



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ЦИФРОВЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кафедра «Естественные науки»

Химия

Химическая кинетика и равновесие

Учебно-методические указания
для иностранных слушателей дополнительных
общеобразовательных программ

Составитель
Власенко И. В.

Ростов-на-Дону, 2019

Аннотация

Данные методические указания предназначены для аудиторной и самостоятельной работы иностранных слушателей очной формы обучения при изучении дисциплины «Химия». Содержат адаптированный теоретический материал, контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы по теме «Химическая кинетика и равновесие», предусмотренные требованиями к освоению дополнительных общеобразовательных программ, обеспечивающих подготовку иностранных граждан и лиц без гражданства к освоению профессиональных образовательных программ на русском языке.

Представленный материал включает в себя обязательный минимум дисциплины «Химия», необходимый для систематизации уже имеющихся у иностранных слушателей знаний по предмету, их углубления и восстановления возможных пробелов.

Составитель

Старший преподаватель кафедры «Естественные науки» факультета «Международный» Власенко И.В.





Оглавление

| | | |
|-----------|--|-----------|
| | Химическая кинетика и равновесие | 5 |
| 1. | Химическая кинетика | 5 |
| | 1.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ (Закон действия масс)..... | 6 |
| | 1.2. Зависимость скорости реакции от температуры | 7 |
| | 1.3. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ..... | 8 |
| | 1.4. Зависимость скорости реакции от катализаторов..... | 8 |
| 2. | Химическое равновесие..... | 10 |
| | 2.1. Смещение химического равновесия | 11 |
| | Задачи для самостоятельной работы | 14 |
| | Список литературы | 15 |

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Раздел химии, в котором изучаются скорости и механизмы химических реакций, называется **химической кинетикой**.

Система в химии – рассматриваемое вещество или совокупность веществ.

Фаза – часть системы, которая отделена от других частей **поверхностью раздела**.

Системы, которые состоят из одной фазы, называются **гомогенными**, или **однородными** (газовые смеси, растворы).

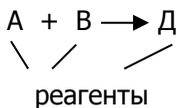
Системы, которые состоят из двух или нескольких фаз, называются **гетерогенными**, или **неоднородными** (смеси твердых веществ, газ + твердое вещество, жидкость + твердое вещество).

Гомогенные реакции протекают во всем объеме реакционной смеси. Гетерогенные реакции происходят на поверхности раздела фаз.

I. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика – это учение о скоростях химических реакций

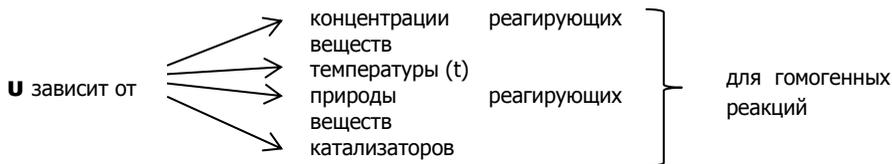
Скорость химической реакции (u) - это изменение концентрации одного из реагентов в единицу времени.



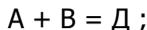
$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$$

, где C – концентрация одного из

реагентов; τ – время в секундах.



1.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ (Закон действия масс)



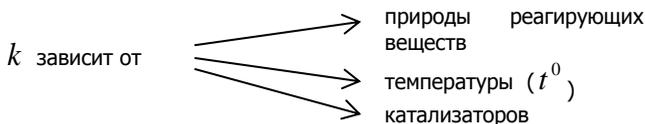
$$v = k[A] \cdot [B] - \text{кинетическое уравнение реакции}$$

k - константа скорости химической реакции,

если $[A] = [B] = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, то $v = k$

k - это скорость химической реакции при концентрации

реагентов $C = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. (k не зависит от C)



$$2A + B = D \quad v = k[A] \cdot [A] \cdot [B] \quad v = k[A]^2 \cdot [B]$$

В общем случае: $aA + bB = dD$,

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b - \text{кинетическое уравнение реакции}$$

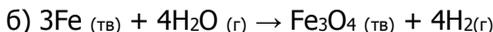
Закон действия масс:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных коэффициентам в уравнении реакции.

В уравнение закона действия масс (кинетическое уравнение реакции) входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе.

Концентрации твердых веществ обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в кинетическое уравнение.

Пример 1. Напишите кинетические уравнения следующих реакций: а) $2NO_{(г)} + Cl_2 \rightarrow 2NOCl_{(г)}$;



Решение: в кинетическое уравнение входят концентрации только газообразных или жидких веществ, поэтому:

а) $v = k[NO]^2[Cl_2]$ б) $v = k[H_2O]^4$

Пример 2. Как изменится скорость реакции

$2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ при увеличении концентрации исходных веществ в 3 раза?

Решение: составим для данной реакции кинетическое уравнение: $v_1 = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$. Обозначим концентрацию NO через x , а концентрацию O_2 через y , тогда $v_1 = kx^2y$. При увеличении

концентрации исходных веществ в 3 раза:

$$v_2 = k(3x)^2 \cdot 3y = 27kx^2y$$

Находим отношение скоростей: $\frac{v_2}{v_1} = \frac{27kx^2y}{kx^2y} = 27$

Ответ: скорость реакции увеличится в 27 раз.

1.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Правило Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 10° скорость химических реакций увеличивается в 2-4 раза.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta t^0}{10^0}} \quad \Delta t^0 = t_2^0 - t_1^0 \quad \text{или} \quad \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{\Delta t^0}{10^0}}$$

где γ - температурный коэффициент скорости реакции.

Пример 3. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении t^0 на 30° , если температурный коэффициент $\gamma = 2$?

| | |
|-------------------|---|
| Дано: | $\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$ |
| $\Delta t = 30^0$ | $\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 2^{\frac{30}{10}} \quad \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 2^3 = 8$ |
| $\gamma = 2$ | |

Ответ: скорость реакции увеличится в 8 раз.

Согласно теории активных соударений, в реакции могут участвовать только те молекулы, энергия которых больше средней энергии молекул. Эта избыточная энергия называется

энергией активации (E_A). Она необходима для разрыва химических связей в молекулах исходных веществ. **Молекулы**, избыточная энергия которых больше энергии активации, называются **активными**. К реакции приводят столкновения не всех, а только «активных» молекул, у которых $E \geq E_A$. Чем больше число активных молекул, тем больше скорость реакции.

1.3. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ

Влияние природы веществ на скорость реакции выражается в том, что при одинаковых условиях разные вещества реагируют друг с другом с разной скоростью. Например, при обычных условиях реакция $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ идет мгновенно, а реакция $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ - медленно, при нагревании; $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ (быстро, со взрывом, при комнатной T).

Вещества с ионными и полярными ковалентными связями в водных растворах взаимодействуют с большой скоростью, т.к. образуют ионы. Вещества с неполярными и малополярными ковалентными связями взаимодействуют с разной скоростью. Это зависит от их химической активности.

1.4. Зависимость скорости реакции от присутствия катализаторов

Катализаторы - вещества, которые ускоряют или замедляют реакции, но не испытывают химических превращений. **Катализ** - явление изменения скорости реакции под воздействием катализаторов.

Катализатор увеличивает константу скорости химической реакции.

Катализаторы, которые находятся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называются **гомогенными**. Катализатор образует с реагентами промежуточные соединения, причем разложение последнего является лимитирующей (контролирующей) стадией. Это приводит к **уменьшению энергии активации реакции**.

Реакция $\text{AB} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{BD}$ в присутствии катализатора K может проходить по схеме: $\text{D} + \text{K} \leftrightarrow \text{DK}$; $\text{AB} + \text{DK} \leftrightarrow \text{A} + \text{BD} + \text{K}$

Катализатор **K** в результате реакции не изменяется.

Если катализаторы и реагенты находятся, в разных фазах и имеют границу раздела, то **катализ** называется **гетерогенным**. Скорость реакции на гетерогенном катализаторе зависит от площади его поверхности, поэтому применяются катализаторы с развитой поверхностью .

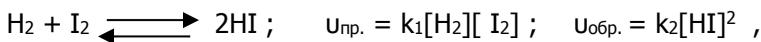
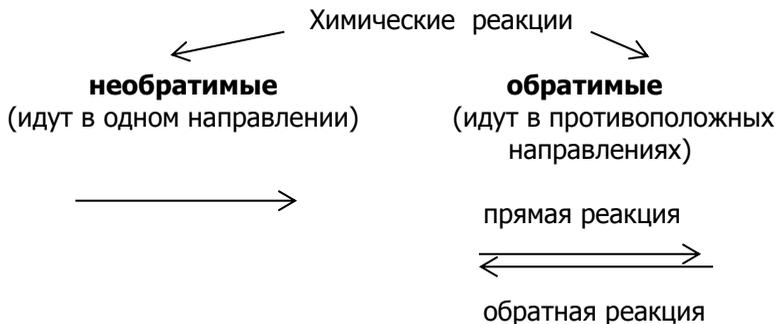
Катализаторы бывают положительными и отрицательными. Отрицательные катализаторы называются **ингибиторами**. Положительные катализаторы увеличивают скорость реакций, отрицательные катализаторы (ингибиторы) – уменьшают. Их применяют для замедления процесса коррозии металлов.

Катализ играет огромную роль не только в химии, но и в биологии. Все биохимические процессы протекают с участием биологических катализаторов – **ферментов (энзимов)**. По своей химической природе ферменты являются **белками (протеинами)**.

Вопросы для контроля

1. Как называется раздел химии, в котором изучаются скорости и механизмы химических реакций?
2. Что такое фаза химической системы?
3. Какие реакции называются гомогенными, гетерогенными?
4. Что называется скоростью гомогенной реакции? Чему равна скорость гомогенной реакции?
5. Что называется скоростью гетерогенной реакции?
6. От каких факторов зависит скорость любой химической реакции? Какие дополнительные факторы влияют на скорость гетерогенных реакций?
7. Как формулируется закон действующих масс?
8. Чему равна константа скорости реакции?
9. Как формулируется правило Вант-Гоффа?
10. Для чего необходима энергия активации? Какие молекулы называются активными?
11. Что такое катализатор? Что называется катализом?
12. Какой катализ называется гомогенным?
13. Какой катализ называется гетерогенным?
14. Как называются вещества, которые замедляют химические реакции?
15. Что такое ферменты (энзимы)?

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ



где $v_{\text{пр.}}$ - скорость прямой реакции;
 $v_{\text{обр.}}$ - скорость обратной реакции.

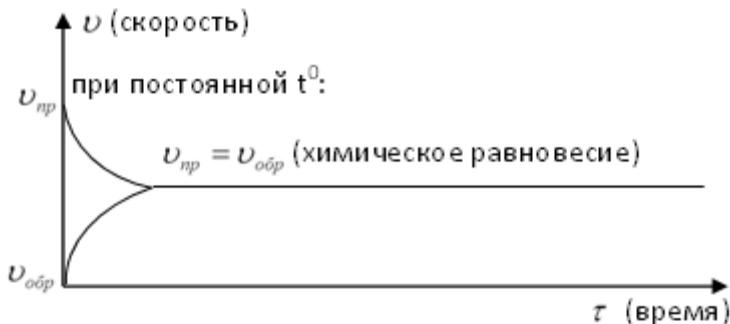


Рис 1. Изменение скоростей прямой и обратной реакции в ходе обратимой реакции

Химическое равновесие – это состояние обратимой реакции, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \Rightarrow k_1[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2 \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]};$$

равновесные концентрации

$\frac{k_1}{k_2} = K$ - константа равновесия данной реакции.

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

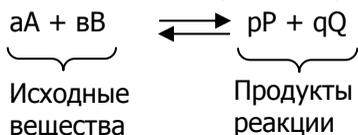
K_p зависит от

- природы веществ
- температуры (t°)

K_p не зависит от

- концентрации реагентов
- катализатора

В общем случае: при реакции веществ А и В:

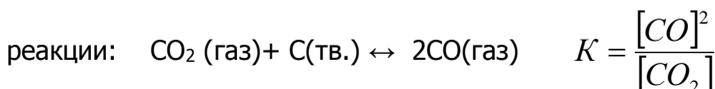


$$K = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

При $K \gg 1$ выход продукта реакции большой,

При $K \ll 1$ выход продукта реакции мал.

Для гетерогенных реакций в выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действия масс, входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Например, для



Вопросы для контроля

1. Какие реакции называются необратимыми?
2. Какие реакции называются обратимыми?
3. Что называется химическим равновесием?
4. Что называется константой равновесия?
5. От чего зависит и от чего не зависит константа равновесия?
6. Что характеризует численное значение константы равновесия?

2.1. Смещение химического равновесия

Принцип Ле-Шателье:

Если на равновесную систему оказывается внешнее воздействие (t° , P , C), то равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая противодействует этому воздействию.

Все химические реакции делятся на **экзотермические** и **эндотермические**.

Экзотермические реакции протекают с выделением теплоты. **Эндотермические реакции** – с поглощением теплоты.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции, называется **тепловым эффектом реакции**.

Термохимия – раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций.

Тепловой эффект реакции обозначается буквой Q и выражается в килоджоулях (кДж) или килокалориях (ккал): $1 \text{ ккал} = 4,187 \text{ кДж}$.

В термохимии тепловой эффект экзотермических реакций принято считать положительным ($Q > 0$), а тепловой эффект эндотермических реакций – отрицательным ($Q < 0$).

С точки зрения термодинамики, тепловой эффект химических реакций, которые протекают при постоянном давлении ($P = \text{const}$), равен изменению энтальпии ΔH .

Изменение энтальпии (теплосодержания) в ходе химической реакции равно:

$$\Delta H \text{ химической реакции} = \sum H \text{ продуктов реакции} - \sum H \text{ исходных веществ}$$

В экзотермических реакциях $\sum H \text{ прод.} < \sum H \text{ исх.}$, следовательно **$\Delta H \text{ р-ции} < 0$** .

В эндотермических реакциях $\sum H \text{ прод.} > \sum H \text{ исх.}$, следовательно **$\Delta H \text{ р-ции} > 0$** .

Таким образом, тепловой эффект реакции Q численно равен и противоположен по знаку изменению энтальпии в ходе реакции ΔH : $Q = -\Delta H$.

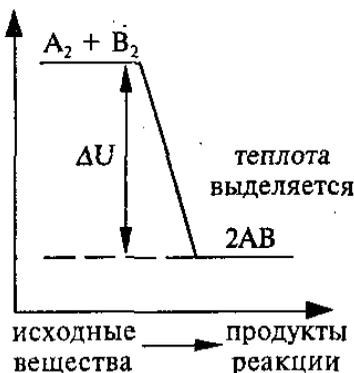

 $\Delta H_{\text{р-ции}} < 0, \quad Q > 0$

Рис.1. Изменение энтальпии в ходе экзотермической реакции

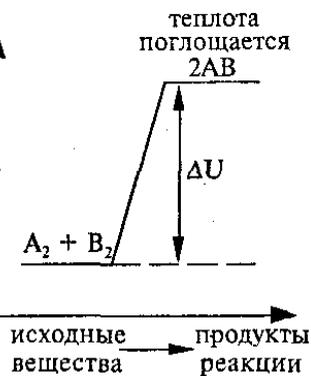

 $\Delta H_{\text{р-ции}} > 0, \quad Q < 0$

Рис.2. Изменение энтальпии в ходе эндотермической реакции

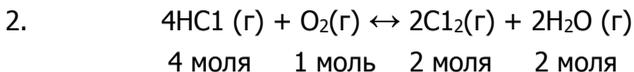
| Условия смещения равновесия | Смещение равновесия |
|--|--|
| 1) изменение концентрации вещества (C) | |
| а) увеличение концентрации вещества ($C \uparrow$) | в сторону расхода вещества |
| б) уменьшение концентрации вещества ($C \downarrow$) | в сторону образования вещества |
| 2) изменение температуры (t) | |
| а) увеличение температуры ($t \uparrow$) | в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) |
| б) уменьшение температуры ($t \downarrow$) | в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) |
| 3) изменение давления (P) | |
| а) увеличение давления ($P \uparrow$) | в сторону уменьшения числа молей газа |
| б) уменьшение давления ($P \downarrow$) | в сторону увеличения числа молей газа |

1 моль любого газа занимает объем 22,4 литра (следствие из закона Авогадро).

Пример 4. В какую сторону смещается равновесие в обратимой реакции $4\text{HC1}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{C1}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + Q$ при:

- 1) повышении температуры;
- 2) увеличении давления;
- 3) увеличении концентрации кислорода?

Решение. 1. Прямая реакция - экзотермическая ($Q = -\Delta H$), т.е ΔH р-ции < 0 , следовательно, обратная реакция - эндотермическая. При повышении температуры ($t \uparrow$) равновесие смещается в сторону реакции с поглощением теплоты (эндотермической), то есть равновесие смещается в сторону обратной реакции \longleftarrow .



Все вещества в системе – газы. Прямая реакция (направо) приводит к уменьшению общего числа молей газов, то есть к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции (в сторону меньшего числа молей газа)

3. При увеличении концентрации кислорода равновесие будет смещаться в сторону реакции, которая уменьшает его количество, то есть в сторону прямой реакции (где нет O_2) \longrightarrow

Вопросы для контроля

1. Какие реакции называются экзотермическими, эндотермическими?
2. Что называется тепловым эффектом реакции? В каких единицах он выражается?
3. Что называется энтальпией? Какой знак имеет изменение энтальпии для экзотермических реакций; для эндотермических реакций?
4. Как формулируется принцип Ле - Шателье?
5. Какие внешние факторы влияют на смещение химического равновесия?
6. Как влияет изменение концентрации реагирующих веществ на

сдвиг химического равновесия?

7. Как влияет температура на состояние химического равновесия?
8. Как влияет давление на состояние химического равновесия? В каких случаях давление не влияет на химическое равновесие?

Задачи для самостоятельной работы

1. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ при уменьшении концентрации исходных веществ в 2 раза?
2. Напишите кинетические уравнения реакций согласно закону действия масс:
 - а) $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
 - б) $3\text{CO}_{(г)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(тв)} = 2\text{Fe}_{(тв)} + 3\text{CO}_{2(г)}$
3. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при увеличении температуры на 50° скорость реакции возросла в 32 раза?
4. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 40° , если температурный коэффициент реакции равен 2.
5. Скорость каких реакций увеличивается с ростом температуры:
 - а) любых;
 - б) протекающих с выделением энергии;
 - в) протекающих с поглощением энергии?
6. В каком направлении сместится равновесие в системе $4\text{Fe}_{(тв)} + 3\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(тв)}$ при увеличении давления:
 - а) в сторону прямой реакции;
 - б) в сторону обратной реакции;
 - в) не сместится.
7. Даны уравнения реакций:
 - а) $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + Q$;
 - б) $\text{CaCO}_{3(тв)} \leftrightarrow \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)} - Q$;
 - в) $3\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{O}_{3(г)} + Q$;
 - г) $\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(г)} - Q$.
 В какую сторону сместится равновесие при повышении
 - а) температуры;
 - б) давления?
8. Какие воздействия на систему $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ приведут к смещению равновесия влево:
 - а) увеличение концентрации O_2 ;
 - б) увеличение концентрации Cl_2 ;
 - в) повышение давления;
 - г) возрастание объема реакционного сосуда?
9. Какая из приведенных систем гомогенная:
 - а) $\text{CaCO}_{3(тв)} \leftrightarrow \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$;
 - б) $\text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(тв)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(г)}$;

- в) $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$; г) $\text{C}_{(тв)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)}$.
10. В каком направлении сместится равновесие при понижении давления в системе: $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{(г)}$
 а) в сторону прямой реакции; б) в сторону обратной реакции;
 в) не сместится?
11. Во сколько раз увеличится скорость реакции:
 $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ при увеличении концентрации водорода в три раза?
12. Как следует изменить давление, чтобы равновесие в системе сместить вправо (в сторону прямой реакции):
 $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$ а) повысить; б) понизить;
 в) не изменять?
13. В какую сторону сместится равновесие реакции:
 $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(г)} + Q$ при понижении температуры:
 а) в сторону обратной реакции; б) в сторону прямой реакции;
 в) не сместится?
14. Как следует изменить концентрацию CO_2 , чтобы сместить равновесие в системе $2\text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(тв)}$ в сторону прямой реакции (вправо): а) понизить; б) повысить; в) не изменять?
15. Исходная концентрация каждого из веществ в системе составляет 1 моль/л : $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$. После установления равновесия $[\text{D}] = 1,5$ моль/л. Вычислите константу равновесия.

Список литературы

1. А.С. Егоров, В.А. Попков, Н.М. Иванченко Основы химии для иностранных учащихся подготовительных факультетов (отделений). – М.: Высш. шк., 2005.- 551 с.: ил.
2. Громов Ю.Ю., Дьячкова Т.П., Шеина О.А., Лагутин А.В. Общая химия: Учебное пособие для иностранных граждан, 2005. - Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/006/38006>
3. А.С. Егоров, В.Д. Дионисьев и др. Химия. Пособие-репетитор. Ростов-на-Дону. Издательство «Феникс», 1997. 736 с.