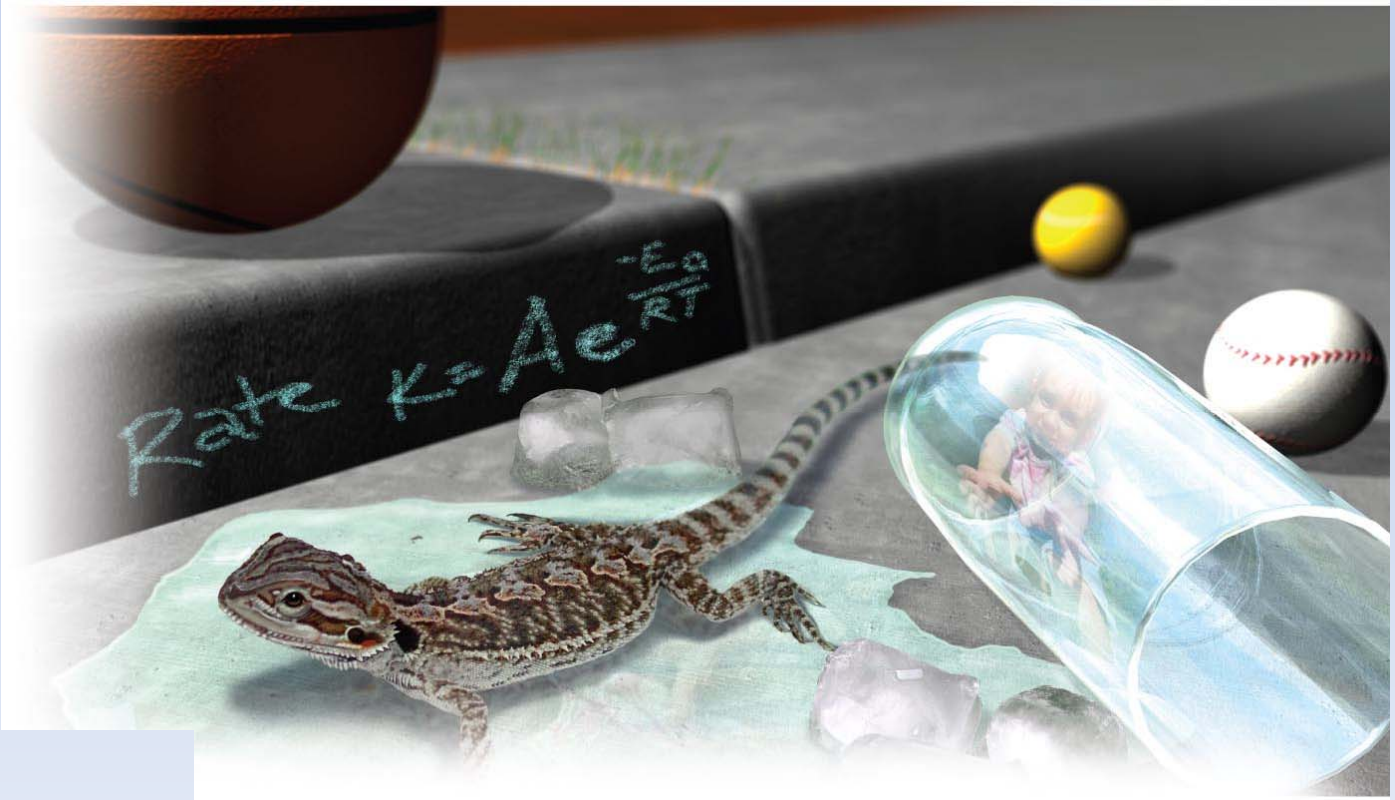
Лекція № Дата

ХІМІЧНА КІНЕТИКА. ХІМІЧНА РІВНОВАГА



- Предмет вивчення хімічної кінетики це:

➢ Швидкість хімічних реакцій;

➢ Фактори, які впливають на швидкість хімічних реакцій;

➢ Шляхи та закономірності перебігу процесів во часі.

Навіщо вивчають хімічну кінетику?

$3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_{4(к)}$, $\Delta H = -1117$ кДж/моль

На щастя, за звичайних умов ця реакція відбувається дуже повільно…

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

Швидкість цієї реакції треба прискорювати.

$2KNO_3 + S + 3C \rightarrow K_2S + 3CO_2 + N_2$

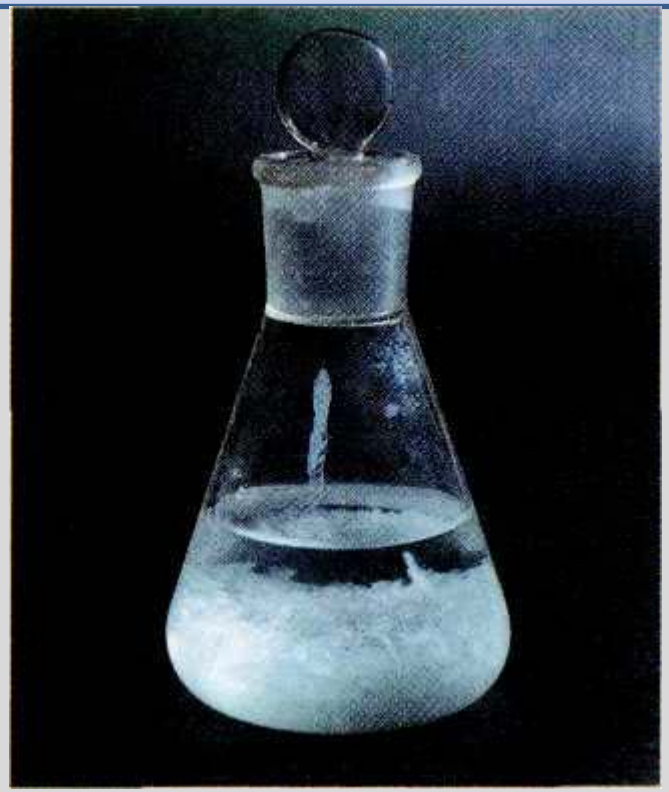
Кінетику цієї та подібних реакцій досліджують особливо ретельно!

Визначення:

- Система – речовина або сукупність речовин ізольованих від оточуючого середовища.

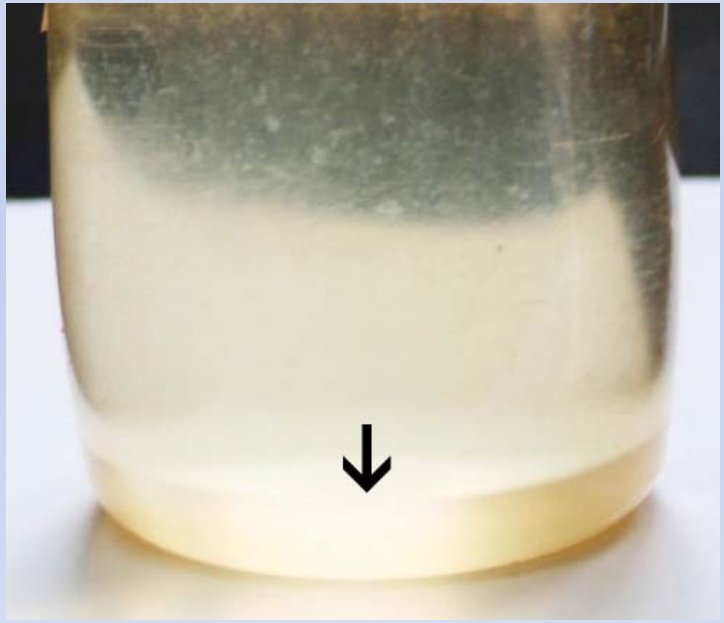
Колба
с реакційною сумішшю
-приклад системи

- Фаза – частина системи, яка має однаковий агрегатний стан та фізико-хімічні властивості, відокремлена видимою границею розділу.



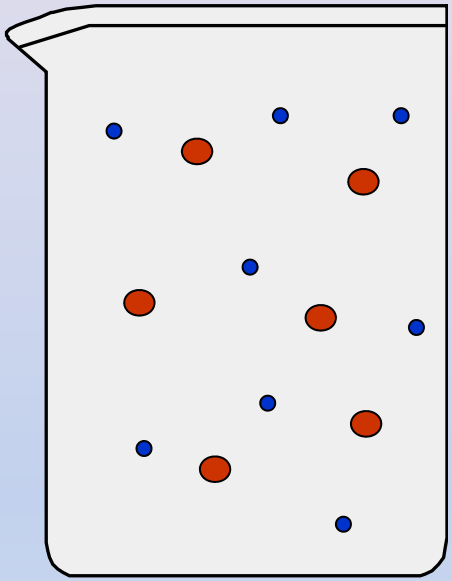
Двухфазна система - рідина/кристаллы

- Разрізняють гомогенні і гетерогенні системи. Гомогенні системи знаходяться в одній фазі (г-г, р-р), а гетерогенні в різних (г-р, р-тв).



- Механізм реакції – сукупність елементарних стадій з яких складається хімічна реакція.

Гомогенні і гетерогенні реакції



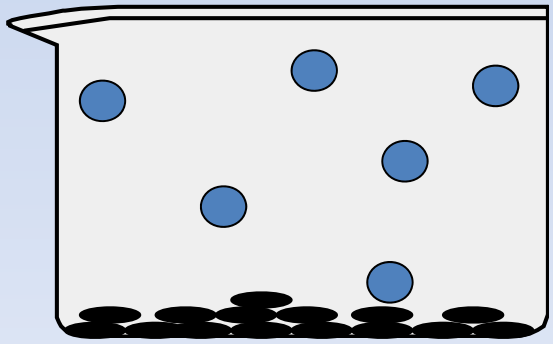
Гомогенні реакції відбуваються в об'ємі фази:

$$2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$$

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$ *(в розчині)*

Гетерогенні реакції відбуваються на границі розділу фаз:

$$Fe_2O_{3(к)} + 3CO_{(г)} = Fe_{(к)} + 3CO_{2(г)}$$



Швидкість хімічної реакції, (V) –

швидкістю хімічної реакції називають число елементарних актів реакції, які відбуваються за одиницю часу

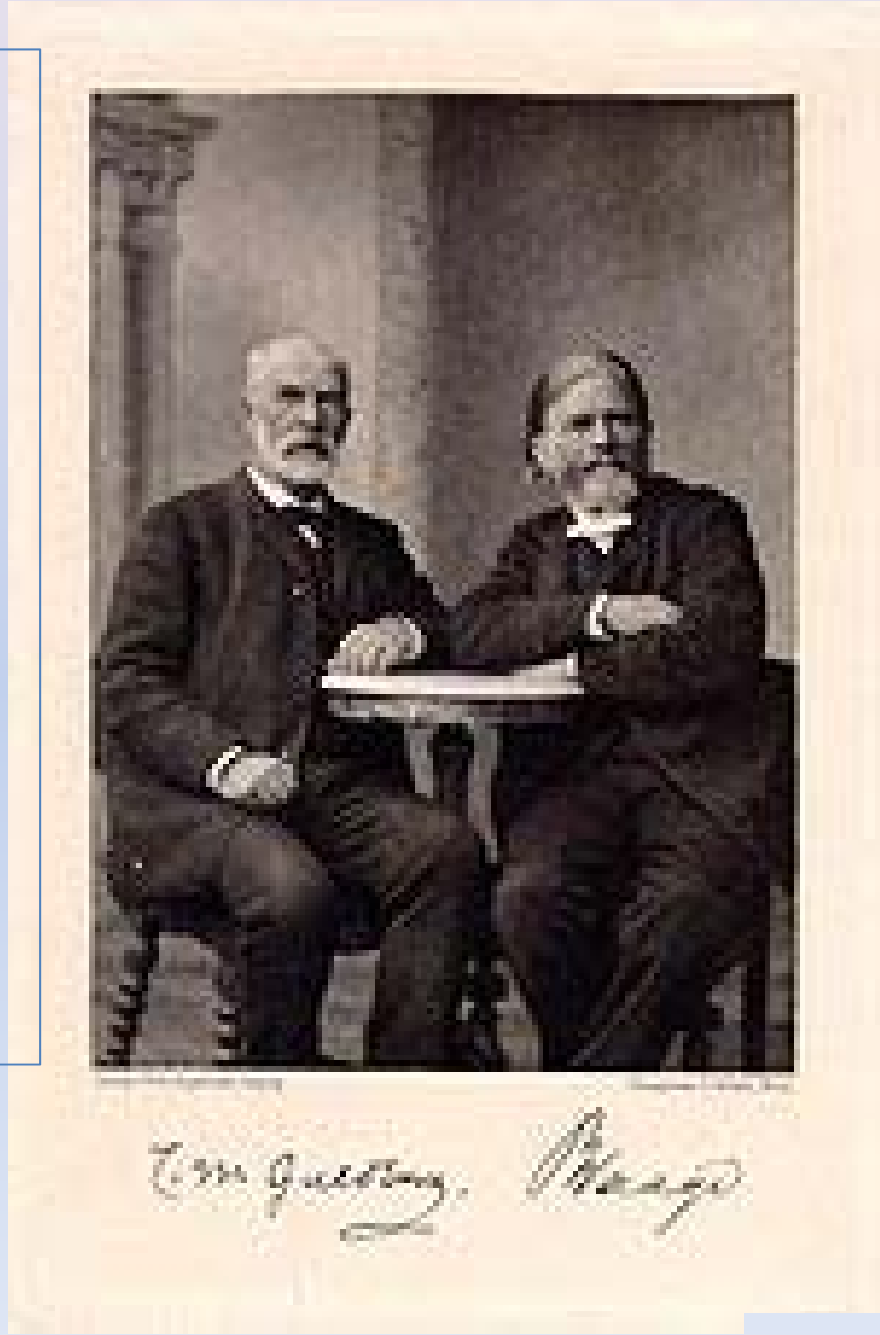
- в одиниці об’єма (у випадку гомогенної реакції) або
- на одиниці поверхні (у випадку гетерогенної реакції)

Фактори, які впливають на швидкість хімічної реакції

- природа реагуючих речовин
- концентрація реагуючих речовин
- температура
- площа поверхні стикання
- тиск
- каталізатор, інгібітор

Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції

У 1865 році Н.Н. Бекетовим
і в 1867 році
К.М. Гульдбергом і Л.Вааге
був сформульований
Закон діючих мас:
швидкість хімічної реакції при постійній температурі прямо пропорційна добутку концентрацій реагентів, у степені стехіометричних коефіцієнтів.



C

Закон діючих мас

$$aA + bB = cC + dD$$

$$v = k\,(C_A)^a\,(C_B)^b$$

де C_A і C_B – концентрації речовин А і В, моль/л;

$$2NO_{(г)} + O_{2\,(г)} = 2NO_{2\,(г)}$$

$$v = k\,(C_{NO})^2 \cdot C_{O2}$$

$$CuO_{(к)} + H_{2(г)} = Cu_{(к)} + H_2O_{(г)}$$

$$v = k \cdot C_{H_2}$$

- **k – константа швидкості реакції** (коефіцієнт пропорційності***)***,

для кожної реакції при постійній температурі є постійною величиною і **чисельно дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин або їх добуток дорівнює одиниці**.

$$aA + bB = cC + dD$$

$$v = k\,(C_A)^a\,(C_B)^b$$

k = v, коли $C_A = C_B = 1$ *моль/л, або*

$$C_A \cdot C_B = 1 \text{ моль/л}$$

Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин і температури. Чим більша константа швидкості, тим більша швидкість перебігу реакції.

Фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції:

константа швидкості реакції

дорівнює швидкості реакції коли концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиниці.

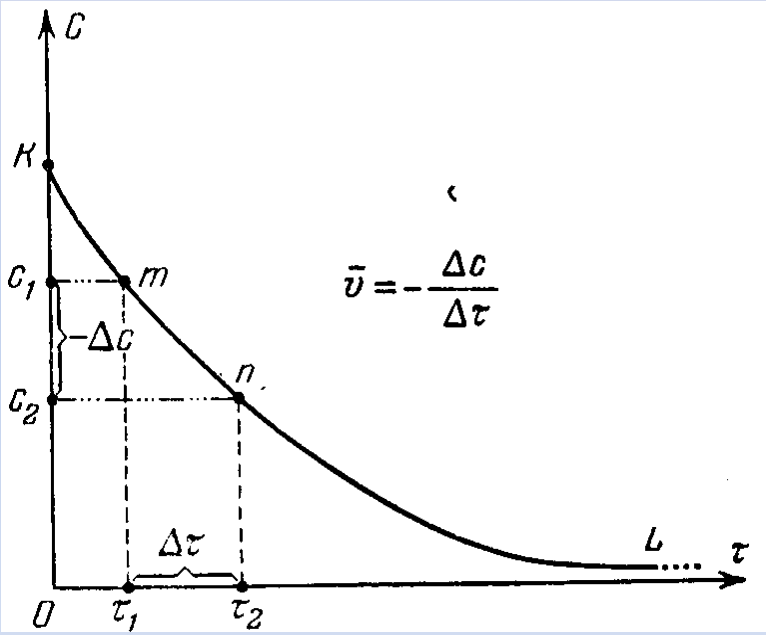
Швидкість реакції характеризують зміною концентрації будь-якої речовини, яка приймає участь в реакції, за одиницю часу.

При чому концентрацію (С) позначають числом молей речовини в одному літрі, а час (τ) – в секундах.

Слід враховувати, що концентрації реагентів в результаті реакції зменшуються, а продуктів – збільшуються.

Середня швидкість

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$



Миттєва швидкість

$$\vec{V} = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

Швидкість реакції завжди має позитивне значення.

Завдання 1. Напишіть вираз швидкості хімічної реакції

$$CaO_{(т)} + CO_{2(г)} = CaCO_{3(т)}$$

$$v = k\, C_{CO_2}$$

$$N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} = 2NH_{3\,(г)}$$

$$v = k\, C_{N_2} C^3_{H_2}$$

Вплив температури на швидкість реакції

T

Правило Вант-Гоффа

$$\upsilon_{t_2} = \upsilon_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$\gamma = 2 \div 4$$

із підвищенням температури на кожні 10 °С швидкість гомогенної реакції збільшується у 2–4 рази

Завдання 2. Визначте, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при збільшенні температури на 40°С, якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3.

$$\upsilon_{t_2} = \upsilon_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$\gamma = 3; \quad t_2 - t_1 = 40\ °C$$

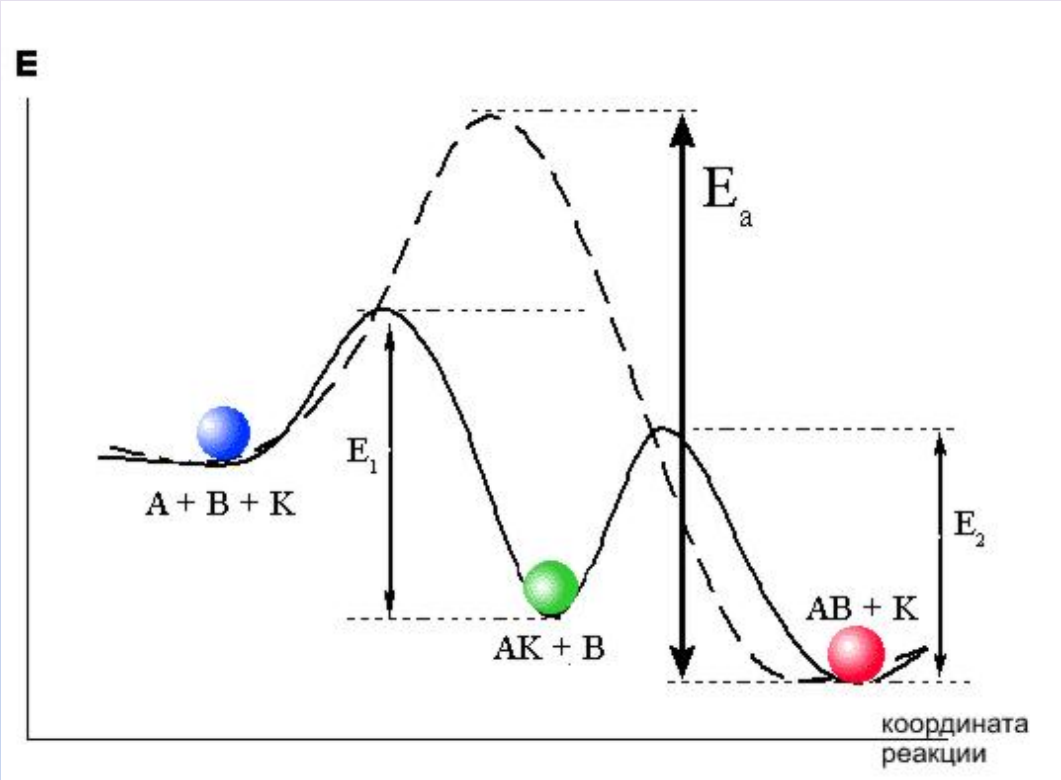
$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = 3^{\frac{40}{10}} = 81$$

Вплив
наявності каталізатора
на швидкість реакції

Каталізатори – це речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції, багаторазово вступають у проміжну хімічну взаємодію, але самі внаслідок реакції залишаються незмінними.

Каталізатори, які прискорюють хід хімічного процесу, називають ***каталізаторами або промоуторами*** (каталіз позитивний).

Каталізатори, які уповільнюють хід хімічного процесу, називають ***інгібіторами*** (каталіз негативний).



Кат

Каталізатор змінює енергію активації

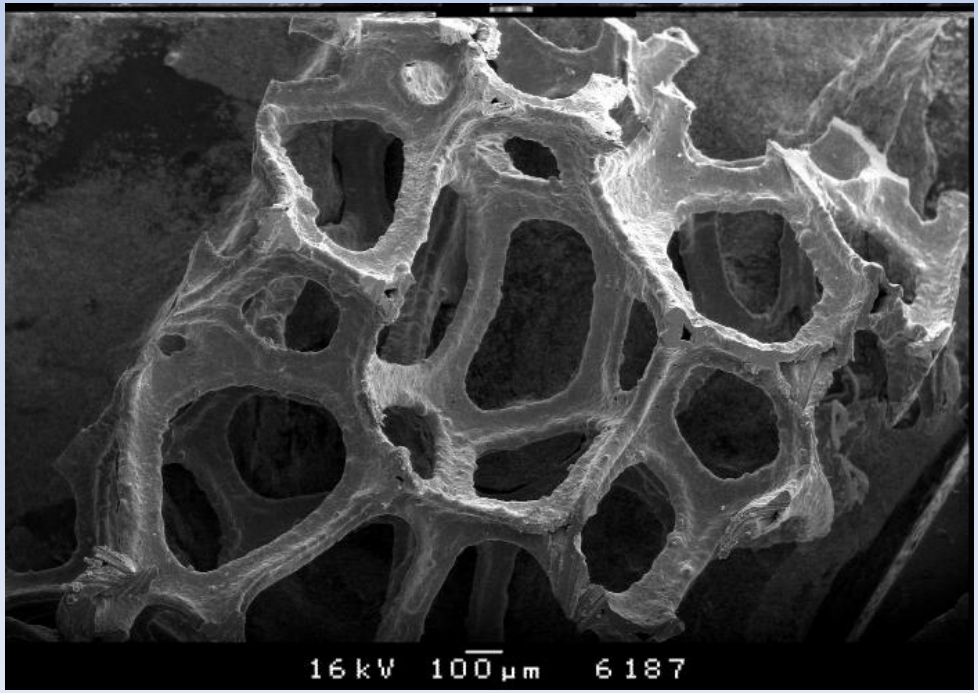
Реакція	$E_{акт}$	$E^*_{акт}$, кДж/моль
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	300	105

Каталізатор — Ni, нанесений на Al_2O_3

Швидкість реакції збільшується в e^{41} раз

Каталізатор нейтралізації вихлопних газів автомобіля

Керамічний моноліт, пронизаний безліччу каналів, покритий шаром Al_2O_3, на який нанесені



Rh

Pd

Pt

Каталіз може бути ***гомогенним*** і ***гетерогенним***. У першому випадку реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі (газ, розчин):

$$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \xrightarrow{NO} 2SO_{3(г)}$$

у другому випадку– в різних (тверда речовина в розчині або газі):

$$4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} \xrightarrow{Pt} 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$$

Біологічні каталізатори називають ***ферментами***.

- Ферменти це речовини білкової природи.
- Основні особливості ферментів це вийнятково висока каталітична активність і хімічна специфічність.
- Цілий ряд лікарських препаратів, таких как пепсин, лидаза, цитохром, пеніциліназа, фестал, мезим це ферменти.

Вплив поверхні стикання на швидкість реакції

- Чим більша поверхня стикання, тим швидше перебігають гетерогенні реакції.
- Поверхня твердих речовин може бути збільшена шляхом їх подрібнення, а для розчинних речовин – шляхом їх розчинення.
- Реакції в розчинах між іонами відбуваються практично миттєво.

Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають **оборотні** і **необоротні**.

Необоротні реакції відбуваються тільки в одному напрямку → і перебігають практично до кінця.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

<u>Реакції необоротні якщо:</u>

- ↓ випадає осад
- ↑ виділяється газ
- Утворюється слабкий електроліт
- Виділяється велика кількість енергії

Оборотні реакції одночасно відбуваються в двох взаємно протилежних напрямках і не досягають кінця. Відношення констант швидкості прямої і зворотної реакцій також є ***<u>константою рівноваги</u>*** <u>(K)</u> данної реакції

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

$$V_{пр} = k_{пр}\,[H_2] \cdot [I_2]$$

$$V_{зв} = k_{зв}\,[HI]^2$$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

$$V_{пр} = k_{пр}\,[CO] \cdot [H_2O]$$

$$V_{зв} = k_{зв}\,[CO_2] \cdot [H_2]$$

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Для гетерогенних реакцій у виразі константи рівноваги, аналогічно виразу закона дії мас, входять концентрації лише тих речовин, які знаходяться в газовій або рідкій фазах:

$$CO_{2(г)} + C_{(тв)} \rightleftarrows 2CO_{(г)}$$

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Величина константи рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і температури ***не залежить від концентрації***.

Закон дії мас

для *оборотних* хімічних реакцій :

константа хімічної рівноваги прямо пропорційна добутку концентрацій продуктів реакції і обернено пропорційна добутку концентрацій реагентів у степенях стехіометричних коефіцієнтів.

Концентрації записують в *квадратних дужках* і підносять у степінь, яка дорівнює їх стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

Завдання 3.

При синтезі амоніака $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ рівновага встановилась при наступних концентраціях реагентів (моль/л): $[N_2] = 2,5$; $[H_2] = 1,8$; $[NH_3] = 3,6$. Обчисліть константу рівноваги реакції і початкові концентрації азота і водня.

$$N_{2(г)} + 3\,H_{2(г)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(г)}$$

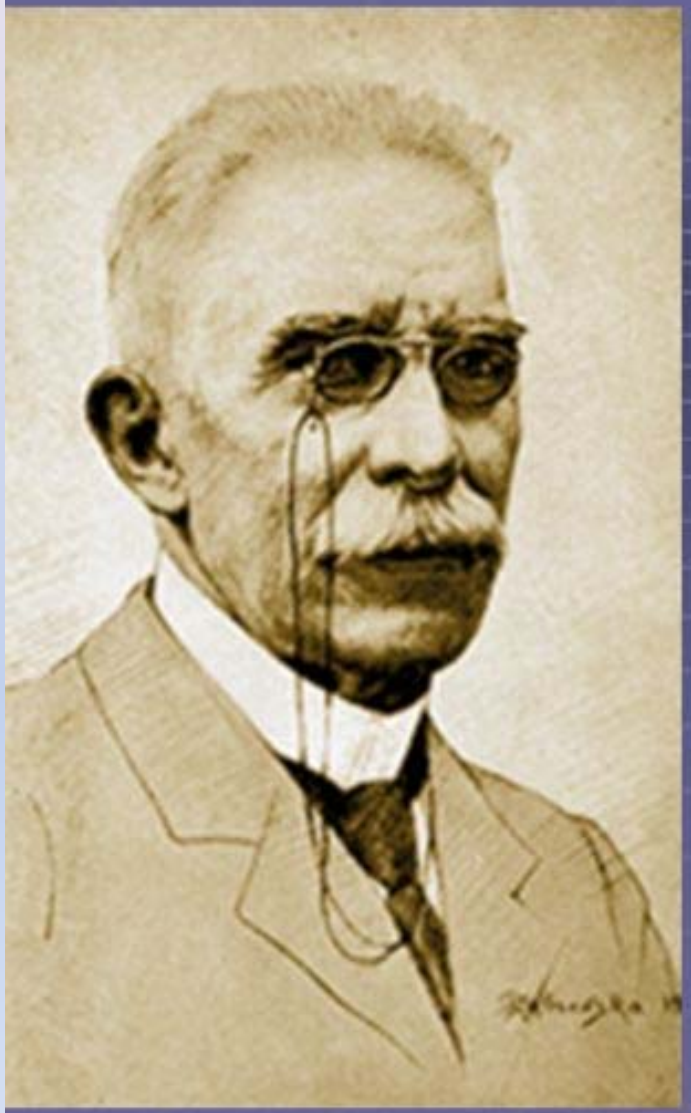
$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$K = \frac{3.6^2}{2.5 \times 1.8^3} = 0.8888$$

Зміщення хімічної рівноваги

Хімічна рівновага встановлюється при певному значенні трьох параметрів:

- концентрації реагентів;
- температури;
- тиску (для газів).



Анри Луи Ле Шателье

1850-1936 гг.

Французский физико-химик. В 1884 г. сформулировал принцип смещения равновесия, названный его именем. Сконструировал микроскоп для изучения металлов и другие приборы для изучения газов, металлов и сплавов. Член Парижской академии наук, почетный член Петербургской академии наук (с 1913 г.) и Академии наук СССР (с 1926 г

MyShared

Якщо на систему, яка знаходиться в стані рівноваги, подіяти ззовні зміною одного з чинників (зміна температури, концентрації, тиску), то рівновага зміститься в напрямку тієї реакції, яка зменшує цю дію

Вплив **концентрації** на рівновагу

↑ концентрації реагентів	→
↓ концентрації реагентів	←
↑ концентрації продуктів реакції	←
↓ концентрації продуктів реакції	→

Завдання 4. Виберіть умови, при яких рівновага реакції $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(р)}$ зміщується в бік продуктів реакції.

1. Збільшення концентрації HCl (або O_2). √
2. Зменшення концентрації HCl (або O_2).

3. Збільшення концентрації Cl_2 (або H_2O).

4. Зменшення концентрації Cl_2(або H_2O). √

5.Збільшення тиску.

6.Зменшення тиску. √

Завдання 5. Укажіть, в який бік зміститься рівновага реакції $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ при

а) збільшення концентрації водню;	$\longrightarrow$
б) зменшення концентрації азоту;	$\longleftarrow$
в) збільшення концентрації амоніаку;	$\longleftarrow$
г) зменшення концентрації амоніаку.	$\longrightarrow$

Вплив **тиску** на рівновагу реакції між газоподібними речовинами.

При збільшенні тиску рівновага зміщується в бік процеса, який відбувається із зменшенням об’єму, а при зменшенні тиску – в бік процеса, який пербігає із збільшенням об’єму.

$$N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} \rightleftarrows 2NH_{3\,(г)}$$

4 моля реагентів **2 моля продуктів**

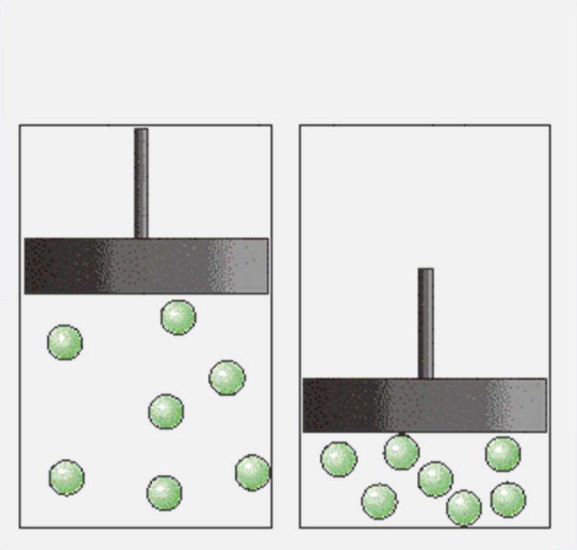
збільшення P?

Рівновага зміститься вправо

***Завдання* 6.** Визначте, як зміниться швидкість
1) прямої реакції, 2) зворотньої реакції

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

якщо загальний тиск в системі збільшити у 2 рази.



$$V_{пр} = k_{пр}\, C(N_2)\, C^3(H_2)$$

Р збільшили у 2 рази

$$V'_{пр} = k_{пр}\, 2C(N_2)\, (2C(H_2))^3 = 16\, k_{пр} C(N_2) C^3(H_2)$$

$$V'_{пр} = 16\, V_{пр}$$

Вплив **температури** на рівновагу

- При підвищенні температури збільшується швидкість **ендо**термічної реакції ($Q < 0$; $\Delta H > 0$).
- При зниженні температури збільшується швидкість **екзо**термічної реакції ($Q > 0$; $\Delta H < 0$).

$H_2 + I_2 = 2HI + 17$ кДж
($Q = 17$ кДж – тепловий ефект реакції)
$H_2 + I_2 = 2HI$; $\Delta H = -17$ кДж
(ΔH – ентальпія, тепловміст системи).

Тепловой эффект

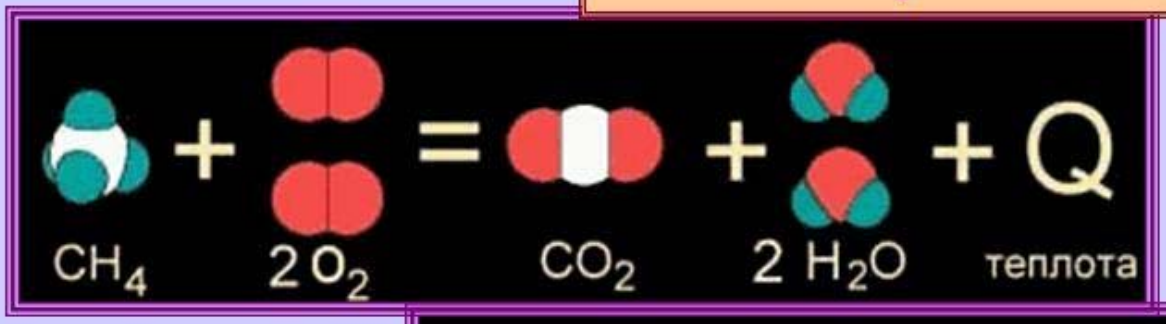
Тепловой эффект Q *или* ΔH

(энтальпия)

- количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической р

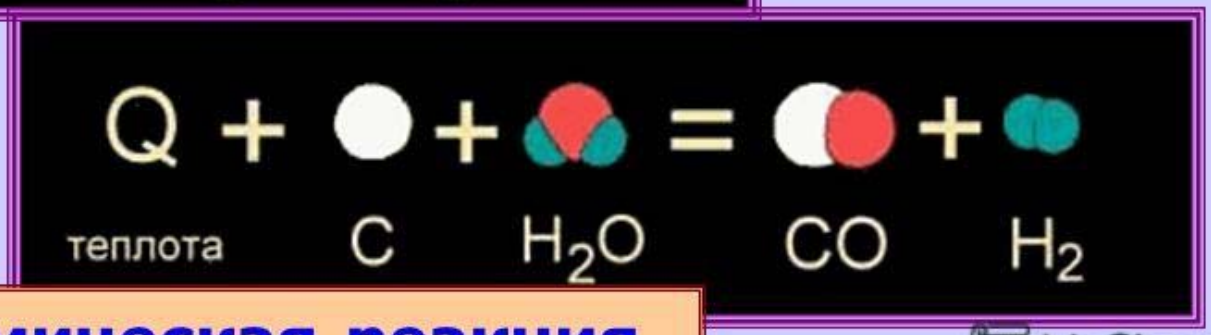
$$Q = -\Delta H$$

Экзотермическая реакция



$\Delta H<0$

$\Delta H>0$



Эндотермическая реакция

MyShared

Сміщення рівноваги при зміні температури

t ↑ в бік ендотермічної реакції

t ↓ в бік екзотермічної реакції

Спасибо за внимание!