Скорость химической реакции

Термин «скорость» в физике

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

м/с

Отношение пути ко времени (равномерное движение)

Термин «скорость» в химии

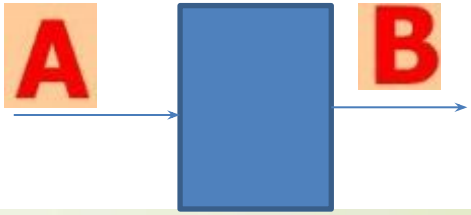
$$v = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

моль/л·с

Изменение концентрации ΔC исходного вещества или продукта реакции за единицу времени

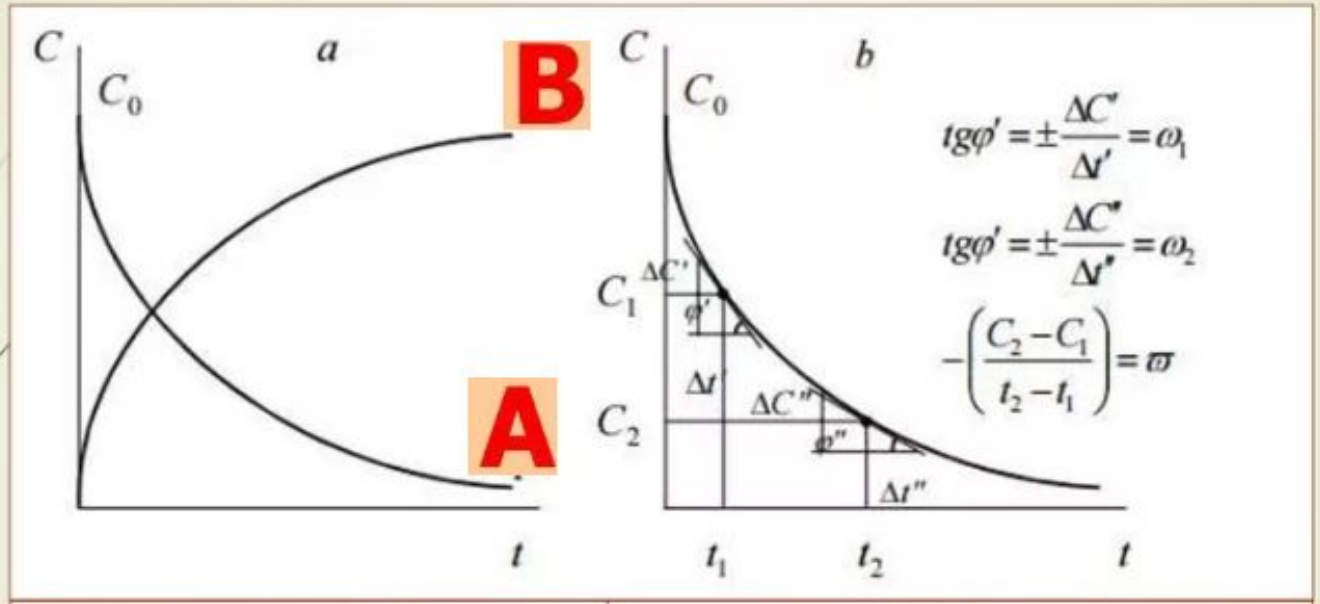
Факторы, влияющие на скорость реакции:

A = B

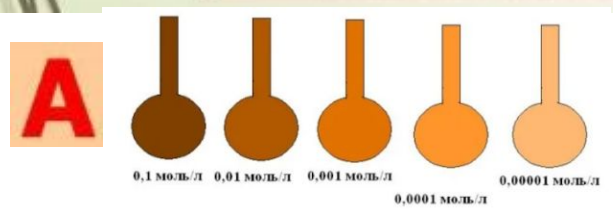


Графический способ определения скорости химической реакции

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



Реакции бывают:

- Гомогенные
- - гетерогенные

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

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

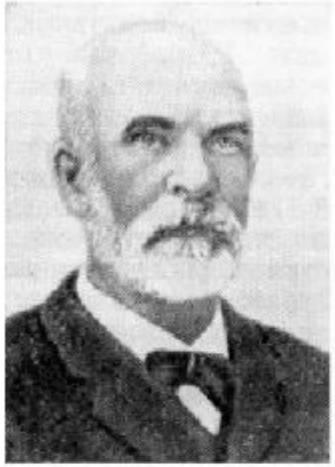
Скорость **гетерогенной** реакции определяется числом молей веществ, вступивших в или образующихся в результате реакции в единицу времени на единице поверхности

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

и

Факторы, влияющие на скорость реакции:

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.

$$aA + bB \rightarrow dD + fF$$

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

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
- A —> B.
- 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 <u>первого порядка</u>

$$A \rightarrow B + D$$

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

$$\Rightarrow \ln C_A = -k \cdot t + \text{const}$$

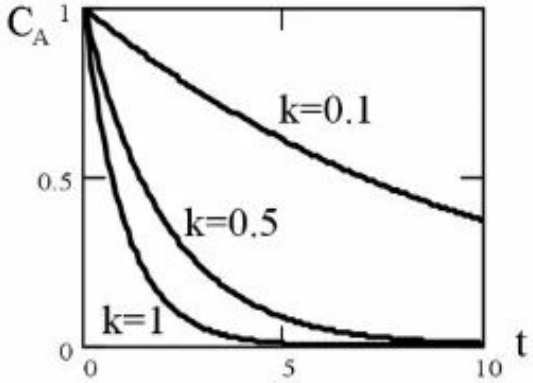
при $t = 0 \quad C_A = C_A^0$

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

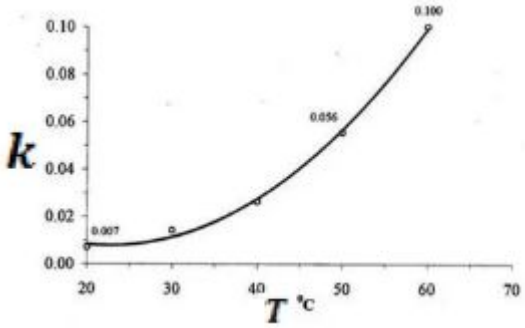
время полупревращения (полураспада)

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

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



Уравнение Аррениуса.



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

где: **k – константа скорости реакции;**

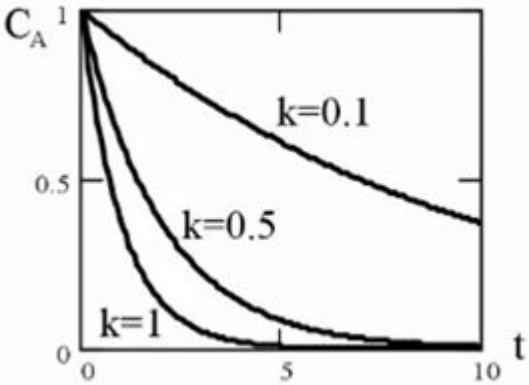
R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль.К);

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:

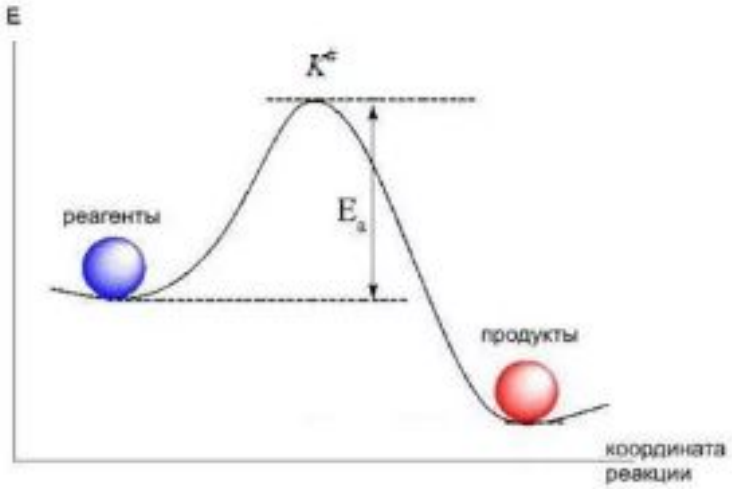
1. столкнуться;
2. иметь благоприятную ориентацию;
3. обладать достаточной энергией.

СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНИУС
(1859-1927)

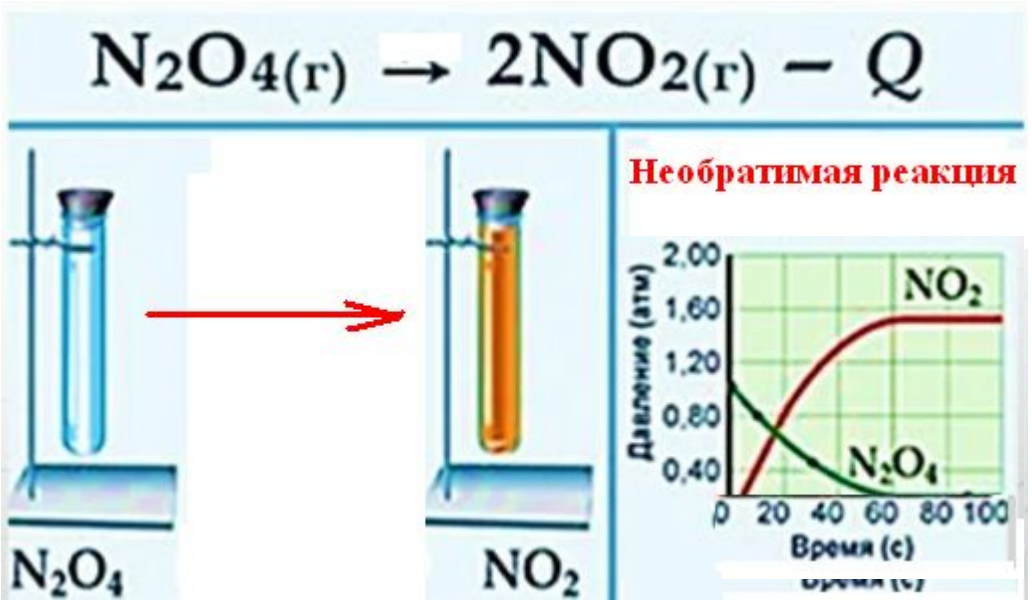
6

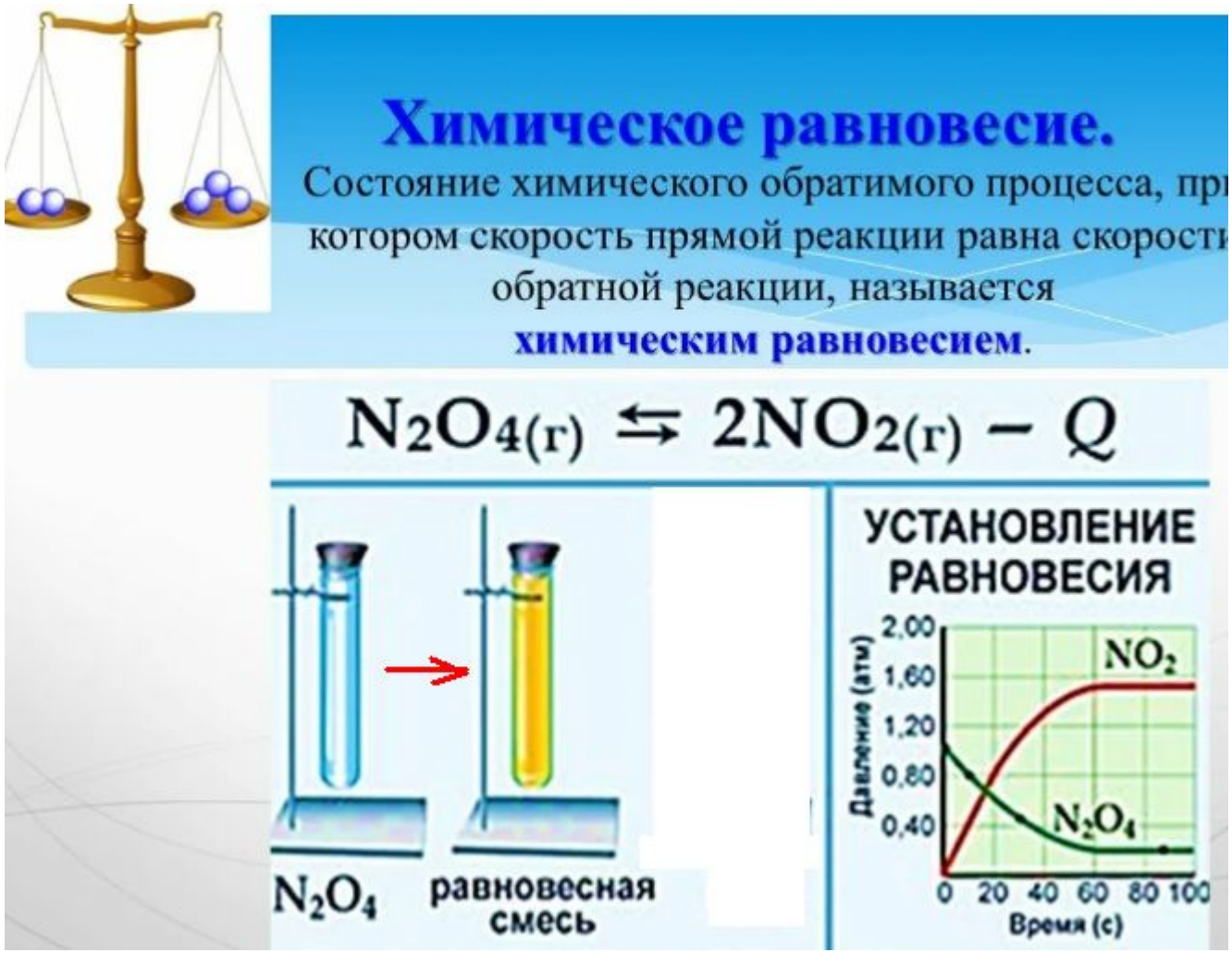
- ***Энергия активации*** – энергетический барьер на пути реакции, избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реакция произошла
- Энергия активации определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием

$$A \rightarrow K^{\#} \rightarrow B$$



Идеальный случай – необратимая реакция





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.

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

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

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

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

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.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

Константа равновесия – мера глубины прохождения реакции

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

$K < 1$	$K \to 0$	$K > 1$
Равновесие смещено в сторону обратной реакции	Отсутствие взаимодействия	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

<u>если все участники реакции – газы</u>

через давление

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

через молярные концентрации *C* [моль/л]

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

через мольные доли *X*

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

Для гомогенных реакций:

$2SO_2(г) + O_2(г) = 2SO_3(г)$

$$K_P = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}$$

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

$$\mathbf{CaCO_3\ (к) \leftrightarrows CaO\ (к) + CO_2\ (г);}\quad K_p = p_{CO_2}$$

Для гетерогенных реакций:
$ZnO(тв)+H_2(г)=Zn(тв)+H_2O(г)$

$$K_P = \frac{[H_2O]}{[H_2]}$$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

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 (Δn=0), то

Кр = Кс

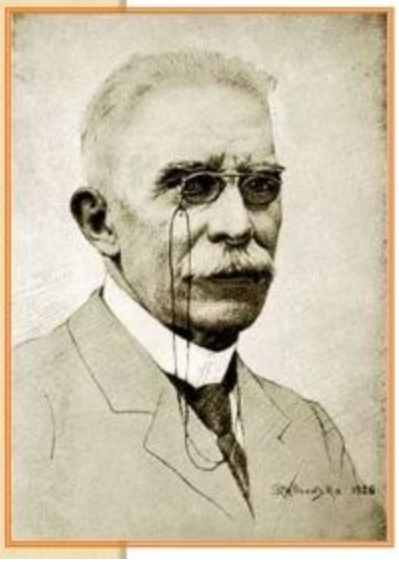
константа равновесия

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.



- **<u>Принцип Ле Шателье (1884г.):</u>**

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.

$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 92$ *кДж*

$$K_P = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} \cdot P^3_{H_2}}$$

1. Концентрация

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

Реагирующие вещества — Продукты реакции

↑ $C_{Р.В.}$ равновесие сместится вправо

↑ $C_{П.Р.}$ равновесие сместится влево

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)

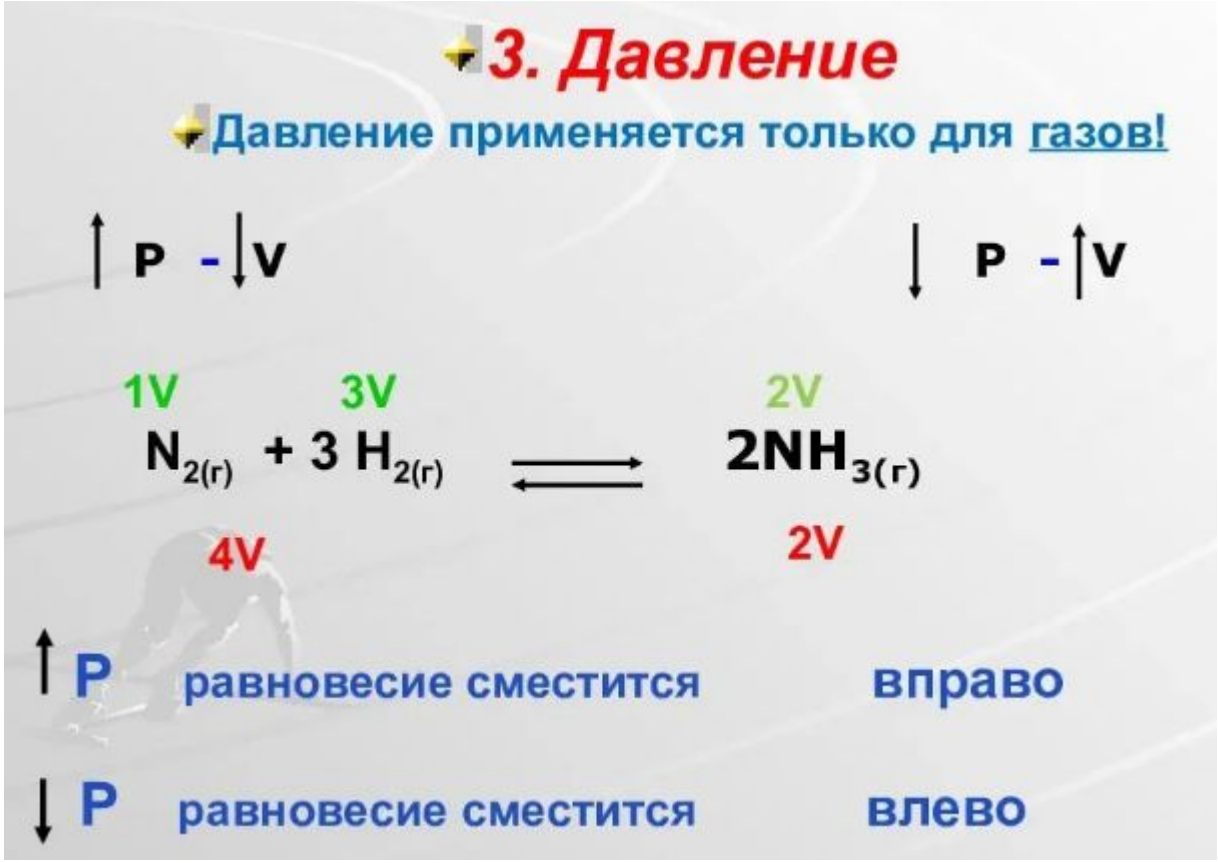
↑ $t^0c = + Q$ ↓ $t^0c = - Q$

$$N_2 + 3\,H_2 \underset{-Q}{\overset{+Q}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_3 + Q$$

↑ t^0c равновесие сместится влево

↓ t^0c равновесие сместится вправо

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



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

Условия смещения химического равновесия в сторону прямой реакции

$$\underbrace{N_2\,(г.) + 3H_2\,(г.)}_{4\,V} \overset{t,\ кат.}{\rightleftarrows} \underset{2\,V}{2NH_3\,(г.)} + Q$$

$$4\,V \xrightarrow[p\uparrow]{} 2\,V$$

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