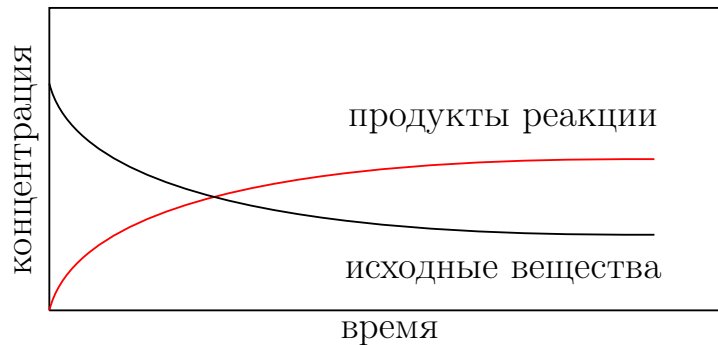


1 Определения

- Химическая кинетика изучает
 - механизм протекания процесса
 - скорость протекания процесса
- *Скорость* – количество актов взаимодействия в единицу времени, при этом $v_A = \pm \frac{dC(A)}{dt}$



2 Основной постулат кинетики

- Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов
- Для реакции $aA + bB = cC + dD$
 - $v = kc^a(A)c^b(B)$
 - k зависит от природы А и В, температуры, но не от концентраций!
- Вещества в твёрдой фазе не учитываются:
 $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(к)} \quad v = kc(\text{CO}_2)$
- Другое название – закон действующих масс

3 Влияние T на скорость реакции

- Закон Вант-Гоффа: $k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ или $k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$
 - с увеличением T на 10 K скорость увеличивается в $2 - 4$ раза
 - γ – температурный коэффициент скорости реакции

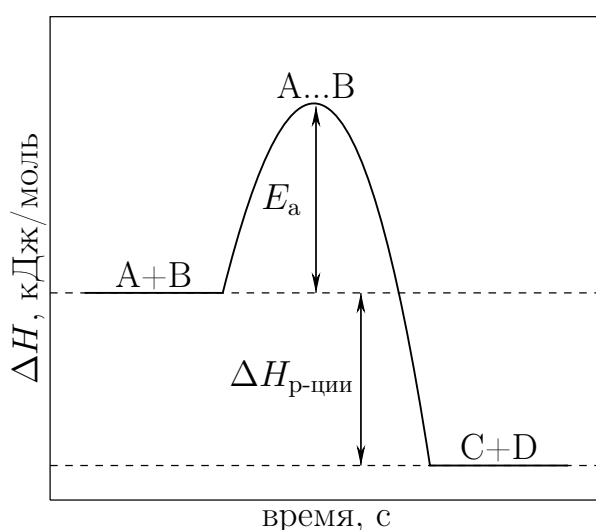
- Пример. При повышении T на 20 К скорость реакции увеличилась в 9 раз. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции?

- Решение. $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma \frac{\Delta T}{10}$, $9 = \gamma^2$, $\gamma = 3$

- В общем случае решаем через логарифмирование:
 $\lg 9 = \lg \gamma^2$, $\lg 9/2 = \lg \gamma$, $\gamma = 10^{\lg 9/2} = 10^{0.477} = 3$

4 Уравнение Аррениуса

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

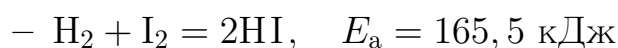
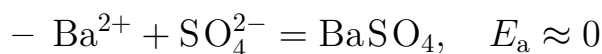


Нахождение E_a :

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

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

- Образование переходного комплекса $A \cdots B$ требует затраты энергии активации (E_a)
- Наличие E_a – причина, по которой не протекают некоторые реакции с $\Delta G < 0$



5 Состояние равновесия

- Причина прекращения реакции $v_A = \pm \frac{dC(A)}{dt} = 0$

- $dC(A)$ может обратиться в 0 по двум причинам



$$* v_1 = k_1 c(\text{CO})c(\text{Cl}_2)$$

$$* v_2 = k_2 c(\text{COCl}_2)$$

$$* v_1 = v_2 - \text{состояние равновесия} \quad K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}$$

- В общем случае $aA + bB = cC + dD$ $K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ – константа равновесия
- Общепринятое обозначение $c_{\text{равн}}(A) \equiv [A]$
- K_c зависит от температуры, природы веществ но не от их концентрации!

6 Константы равновесия

- Физический смысл: мера превращения исходных веществ в продукты реакции
 - $K \rightarrow \infty$ – полное превращение
 - $K \rightarrow 0$ – превращение не наблюдается
- Для газов можно использовать давление: $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$
- Связь константы равновесия с ΔG : $\Delta G = -RT \ln K_p$ ($p, T = \text{const}$)
- $(\Delta H - T\Delta S) = -RT \ln K$ или $\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$
- Из прямолинейной зависимости $\ln K$ от $1/T$ можно получить ΔH

7 Использование констант равновесия

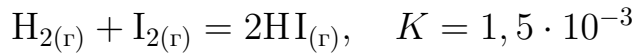
- Определите равновесный состав системы, если в литровый реактор подали 2 моль H_2 и 3 моль I_2 .
 - Запишем уравнение реакции: $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$
- | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | $\text{H}_{2(\text{г})}$ | $\text{I}_{2(\text{г})}$ | $2\text{HI}_{(\text{г})}$ |
| ΔH_f° , кДж | 0 | 62 | 26 |
| S° , Дж/К | 131 | 261 | 206 |
- Вычислим K_c через термодинамические данные

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

- $\Delta S_{p-ции} = 412 - 131 - 261 = 20 \text{ Дж/К}$
- $\Delta G_{p-ции} = \Delta H_{p-ции} - T\Delta S_{p-ции} = -10 - \frac{298 \cdot 20}{1000} = -16 \text{ кДж}$
- $\Delta G = -RT \ln K, \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = e^{\frac{-16000}{8,314 \cdot 298}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$

- Далее для решения удобно использовать таблицу

Нахождение равновесного состава



	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{I}_{2(g)}$	$\text{HI}_{(g)}$	Пусть $x \ll 2$, тогда $1,5 \cdot 10^{-3} = \frac{4x^2}{6}$ $x = 4,74 \cdot 10^{-2} = 0,0474$ (первое приближение)
$C_{исх}$	2	3	0	
$C_{реак}$	x	x	—	
$C_{обр}$	—	—	$2x$	
[]	$2 - x$	$3 - x$	$2x$	

- Для константы получаем выражение: $K = \frac{(2x)^2}{(2-x)(3-x)}$

- Решение может быть таким

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

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

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

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

8 Смещение химического равновесия

Принцип Ле-Шателье

- Равновесие – динамический процесс
- *Принцип Ле-Шателье*: если на систему оказывают внешнее воздействие, равновесие смещается в направлении протекания реакции, уменьшающей внешнее воздействие
- Следствия
 - Повышение T смещает равновесие в сторону протекания эндотермической реакции ($\Delta H > 0$)

- Повышение P смещает равновесие в сторону уменьшения количеств газообразных веществ
- Повышение c исходного вещества смещает равновесие в сторону образования продуктов
- Пример $1/2\text{N}_{2(\text{r})} + 3/2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{NH}_{3(\text{r})}$, $\Delta H = -46,2$ кДж $p = 10^7 - 10^8$ Па (100-1000 атм.), $t = 450 - 500^\circ\text{C}$, аммиак удаляют растворением в H_2O

9 Катализаторы

- *Катализатор* – вещество, значительно повышающее скорость реакции, но в результате реакции остающееся без количественных изменений
- Свойства катализаторов
 - не изменяют ΔH или ΔG реакции
 - изменяют механизм реакции, но не начальное и конечное состояние (уменьшают E_a)
 - одинаково ускоряют прямую и обратную реакции, т.е. не изменяют состояние равновесия, а только ускоряют переход в это состояние.
 - действуют селективно (избирательно)