

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Тема: Хімічна кінетика.

Викладач: Волобуєв Максим Миколайович
vmn2007@ukr.net

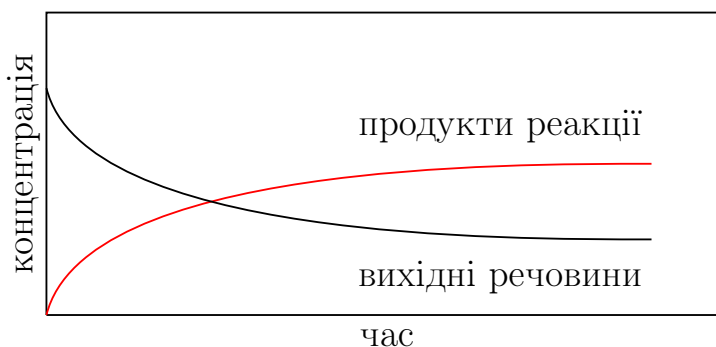
Кафедра загальної та неорганічної хімії,
НТУ «ХПІ»
Харків 2017

Частина I

Вступ

1 Визначення

- Хімічна кінетика вивчає
 - механізм перебігу процесу
 - швидкість перебігу процесу
- *Швидкість* – кількість актів взаємодії в одиницю часу, при цьому $v_A = \pm \frac{dC(A)}{dt}$



Частина II

Основні закономірності кінетики

2 Основний постулат кінетики

- Швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів
- Для реакції $aA + bB = cC + dD$ $v = kc^a(A)c^b(B)$
 - k залежить від природи А і В, температури, але не від концентрацій!
 - a – *порядок* реакції за речовиною А;
 - $a + b$ – порядок реакції в цілому
 - *молекулярність* реакції визначається її механізмом
- Речовини у твердій фазі не враховуються: $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(к)}$ $v = kc(\text{CO}_2)$

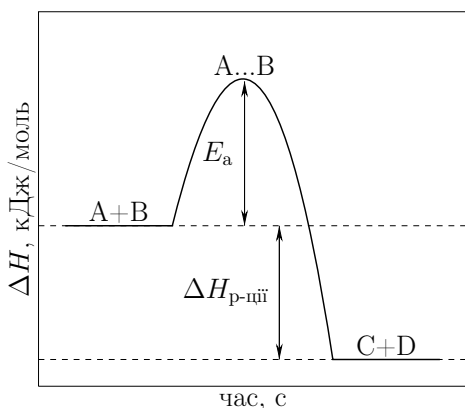
- Інша назва – закон діючих мас

3 Вплив T на швидкість реакції

- Закон Вант-Гоффа: $k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$ або $k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$
 - зі збільшенням T на 10 K швидкість збільшується в $2 - 4$ рази
 - γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції
- Приклад. При збільшенні T на 20 K швидкість реакції збільшилася у 9 разів. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції?
- Розв'язання. $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$, $9 = \gamma^2$, $\gamma = 3$
- У загальному випадку через логарифмування:
 $\lg 9 = \lg \gamma^2$, $\lg 9/2 = \lg \gamma$, $\gamma = 10^{\lg 9/2} = 10^{0.477} = 3$

4 Рівняння Арреніуса

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



Утворення перехідного комплексу $A \cdots B$ потребує витрати енергії – енергії активації (E_a)

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \text{ або}$$

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- Енергія активації
 - $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$, $E_a \approx 0$
 - $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, $E_a = 165,5\text{ кДж}$
 - Наявність E_a – причина, через яку не відбуваються деякі реакції з $\Delta G < 0$

Частина III

Хімічна рівновага

5 Стан рівноваги

- Причина припинення реакції $v_A = \pm \frac{dC(A)}{dt} = 0$
- $dC(A)$ може обернутися в 0 через дві причини
 - вичерпався реагент: $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$
 - швидкість протилежних реакцій однакова: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$
 - * $v_1 = k_1 c(\text{CO})c(\text{Cl}_2)$
 - * $v_2 = k_2 c(\text{COCl}_2)$
 - * $v_1 = v_2$ – стан рівноваги $K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}$
- У загальному випадку $aA + bB = cC + dD$
 $K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ – константа рівноваги
- Загальноприйняте позначення $c_{\text{рівн}}(A) \equiv [A]$
- K_c залежить від температури, природи речовин, але не від їх концентрації!

6 Константи рівноваги

- Фізичний зміст K_c : ступінь перетворення вихідних речовин у продукти реакції
 - $K \rightarrow \infty$ – повне перетворення
 - $K \rightarrow 0$ – перетворення не спостерігається
- Для газів можна використовувати тиск: $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$
- Для ідеального газу $p = cRT$, тому $K_c = K_p (RT)^{\Delta n}$, де Δn – зміна кількості газів
- Зв'язок констант рівноваги з ΔG і ΔF :
 - $\Delta G = -RT \ln K_p$ ($p, T = \text{const}$)
 - $\Delta F = -RT \ln K_c$ ($V, T = \text{const}$), $F = U - TS$
- $(\Delta H - T\Delta S) = -RT \ln K$ або $\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$
- З лінійної залежності $\ln K$ від $1/T$ можна отримати ΔH

7 Використання констант рівноваги

- Визначте рівноважний склад системи, якщо у літровий реактор подали 2 моль H_2 і 3 моль I_2 .

- Запишемо рівняння реакції: $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$

	$\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{I}_{2(\text{г})}$	$\text{HI}_{(\text{г})}$
ΔH_f° , кДж	0	62	26
S° , Дж/К	131	261	206

- Визначимо K_c через термодинамічні дані

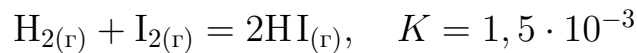
$$- \Delta H_{\text{р-ції}} = 2\Delta H_f^\circ(\text{HI}) - \Delta H_f^\circ(\text{I}_2) = 52 - 62 = -10 \text{ кДж}$$

$$- \Delta S_{\text{р-ції}} = 412 - 131 - 261 = 20 \text{ Дж/К}$$

$$- \Delta G_{\text{р-ції}} = \Delta H_{\text{р-ції}} - T\Delta S_{\text{р-ції}} = -10 - \frac{298 \cdot 20}{1000} = -16 \text{ кДж}$$

$$- \Delta G = -RT \ln K_p, K_c = K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{-16000}{8,314 \cdot 298}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

- Далі для розв'язання зручно використовувати таблицю



$c_{\text{вих}}$	2	3	0	Нехай $x \ll 2$, тоді $1,5 \cdot 10^{-3} = \frac{4x^2}{6}$ $x = 4,74 \cdot 10^{-2} = 0,0474$ (перше наближення)
$c_{\text{реак}}$	x	x	—	
$c_{\text{утв}}$	—	—	$2x$	
[]	$2 - x$	$3 - x$	$2x$	

- Для константи отримуємо вираз: $K = \frac{(2x)^2}{(2-x)(3-x)}$

- Розв'язок може бути таким:

$$- 9 \cdot 10^{-3} - 7,5 \cdot 10^{-3}x + 1,5 \cdot 10^{-3}x^2 = 4x^2$$

$$- 4x^2 + 7,5 \cdot 10^{-3}x - 9 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$- x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3} + \sqrt{56,25 \cdot 10^{-6} + 0,144}}{8} = 0,0465$$

- Тоді $[\text{H}_2] = 1,95$; $[\text{I}_2] = 2,95$; $[\text{HI}] = 0,093$ моль/л

8 Зміщення хімічної рівноваги

- Рівновага – динамічний процес

- *Принцип Ле-Шател'є*: якщо на систему впливають ззовні, рівновага зміщується в напрямку перебігу реакції, що зменшує зовнішній вплив

- Наслідки
 - Підвищення T зміщує рівновагу в бік перебігу ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$)
 - Підвищення P зміщує рівновагу в бік зменшення кількості газоподібних сполук
 - Підвищення c вихідної речовини зміщує рівновагу в бік утворення продуктів
- Приклад: $1/2\text{N}_{2(\text{r})} + 3/2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{NH}_{3(\text{r})}$, $\Delta H = -46,2$ кДж
 $p = 10^7 - 10^8$ Па (100-1000 атм.), $t = 450 - 500^\circ\text{C}$,
 амоніак видаляють розчиненням у H_2O

9 Каталізатори

- *Каталізатор* – сполука, що значно підвищує швидкість реакції, але в результаті реакції залишається без кількісних змін
- Властивості каталізаторів
 - не змінюють ΔH або ΔG реакції
 - змінюють механізм реакції, але не початковий чи кінцевий стан (зменшують E_a)
 - однаково прискорюють пряму і зворотню реакції, тобто не впливають на стан рівноваги, а лише пришвидчують перехід в цей стан
 - діють селективно (вибірково)