
вещества или продукта реакции за
единицу времени*



Факторы, влияющие на скорость реакции:

The diagram illustrates five factors that influence the rate of a chemical reaction, centered around a molecular collision model. The model shows two molecules (one with two blue spheres and one with two red spheres) colliding. An arrow points to a state where they are partially bonded, and two arrows then point to two different products: one with one blue and one red sphere, and another with two red spheres and one blue sphere. The first collision is labeled 'Неэффективное соударение' (ineffective collision) and the second 'Эффективное соударение' (effective collision).

Температура

Природа вещества

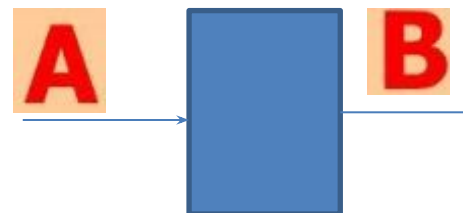
Площадь соприкосновения

Катализатор

Концентрация

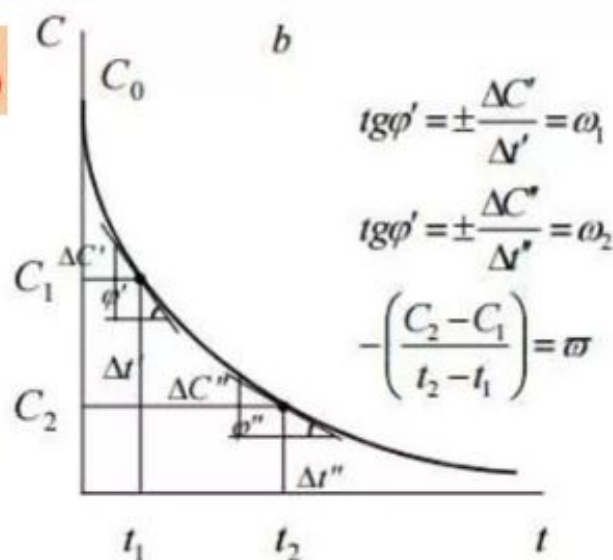
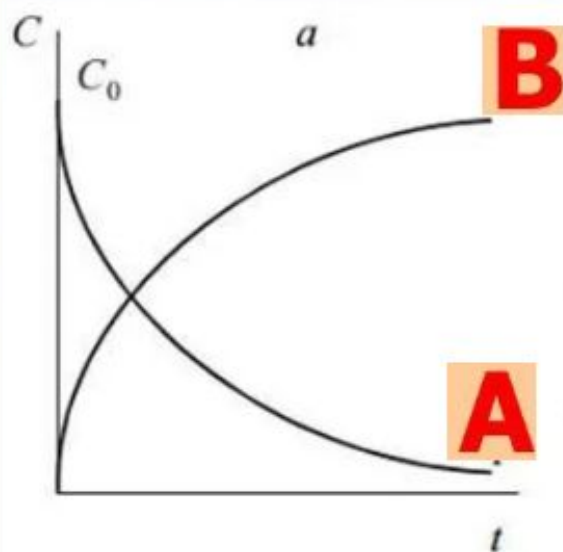
Соколова О.Е.

A = B



Графический способ определения скорости химической реакции

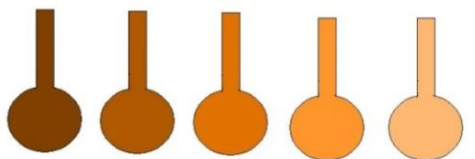
Кинетические кривые:



изменение концентрации одного из исходных веществ (1) и одного из продуктов (2) реакции во времени

нахождение скорости реакции ϖ и ω по изменению концентрации одного из исходных веществ во времени

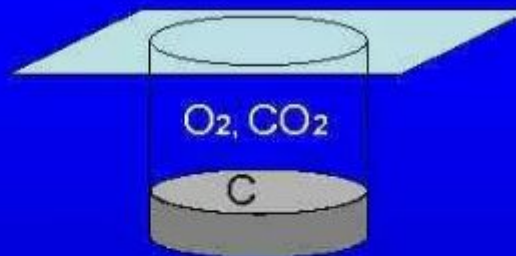
A



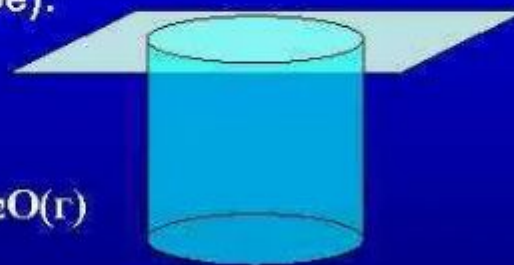
Реакции бывают:

- Гомогенные
- - гетерогенные

Гетерогенная химическая реакция протекает на граничной поверхности раздела фаз:



Гомогенная химическая реакция протекает в однофазной системе (в газе или в растворе):



На практике **СКОРОСТЬ** гомогенных реакций определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{dC_i}{d\tau} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$$

Скорость **гетерогенной** реакции

определяется числом молей веществ, вступивших в или образующихся в результате реакции в единицу времени на единице поверхности

$$v_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{d\tau} \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right]$$

и

Факторы, влияющие на скорость реакции:

14. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

Скорость реакции зависит от:

1) КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ



воздух (21% O₂) кислород (100% O₂)

2) ТЕМПЕРАТУРЫ



T₁ T₂

T₁ < T₂

3) ПРИСУТСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА



реагенты энергия активации продукты

реагенты энергия активации катализатор продукты

Закон действия масс (ЗДМ)

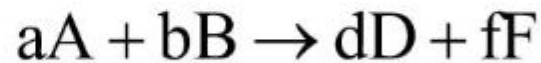


ГУЛЬДБЕРГ

Като Максимилиан
(2.08.1836-14.1.1902)

Основные научные
работы –
в области химической
кинетики и
термодинамики.

Скорость гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, численно равные их стехиометрическим коэффициентам.



$$v = k[A]^a[B]^b$$

k - константа скорости
химической реакции

Порядок реакции

- **Порядок реакции** – сумма показателей степеней концентраций всех реагентов, входящих в уравнение скорости реакции.

$$v = kC_A^a C_B^b$$

Реакции могут быть:

- **первого порядка** ($v = kc$);
- **второго порядка** ($v = kc^2$),
- **третьего порядка** ($v = kc^3$),
- а также нулевого и дробного порядка.

Дробный порядок характерен для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии.

Нулевой порядок наблюдается в таких гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода вещества больше скорости его расходования. В реакциях нулевого порядка скорость – постоянная величина ($v = k$)

Реакции первого порядка

- ▶ Рассмотрим зависимость от времени концентрации исходного вещества А для случая реакции первого порядка



- ▶ Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением.

$$V = k_1 C_A$$

- ▶ Учитывая определение скорости реакции

$$V = k_1 C_A = -\frac{dC}{dt}$$

Кинетические уравнения.
Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка



$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad \Rightarrow \quad \frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot dt \quad \Rightarrow \quad \int \frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot \int dt$$

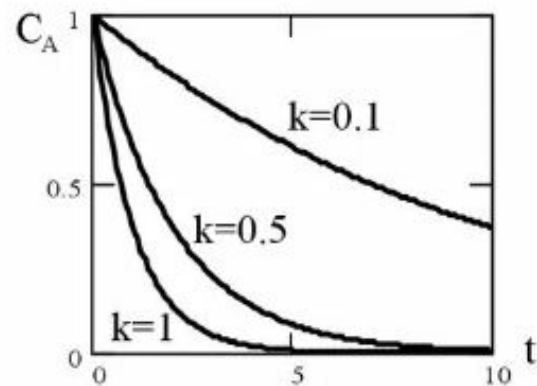
$$\Rightarrow \ln C_A = -k \cdot t + \text{const} \quad \text{при } t=0 \quad C_A = C_A^0$$

$$\Rightarrow \ln C_A = -k \cdot t + \ln C_A^0 \quad \Rightarrow \quad C_A = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

время полупревращения
(полураспада)

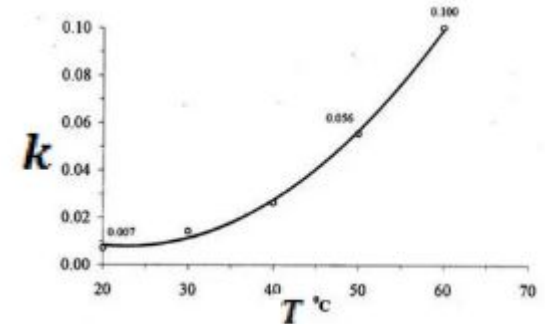
$$C_A(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{1}{2} \cdot C_A^0$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2$$



Уравнение Аррениуса.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}},$$



где: k – константа скорости реакции;

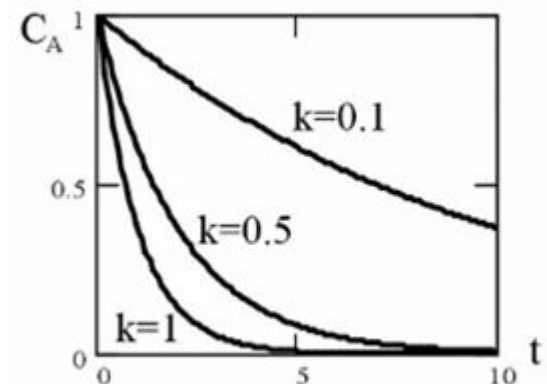
R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль.К);

T – абсолютная температура Кельвина(К);

$E_{акт}$ – энергия активации (Дж/моль)

A – предэкспоненциальный коэффициент, учитывающий вероятность и число столкновений;

e – основание натурального логарифма.



ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ АКТИВНЫХ СОУДАРЕНИЙ

Для эффективного
взаимодействия частицы
должны:

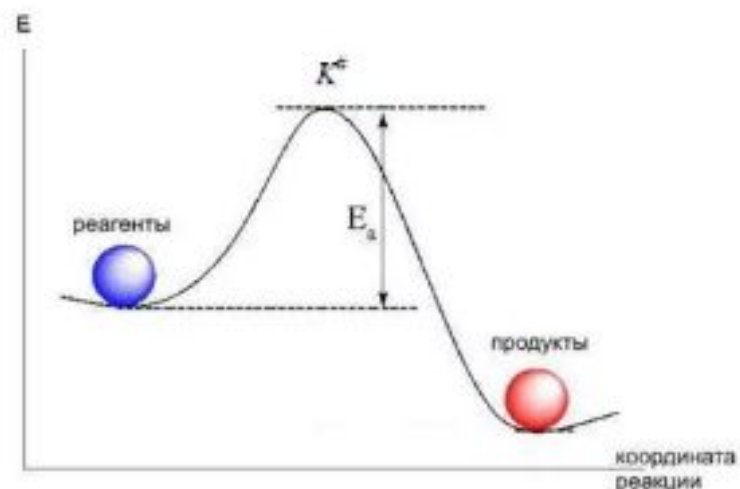
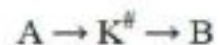
1. столкнуться;
2. иметь благоприятную
ориентацию;
3. обладать достаточной
энергией.



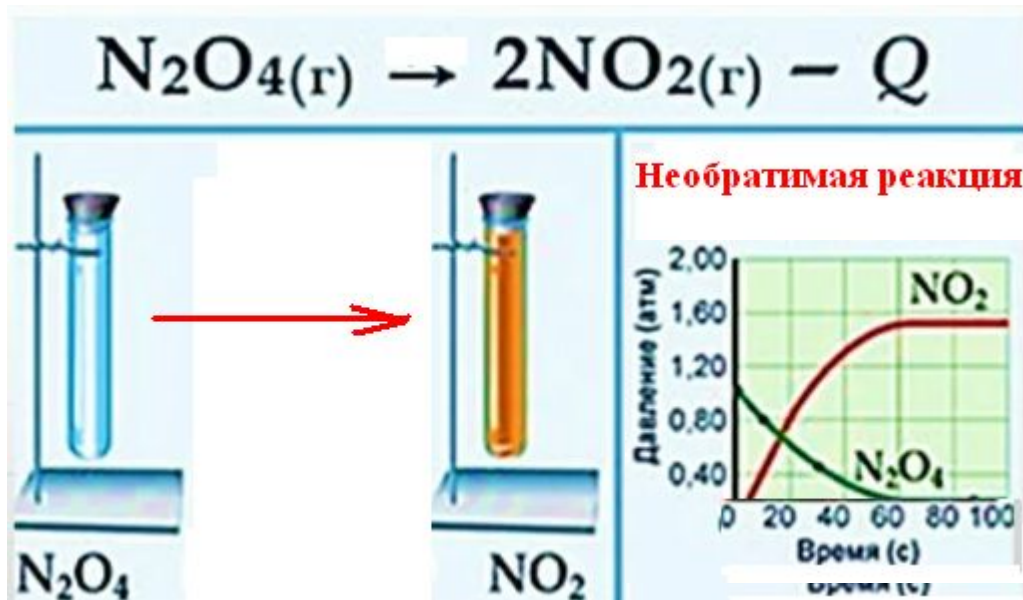
СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНИУС
(1859-1927)

6

- ▶ **Энергия активации** – энергетический барьер на пути реакции, избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реакция произошла
- ▶ Энергия активации определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием



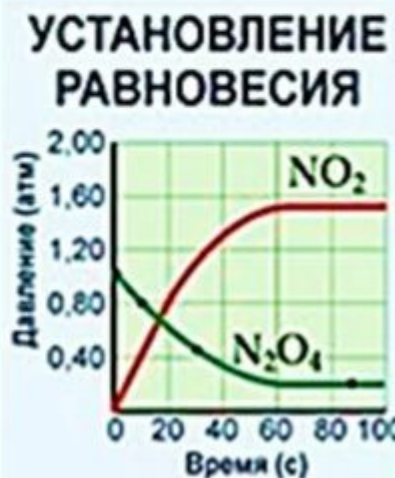
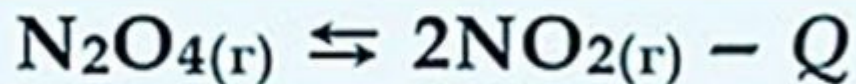
Идеальный случай – необратимая реакция





Химическое равновесие.

Состояние химического обратимого процесса, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется химическим равновесием.



Равновесная смесь – это смесь продуктов реакции и непрореагировавших исходных веществ

Равновесие. Константа равновесия.

Химическое равновесие – состояние химической системы, в котором обратимо протекает одна или несколько химических реакций, причем скорости в каждой паре прямая-обратная реакция равны между собой.



Константа равновесия – величина, определяющая сравнительную глубину протекания прямой и обратной реакций.

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Константа химического равновесия – отношение произведения концентраций, находящихся в состоянии равновесия продуктов химической реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к соответствующему произведению равновесных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Константа равновесия – мера глубины прохождения реакции

Значение константы равновесия позволяет судить о полноте прохождения реакции: чем больше значение K , тем больше концентрации продуктов реакции, тем с большей полнотой проходит прямая реакция.

$$K < 1$$



Равновесие смещено в сторону обратной реакции

$$K \rightarrow 0$$



Отсутствие взаимодействия

$$K > 1$$



Равновесие смещено в сторону прямой реакции

Константа равновесия зависит от природы веществ, образующих систему и от температуры, но не зависит от концентрации веществ

Способы выражения константы равновесия

если все участники реакции –

газы

через
давление

$$K_p = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}$$

через молярные
концентрации С
[моль/л]

$$K_C = \frac{[C_C]^c \cdot [C_D]^d}{[C_A]^a \cdot [C_B]^b}$$

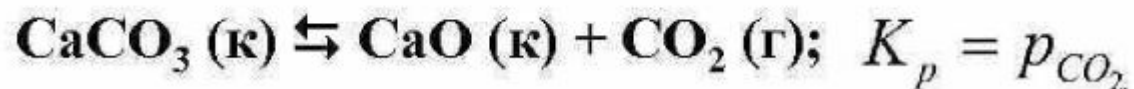
через молярные доли
X

$$K_X = \frac{[X_C]^c \cdot [X_D]^d}{[X_A]^a \cdot [X_B]^b}$$

Для гомогенных реакций:
 $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$

$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

В гетерогенных реакциях концентрации твердых фаз в уравнение константы равновесия не входят:



Для гетерогенных реакций:
 $\text{ZnO}(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{Zn}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}$$



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Связь констант химического равновесия:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_x P^{\Delta\nu}$$

где $\Delta\nu = (c+d) - (a+b)$ – разность стехиометрических коэффициентов или изменение числа молей в результате реакции. Если же реакция идет без изменения числа молекул ($\Delta n=0$), то

$$K_p = K_c$$

константа равновесия

зависит от:

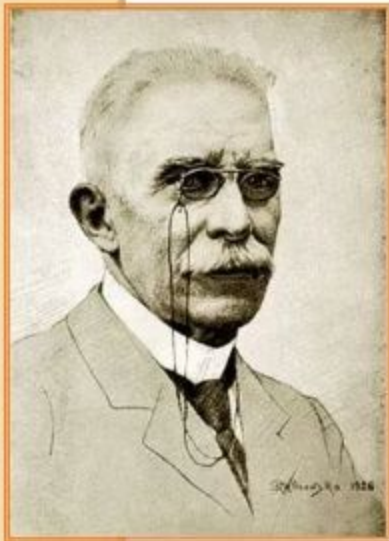
- природы реагентов
- температуры

не зависит от:

- давления (при невысоких p)
- концентраций реагентов и продуктов реакции
- наличия примесей

Смещение химического равновесия

Смещение равновесия в нужном направлении достигается изменением условий реакции.

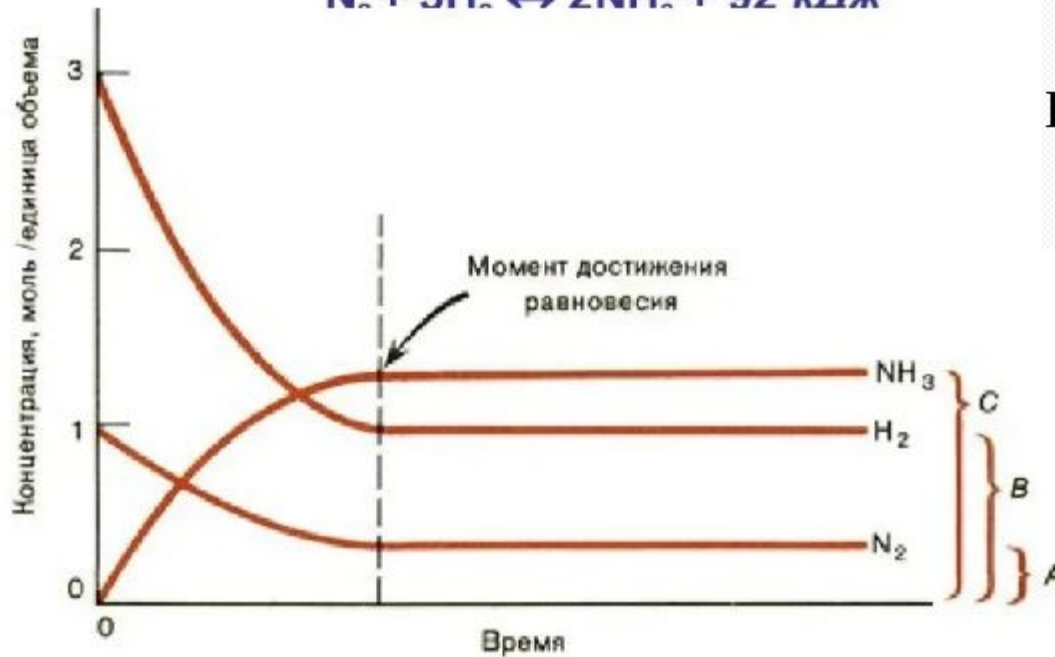


- Принцип Ле Шателье (1884г.):
если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в ту сторону, которая ослабляет данное воздействие.

Смещение химического равновесия (Х.Р.)

ПАРАМЕТР	СМЕЩЕНИЕ	СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ
t	↑ увеличение	Х.Р. Смещается в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$)
	↓ уменьшение	Х.Р. Смещается в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$)
P	↑ увеличение	Х.Р. Смещается в сторону меньшего объема газов
	↓ уменьшение	Х.Р. Смещается в сторону большего объема газов
C	↑ увеличение	Х.Р. Смещается в сторону реакции, использующей вводимое вещество
	↓ уменьшение	Х.Р. Смещается в сторону реакции, протекающей с образованием этого вещества

Изменение концентраций реагентов и продуктов в реакции синтеза аммиака по мере достижения равновесия.



$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

1. Концентрация



Реагирующие вещества

Продукты реакции



При увеличении концентрации реагирующих веществ, равновесие смещается в сторону продуктов реакции, преобладает прямая реакция.

При увеличении концентрации продуктов реакции, равновесие смещается в сторону реагирующих веществ реакции, преобладает обратная реакция.

Катализаторы не влияют на смещение химического равновесия!

2. Температура

✦ эндотермическая реакция (- Q)

✦ экзотермическая реакция (+ Q)

↑ $t^{\circ}\text{C} = + Q$

↓ $t^{\circ}\text{C} = - Q$



↑ $t^{\circ}\text{C}$ равновесие сместится влево
↓ $t^{\circ}\text{C}$ равновесие сместится вправо

✦ При увеличении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. При уменьшении температуры – в сторону экзотермической реакции.

3. Давление

Давление применяется только для газов!

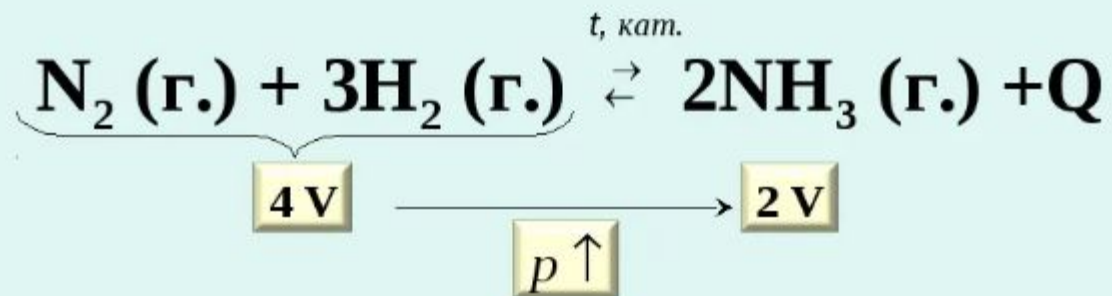


$\uparrow P$ равновесие сместится **вправо**

$\downarrow P$ равновесие сместится **влево**

Разбавление реакционной смеси инертным компонентом аналогично влиянию уменьшения давления в системе.

Условия смещения химического равновесия в сторону прямой реакции



1. Понижение температуры
2. Повышение давления
3. Увеличение концентрации N_2 и H_2
4. Отведение из системы NH_3