

Химия

Лекции

Доц. БЕЗЪЯЗЫКОВА Татьяна Григорьевна

Введение

Химия

- Химия – наука о веществах, их свойствах и превращениях друг в друга
- Неорганическая химия
- Общая химия
- Квантовая химия
- Физическая химия
- Биохимия
- Аналитическая химия
- Коллоидная химия
- Органическая химия
- Материаловедение

Лекция 1

Электронное строение атома

- Атом – электронейтральная система взаимодействия элементарных частиц. Состоит из ядра и электронов.
 - Ядро атома состоит из протонов и нейтронов. В нем сосредоточена основная масса атома.
 - Протон – Z , заряд – $+1$ масса – 1
 - Нейтрон – N , заряд – 0 масса – 1
 - Электрон – e , заряд – -1 масса $1/1840$.
 - Массовое число элемента $A = Z + N$
 - Число электронов равно числу протонов.
 - Радиусы ядер – 10^{-8} ангстрем
 - Масса атома практически равна массе ядра.
-

Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атома 1

- Молекула – электронейтр. наименьшая совокупность атомов, образующая определенную структуру посредством хим. связей. В наст. время известно 110 элементов. Образованных простых веществ – 400.
 - Способность того или иного элемента существовать в виде различных простых веществ, отличающихся по свойствам, называется аллотропией.
 - Изотопы - виды атомов одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа. В ядре может у одного и того же элемента содержаться разное число нейтронов. В таблице Менделеева представлены средние массовые числа природных смесей изотопов. Каждый хим. элемент имеет свое название и свой символ.
-

Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атома 1

Свойства некоторых элементарных частиц

Частица	Символ*	Масса, а.е.м.	Масса,** г	Заряд***, e
Протон	1_1p	1,0073	$1,67 \cdot 10^{-24}$	+1
Нейтрон	0_1n	1,0087	$1,67 \cdot 10^{-24}$	0
Электрон	e^-	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	-1
Позитрон	e^+	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	+1

* Верхний индекс обозначает массовое число, а нижний — заряд.

** В качестве атомной единицы массы принята $1/12$ массы атома изотопа ${}^{12}\text{C}$.

*** Элементарный заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атома

Во-первых, все микрочастицы, включая электроны, обладают свойствами, как частицы, так и волны (*корпускулярно — волновой дуализм*). Масса (m) любой частицы и ее скорость (v) связаны с длиной волны (λ) *уравнением де Бройля*:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где h — постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Во-вторых, невозможно одновременно точно определить положение (координату) и импульс электрона (*принцип неопределенности Гейзенберга*). Погрешности в определении координаты (Δx) и импульса (Δmv) связаны соотношением:

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

В-третьих, энергия электромагнитного излучения (в том числе и электронов) изменяется не непрерывно, а порциями — *квантами*. Изменение энергии электрона от E_1 до E_2 сопровождается поглощением света с частотой (ν), определяемой *уравнением Планка*:

Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атома

$$E_2 - E_1 = h\nu.$$

В 1926 г. австрийский физик Э. Шредингер предложил описывать движение микрочастиц с помощью уравнения, которое связывало энергию, координаты и *волновую функцию* (Ψ) — величину, характеризующую свойства квантовой системы. *Уравнение Шредингера* является фундаментальным уравнением квантовой механики:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h} (E - U) \Psi = 0,$$

где x, y, z — координаты частицы; E — ее полная энергия; U — потенциальная энергия; m — масса; h — постоянная Планка.

Квадрат волновой функции $|\Psi_{(x,y,z)}|^2$ пропорционален вероятности нахождения электрона в некотором объеме, окружающем точку с координатами x, y, z . Эту величину называют также *электронной плотностью*.

Лекция 1 (продолжение) Дуализм электронов

$\lambda = h/mv$ - волны де Бройля

Пример:

пуля (25г, 900м/с) $\lambda = 3 \cdot 10^{-33}$ см

электрон (10⁻²⁷г, 3·10⁶м/с) $\lambda = 2.4 \text{ \AA}$

Принцип неопределенности

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с.}$$

Пространство с вероятностью нахождения
электрона > 95% АО (атомной орбитали)

Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атома

Атомная орбиталь (АО)

(АО) — определяет область существования электрона (решение уравнения Шрёдингера). Каждая атомная орбиталь и её энергия определяется тремя квантовыми числами. Тип атомной орбитали определяется орбитальным квантовым числом l .

Квантовые числа — безразмерные параметры, характеризующие состояние электрона в атоме.

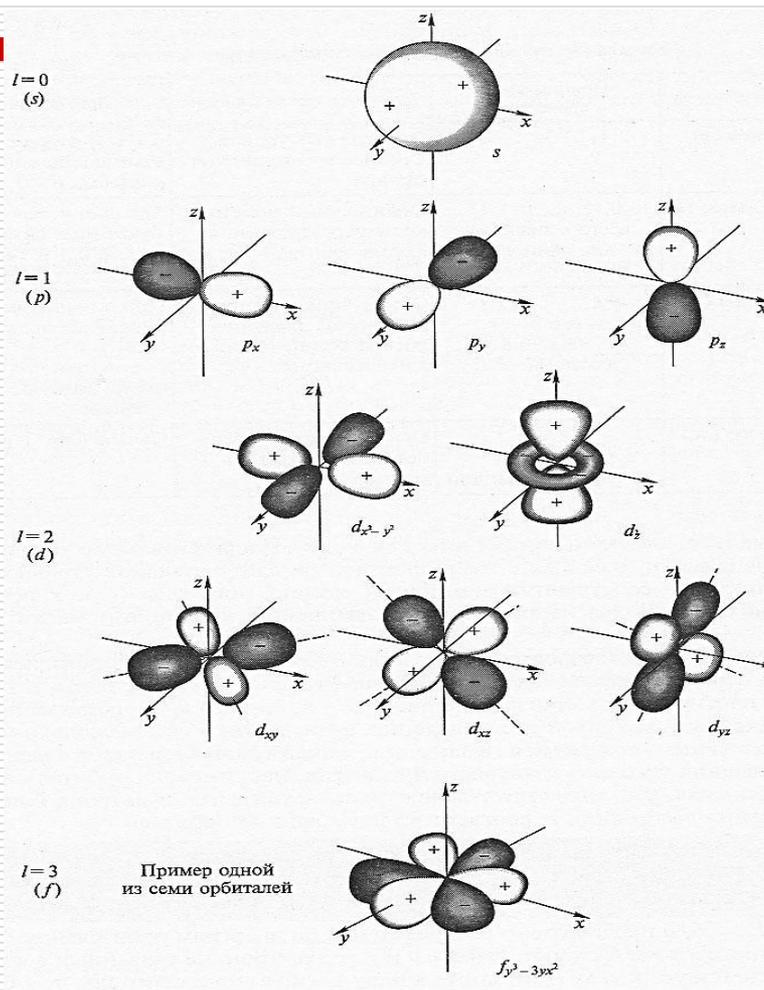
Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атома

- **n** — главное квантовое число. Характеризует удалённость уровня от ядра.
 $n = 1, 2, \dots, 7$.
 - **l** — орбитальное квантовое число. Характеризует форму АО (тип подуровня).
 $l = 0, \dots, n - 1$ (S, P, D, F).
 - **m** — магнитное квантовое число. Характеризует пространственную ориентацию АО.
 $m = 0, \dots, \pm l$.
 - **s** — спиновое квантовое число. $s = \pm 1/2$ (m_s).
-

Лекция 1 (продолжение)

Побочное (орбитальное)
квантовое число l
(форма АО),
 $l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$



Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атома

- **Магнитное квантовое число m** - положение АО в пространстве относительно внешнего магнитного и электрического поля
 - от $+l$ до $-l$, включая 0
 - $(2l+1)$ АО
 - $l=0$ (**s**-орбиталь) → одна
 - $l=1$ (**p**-орбитали) → три
 - $l=2$ (**d**-орбитали) → пять
-

Лекция 1 (продолжение)
Электронное строение атома

- Спиновое квантовое число s -направление собственного магнитного момента**
 - $+1/2$ и $-1/2$
 - Суммарное число АО = n^2 (1, 4, 9, 16)
 - Стремление электронов к минимуму энергии
-

Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атомов

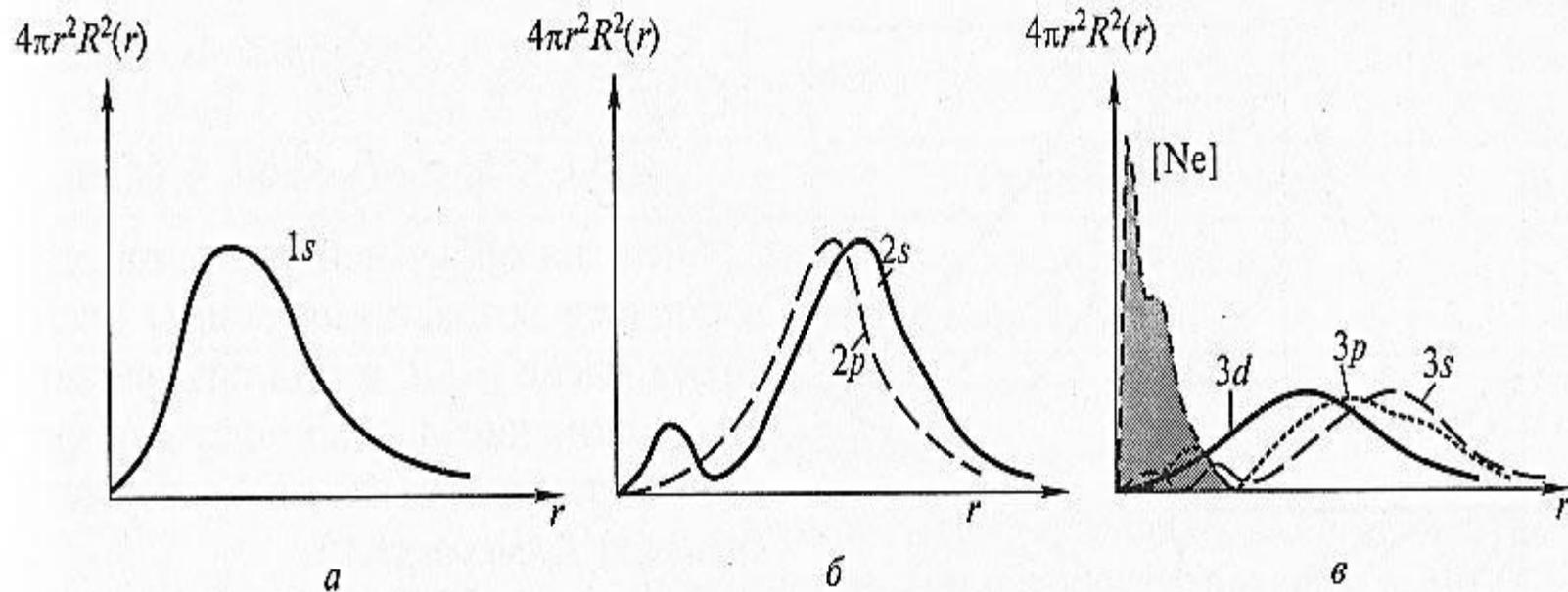
Квантовые числа, характеризующие электрон в атоме

Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное (n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	$n = \infty$ — отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное (l)	0, 1, ..., ($n - 1$) всего n значение для данного n	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы: l : 0 1 2 3 4 $s p d f g$
Магнитное (m_l)	$-l, \dots, 0, \dots, l$ всего $2l + 1$ значение для данного l	Ориентация момента количества движения — расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с различными m_l имеют разную энергию
Спиновое (m_s)	$\pm 1/2$ не зависит от свойств орбитали	Ориентация собственного магнитного момента	Обозначают \uparrow или \downarrow

Лекция 1 (продолжение)

Электронное строение атома

- **Принцип Паули** → $N = 2n^2$ (емкость оболочки)
 - **Правило Хунда** (суммарный спин электронов на одинаковых АО стремится к max)
 - **Правило Клечковского** – стремление к $\min(n+l)$, а при фиксированной $(n+l)$ – к $\min n$
-



Вероятность распределения электронной плотности для $1s$ - (а), $2s$ - и $2p$ -орбиталей (б), для орбиталей атома натрия (в)

Эффективный заряд ядра. Заряд, действующий на электрон со стороны ядра (степень экранирования), зависит от типа атомной орбитали, что связано с различной проникающей способностью орбиталей.

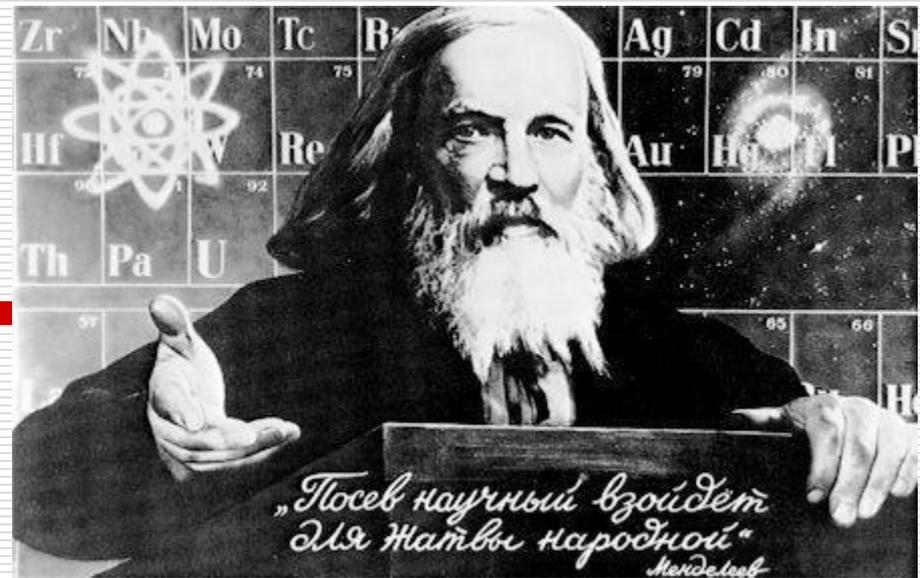
S	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
$1s$	—	—	0,30	0
ns, np	1	0,85	0,35	0
nd, nf	1	1	0,35	0

$$Z_{\text{эфф}}(ns) > Z_{\text{эфф}}(np) > Z_{\text{эфф}}(nd) > Z_{\text{эфф}}(nf).$$

Эффективный заряд связан с истинным зарядом ядра соотношением

$$Z_{\text{эфф}} = Z - S,$$

где S — константа экранирования, зависящая от электронной конфигурации атома и типа орбитали, на которой находится электрон.



Химия радиоматериалов

Лекция 2

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

□ Периодические таблицы химических элементов:

- •спираль де Шанкуртуа (1862)
 - •октавы Ньюлендса (1865)
 - •таблица Одлинга и Л.Мейера
 - •Таблица Менделеева(1869)
 - •Коротко-и длинно периодные варианты (всего~700), Киплинг
 - IUPAC version(18columns)
 - USA: IA–VIIA, IB–VIIB ,VIII–3 и O
 - Россия: I–VIII группы
-

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

		ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА										VII (H)		VIII He		 Периодический закон открыт Д.И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ в 1869 году
1	H	II					III					2	He			
1	H водород 1,00794											2	He гелий 4,002602			
2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,012182	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,00674	O кислород 15,9994	F фтор 18,9984032	Ne неон 20,1797								
3	Na натрий 22,989768	Mg магний 24,3050	Al алюминий 26,981538	Si кремний 28,0855	P фосфор 30,973762	S сера 32,066	Cl хлор 35,4527	Ar аргон 39,948								
4	K калий 39,0983	Ca кальций 40,078	Sc скандий 44,955910	Ti титан 47,88	V ванадий 50,9415	Cr хром 51,9961	Mn марганец 54,93805	Fe железо 55,847	Co кобальт 58,93320	Ni никель 58,69						
	29 Cu медь 63,546	30 Zn цинк 65,39	31 Ga галлий 69,723	32 Ge германий 72,61	33 As мышьяк 74,92159	34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,904	36 Kr кrypton 83,80								
5	Rb рубидий 85,4678	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,90585	Zr цирконий 91,224	Nb ниобий 92,90638	Mo молибден 95,94	Tc технеций 97,9072	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,9055	Pd паладий 106,42						
	47 Ag серебро 107,8682	48 Cd кадмий 112,411	49 In индий 114,82	50 Sn олово 118,710	51 Sb сурьма 121,75	52 Te теллур 127,60	53 I йод 126,90447	54 Xe ксенон 131,29								
6	Cs цезий 132,90543	Ba барий 137,327	La ⁵⁷ -Lu ⁷¹ *	Hf hafnium 178,49	Ta тантал 180,9479	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	Pt платина 195,08						
	79 Au золото 196,96654	80 Hg ртуть 200,59	81 Tl таллий 204,3833	82 Pb свинец 207,2	83 Bi висмут 208,98037	84 Po полоний 209	85 At астат 209	86 Rn радон 222,0176								
7	Fr франций 223,0187	Ra радий 226,0254	Ac ⁸⁹ -(Lr) ¹⁰³ **	(Ku) ¹⁰⁴ 261,11 (куркаловий)	(Ns) ¹⁰⁵ 262,114 (нильсборн)	106 262,108	107 262,107									
* ЛАНТАНОИДЫ																
57 La лантан 138,9055	58 Ce церий 140,125	59 Pr прозерий 140,90765	60 Nd нейдий 144,24	61 Pm прометий 144,9127	62 Sm самарий 150,36	63 Eu европий 151,964	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,92534	66 Dy диспрозий 162,50	67 Ho гольмий 164,93032	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,93421	70 Yb ytterbium 173,04	71 Lu лютеций 174,967		
** АКТИНОИДЫ																
89 Ac актиний 227,0278	90 Th торий 232,0389	91 Pa протактиний 231,03688	92 U уран 238,02891	93 Np нептуний 237,04817	94 Pu путорий 244,0642	95 Am амерций 243,0614	96 Cm курций 247,0703	97 Bk берклий 247,0703	98 Cf калфорний 251,0825	99 Es эйнштейний 252,083	100 Fm фермий 257,0951	101 Md менделевий 258,10	102 No нобеллий 259	103 Lr лютеций 261		

Естественный ряд химических элементов 1H, 2He, 3Li.....108Hs, 109Mt образует систему с периодическим изменением электронной конфигурации и свойств химических элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ.

-
- **Закон:** свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра.
 - На каждом энергетическом уровне возобновляется конфигурация электронов внешнего слоя.
 - **Первая энергия ионизации** — энергия, необходимая для удаления из атома 1 электрона. В пределах групп с увеличением заряда ядра эта энергия убывает.
 - **Сродство к электрону** — изменение энергии, сопровождающееся присоединением электрона к изолированному атому с образованием отрицательного иона. В периодах возр, в группах уб.
-

-
- **Электроотрицательность** — интегральная характеристика, предложенная Полингом для оценки реакционной способности атома. < 2 — металлические свойства.
 > 2 — неметаллические свойства. ≈ 2 — амфотерные свойства. .
 - **Групповая аналогия:** аналогия по числу валентных электронов. Сходство в группе ограничено валентностью и формой некоторых соединений: Cl^{+7} и Mn^{+7} ; Cl_2O_7 и Mn_2O_7 ,
-

-
- **Электронная аналогия:** сходное строение внешних электронных слоёв или подуровней: H, Li, Na; Be, Mg; Zn, Cd, Hg; B, Al, Ga; Se, Y, La, Ac; Ce — Lu, инертные газы (ns^2nP^6)
 - **Полная электронная аналогия:** сходное электронное строение во всех степенях окисления (Ti, Zr, Hf — +4).
-

Квантовые эффекты:

Экранирование.

Ослабление связей внешних электронов с ядром в результате воздействия внутренних электронных слоёв. Приводит к усилению металличности. Сказывается на S – металлах (т. к. внутренняя электронная оболочка инертного газа экранирует ядро от валентных электронов).

Кайносимметрия.

Электроны на кайносимметричных орбиталях сильнее связаны с ядром. Приводит к ослаблению металлических свойств. Кайносимметричная орбиталь — орбиталь с новым видом симметрии, ранее не формировавшемся у данного атома

Химические и физические варианты

- Элементы –полные электронные аналоги – сходство во всех СО
 - Неполные электронные аналоги –не во всех СО
 - O..... $2s^2 2p^4$, S..... $3s^2 3p^4$
 - Se, Te, Po... $(n-1)d^{10} ns^2 np^4$ S
 - Cr, Mo, W.... $(n-1)d^5 ns^1$ Cr Se
 - Mo Te
 - W Po
-

Проникновение внешних электронов.

- По законам квантовой механики внешние электроны могут какое-то время находиться на внутренних энергетических уровнях. Приводит к ослаблению металлических свойств и уменьшению стабильности высшей валентности. Сильнее всего сказывается на тяжёлых элементах высших подгрупп. d- и f- сжатие.
 - Эффект уменьшения радиуса атома по мере заполнения внутренних d- или f- орбиталей. Приводит к увеличению энергии связи внешних электронов с ядром.
-

-
- Число главных подгрупп соответствует максимальному числу **s+p** электронов=8
 - Число переходных элементов = максимальному числу **d** элементов=10
 - 21Sc → 30Zn
 - 39Y → 48Cd
 - 57La и 72Hf → 80Hg
 - Число лантаноидов - максимальное число **f** элементов =14
-

Примеры построения электронных конфигураций атомов

Элемент	Электронная конфигурация	Применяемые правила
${}^2\text{He}$	$1s^2$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Принцип наименьшей энергии 2. Принцип Паули
${}^3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Принцип наименьшей энергии 2. Принцип Паули
${}^7\text{N}$	$\begin{array}{c} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \quad (2p) \\ \boxed{\downarrow\uparrow} \quad (2s) \\ 1s^2 2s^2 2p^3 \end{array}$	Правило Хунда: на $2p$ -орбиталях расположены три электрона с одинаковыми спиновыми квантовыми числами
${}^{19}\text{K}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	Принцип наименьшей энергии: $E_{4s} < E_{3d}$
${}^{24}\text{Cr}$	$\begin{array}{c} \boxed{\uparrow} \quad (4s) \\ \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \quad (3d) \\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 \end{array}$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Правило Хунда 2. «Проскок» электрона — переход одного s-электрона на d-орбиталь, так как <i>симметричные конфигурации d^5 и d^{10} очень устойчивы</i>
${}^{57}\text{La}$	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Указываются только валентные электроны, конфигурация внутренних электронов обозначается символом соответствующего инертного газа 2. «Аномалия» ($5d^1$, а не $4f^1$) связана с близостью по энергии $(n-1)$ d- и $(n-2)$ f-орбиталей



Характеристики атомов

- Орбитальный радиус атома **r_a**

Это размер электронного облака атома с учетом взаимодействий электронов между собой и с ядром

- Потенциал ионизации **I_i**



- Электроотрицательность χ – мера смещения электронной плотности при взаимодействии с другим атомом. Шкалы
-

Электроотрицательности элементов

- H2.1
 - Li1.0 Be1.5 B2.0 C2.5 N3.1 O3.5 F4.1
 - Na 1.0 Mg 1.3 Al1.5 Si2.5 P2.1 S2.4 Cl2.9
 - K0.9 Ca1.1 Sc1.2 Ti1.3 V1.5 Cr1.6 Mn1.6
 Fe1.7 Co1.7 Ni1.8 Cu1.8 Zn1.7 Ga1.8 Ge2.0
 As2.2 Se2.5 Br2.8
 - Rb0.9 Sr1.0 Y1.1 Zr1.2 Nb1.3 Mo1.3 Tc1.4
 Ru1.4 Rh1.4 Pd 1.4 Ag1.4 Cd1.5 In 1.5 Sn1.7
 Sb1.8 Te2.0 I2.2
 - Cs0.9 Ba0.9 La1.1 Hf1.2 Ta1.4 W1.5 Re1.5
 Os1.5 Ir1.6 Pt1.5 Au1.4 Hg1.5 Tl1.5 Pb1.6 Bi
 1.7 Po1.8 At2.0
 - Fr0.9 Ra0.9 Ac1.0
-





Лекция №4

Классификация кристаллов по виду химической

- Большинство твердых тел являются кристаллическими.
 - Многие физ.-мех. свойства кристаллических веществ определяются типом хим. связей между частицами
 - Кристаллы подразделяются на:
 - молекулярные,
 - ковалентные,
 - ионные,
 - металлические
-

Молекулярные кристаллы

- В молекулярных узлах решетки находится молекула.
- Между узлам такой решетки будет молекулярная связь (силы Вандервальса).
- Энергия связи мала: 0.4 - 4.2 кДж/моль
- кристаллы обладают –большой и летучестью и низкой температурой плавления.
- Молекулярные кристаллы - диэлектрики.
- Примеры кристаллов:

H_2O – тверд, CO_2 – тверд.,

Cl_2 – тверд, I_2 – тверд

Атомные кристаллы

- Атомные кристаллы с металлической связью или атомные металлические решетки $Me \square Me^{+n} + n_e$
 - Металлические кристаллы, в силу металлической связи обладают:
 - хорошей теплопроводностью
 - высокой проводимостью
 - Атомные кристаллы с ковалентной связью, обладающей направленностью и насыщенностью, имеют:
 - невысокое координационное число,
 - высокие температуры плавления и твердость
 - Ковалентные кристаллы - диэлектрики, полупроводники с электронной проводимостью
 - энергия кристаллической решетки велика (она определяется прочностью ковалентной связи)
-

Ионные кристаллы

- Примеры - NaCl, CsCl
 - В узлах – ионы, между которыми кулоновские взаимодействия.
 - Ионная связь: ненаправленная, ненасыщенная
 - Кристалл – как одна большая молекула
 - За счет ионной связи кристаллы обладают:
 - малая твердость
 - Ионные кристаллы - диэлектрики, полупроводники
 - высокая температура плавления
 - В реальных кристаллах имеют место дефекты – нарушения дальнего порядка в расположении частиц (атомов, ионов) кристаллической решетки.
-

Лекция №5

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.

- ❑ Химическая кинетика – учение о скорости протекания хим. процессов
 - ❑ В химических процессах участвуют газообразные, жидкие и твердые вещества
 - ❑ Скорость хим. реакции зависит:
 - от природы реагирующих веществ
 - от концентрации
 - от условий протекания (P, T, V , примеси, катализаторы)
 - ❑ Химические реакции или хим. система подразделяются на гомогенные и гетерогенные:
 - система из нескольких фаз – гетерогенная
 - однофазная система – гомогенная
 - ❑ Фаза – физически, химически и энергетически однородная среда, отделенная от других частей системы поверхностью раздела
-

Скорость химической реакции

- Кинетика позволяет устанавливать, с какой скоростью проходит данное хим. превращение.
 - Скорость хим. реакций – число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени t в единице объема V .
 - Скорость реакции количественно определяется по изменению концентрации в единицу времени, в единицу реагирующего пространства.
 - Концентрация (С) – количество вещества в единице объема (V)
 - Истинная скорость реакции в данный момент времени t определяется как 1 производная от С реагирующих веществ
 - Для реакции $A + B = C$
$$\bar{V} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$
-

Продолжение

Скорость химической реакции

- $V = +/- dC/dt = - dC_a/dt = dC_b/dt = dC_c/dt$
 - Знак «+» - изменение концентрации образующего продукта, знак «-» изменение вещества, вступающего в реакцию
 - Скорость реакции величина, обратная времени
 - Пример 2-х газообразных веществ:
 - Взаимодействие между молекулами – при столкновении
 - Чем чаще столкновения – тем быстрее превращения, тем больше скорость реакции
 - На скорость гетерогенной реакции влияет состояние границы раздела.
-

Закон действующих масс.

- **Закон действия масс** – основной закон химической кинетики (1867 г, К. Гульдберг и Вааге).
 - При постоянной температуре скорость хим. реакции V пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. $V \approx n$, где n - концентрация
 - Для гомогенной реакции $A + B = C$, закон математически выражается: $V = K_{пр} [A][B]$
 - $K_{пр}$ – константа прямой реакции, учитывает природу реагирующих веществ, не зависит от концентраций реагирующих веществ
 - Константа скорости реакции (K) равна скорости реакции, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно 1
 - $V = K$ при $[A] * [B] = 1$, где $[A]$ и $[B]$ - молекулярные концентрации, вступающих в реакцию веществ
-

Продолжение

Закон действия масс

- В случае, когда m молекул вещества А одновременно реагирует с n молекулами В уравнение :
 - $V = K [A]^m * [B]^n$.
 - Скорость реакции с течением времени непрерывно уменьшается. Это связано с расходом реагирующих веществ, с уменьшением их концентраций.
 - Скорость реакции – это скорость в данный момент времени.
 - Примеры: $H_2 + Y_2 = 2HY$ $V = K [H_2][Y_2]$
 - $2NO + O_2 = 2NO_2$ $V = K [NO]^2 [O_2]$
 - Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ не подходит для сложных веществ.
 - Твердые вещества реагируют только с поверхностью.
 - В этом случае скорость реакции зависит не от объемной концентрации, а от величины поверхности твердого вещества
-

Продолжение

Скорость химической реакции

- При одновременном участии в реакции растворенных и газообразных веществ скорость реакции изменяется в зависимости от концентрации газообразных или растворенных веществ.
 - Примеры: $C_2 + O_{2г} = CO_{2г}$ $V = K [O_2]$
 - $CaCO_{3тв} = CaO_{тв} + CO_2$ $V = K$
 - $2NO_г + O_{2г} = 2 NO_{2г}$ $V = K [NO]^2 [O_2]$
 - Молекулярность реакции: Число молекул одинаковых или разных, одновременно участвующих в элементарном химическом акте, называется молекулярностью реакции. Реакции бывают 1-, 2-х, и 3-х - молекулярные
-

Порядок реакции

- Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ в выражении скорости реакции и может изменяться от нуля до трех.
 - Взаимодействие может протекать путем столкновения 2-х или трех реагирующих частиц, одновременное столкновение более трех частиц маловероятно
 - Реакции, в уравнении которых входят большее число частиц протекают в несколько стадий.
 - Пример: $4\text{YCl}_{\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - В этих случаях закон действующих масс применим к отдельным стадиям процесса, но не к реакции в целом
 - Для гомогенных систем молекулярность и порядок реакции совпадают, а для гетерогенных - нет
-

Влияние температуры

- ❑ Опытным путем установлено, что при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакций увеличивается в 2-3 раза.
 - ❑ При понижении температуры скорость реакции уменьшается во столько же раз
 - ❑ Число показывающее, во сколько раз увеличивается скорость хим. реакции, константа скорости. При увеличении температуры на 10° называется – температурным коэффициентом реакции γ
 - ❑ $V_{t^{\circ}_2} = V_{t^{\circ}_1} * \gamma^{t^{\circ}_2 - t^{\circ}_1 / 10}$; $\gamma = V_{t^{\circ}_{+10}} / V_{t^{\circ}} = K_{t^{\circ}_{+10}} / K_{t^{\circ}}$
-

Присутствие катализатора

- Катализатор – это вещество, которое изменяет скорость реакции, но само после реакции остается химически неизменным и в том же количестве, что и до реакции
 - Для гетерогенных систем. Где реакции идут на поверхности раздела фаз, скорость реакции зависит и от величины поверхности соприкосновения между реагирующими фазами.
 - Диффузия тоже обуславливает скорость гетерогенной реакции. К поверхности раздела притекают новые порции реагирующих веществ.
 - Увеличение диффузии (встряхивание, перемешивание) увеличивает скорость реакции.
-

Лекция №6:

Химическое равновесие. (Химическая кинетика)

- Большинство химических реакций являются обратимыми, то есть могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Рассмотрим обратимую реакцию:



- Скорости прямой и обратной реакций связаны с концентрациями реагентов следующими уравнениями:

$$V_{x.p.пр} = k_{пр}[A]^a \cdot [B]^b \quad \text{и} \quad V_{x.p.обр} = k_{обр}[C]^c \cdot [D]^d$$

- С течением времени скорость прямой реакции будет уменьшаться вследствие расхода реагентов А и В и понижения их концентраций.
 - Скорость обратной реакции по мере накопления продуктов С и D будет возрастать.
-

Продолжение

Химическое равновесие.

- Через некоторый промежуток времени скорости прямой и обратной реакций сравниваются друг с другом.
 - Установится состояние системы, которое называется химическим равновесием.
 - Для определения обратимости хим. процесса в уравнении реакции заменяется противоположными стрелками: $\text{y}_2 + \text{h}_2 \rightleftharpoons 2\text{h}_\text{y}$
 - \vec{V}_1 - скорость прямой и \overleftarrow{V}_2 - обратной реакций.
 - \vec{K}_1 и \overleftarrow{K}_2 - константы скорости прямой и обратной реакц.
 - $[\text{A}] [\text{B}] [\text{C}] [\text{D}]$ - равновесные концентрации реагирующих веществ в реакции: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$
 - По закону действия масс: $\vec{V}_1 = \vec{K}_1 [\text{A}] \cdot [\text{B}]$, $\overleftarrow{V}_2 = \overleftarrow{K}_2 [\text{C}] \cdot [\text{D}]$
-

Продолжение

Химическое равновесие

- При установившемся равновесии скорости обеих реакций равны: $\vec{K}_1 [A] \cdot [B] = \overleftarrow{K}_2 [C] \cdot [D]$
 - $\vec{K}_1 / \overleftarrow{K}_2 = [A] \cdot [B] / [C] \cdot [D] = K$
 - Постоянная K называется константой равновесия.
 - K – характерная для каждой реакции величина, не зависит от концентрации, не изменяется с t °.
 - Константа равновесия – постоянная, при данной температуре величина. Выражает соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции и исходных веществ.
 - Чем больше K , тем «глубже» протекает реакция, т.е. больше выход ее продуктов.
-

Продление Закон действия масс к обратимым реакциям

- При обратимых реакциях равновесие наступает тогда, когда произведение концентраций образующихся веществ, деленное на произведение концентраций исходных веществ. Станет равным некоторой пост. величине для данной реакции, при данной t° .
 - Если вещества участвуют в реакции в количестве нескольких молей: $aA + bB = cC + dD$. То уравнение константы равновесия: $[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = K$ - математическое выражение закона действующих масс, позволяющее рассчитывать состав равновесной реакционной смеси.
 - При участии твердых веществ в реакции – концентр. их не входят в выражение K .
-

Продолжение

Закон действия масс к обратимым реакциям

-
- $\text{CO}_2(\text{gas}) + \text{C}(\text{тв}) = 2\text{CO}$ $K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$
- Состояние равновесия сохраняется при неизменных внешних условий (P, V, T) с изменением – смещение хим. равновесия
- Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье
- Если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия. (т.е. в направлении реакции противодействующей произведенному изменению)
-

Принцип Ле Шателье

Влияние концентрации

- Если увеличить концентрацию исходных веществ, то система будет стремиться быстрее их израсходовать, то есть сместится в сторону образования продуктов.
 - Если в системе увеличить концентрацию продуктов, то система сместится в сторону исходных веществ.
 - В соответствии с принципом Ле Шателье, введение в равновесную систему доп. количества вещества вызывает смещение равновесия в направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается.
 - Пример: $\text{N}_2(\text{gas}) + 3\text{H}_2(\text{gas}) = 2\text{NH}_3(\text{gas})$
 - Увеличение концентрации водорода – ускорение прямой реакции, равновесие смещается вправо, увеличивается знаменатель дроби
-

Продолжение

Принцип Ле Шателье

- $K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$, K не зависит от концентр., для обеспечения ее постоянства, необходимо увеличение числителя, т.е. произошло увеличение конц. $[\text{NH}_3]$, равновесие сместилось вправо.
 - Уменьшение концентрации исходных веществ N_2 и H_2 приведет к смещению равновесия справа налево, в результате концентрации N_2 и H_2 вновь увеличатся за счет разложения аммиака.
 - Влияние давления
 - При увеличении общего давления равновесие смещается т.о, что общее давление снижается, т.е., смещается в направлении той реакции, которая протекает с уменьш. числа моль газообраз. веществ.
-

Продолжение

Влияние давления

- Увеличение давления системы приведет к смещению равновесия слева направо, то есть в направлении реакции синтеза аммиака, при этом число моль газообразных веществ уменьшится (из 4-х моль исходных веществ образуется 2 моль продуктов), а соответственно уменьшится и общее давление системы.
 - При уменьшении давления – смещение влево.
 - Равновесие реакции при равном числе молекул не смещается при изменении давления: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$
 - Вывод: При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа, при уменьшении – в сторону образования большего числа молекул газа
-

Продолжение

Влияние температуры на состояние химического равновесия

- Повышение температуры ускоряет все хим. реакции. Для разных реакций эти ускорения различны.
 - Скорость прямой и обратной реакций изменяется не в одинаковое число раз.
 - Равновесие наступает, при иных, чем прежде концентрациях каждого из веществ.
 - Следствие: Каждой температуре соответствует свое состояние равновесия.
 - Направление, в котором смещается равновесие при изменении t° , определяется правилом Вант-Гоффа (частный случай Ле Шателье)
 - Если температура системы, нах. в равновесии изменяется, то при повышении t° равновесие смещ.
-

Продолжение

Влияние температуры и катализаторов на состояние химического равновесия

- В сторону процесса, идущего с поглощением тепла (эндотермическая реакция) и при понижении t° - с выделением тепла (экзотермическая реакция).
 - О влиянии температуры на положение равновесия судят по тепловому эффекту реакции.
 - Например, уменьшение температуры сместит равновесие реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ ($\Delta H^{\circ} = -180$ кДж) справа налево, то есть в направлении экзотермической реакции, идущей с выделением тепла. Температура системы в результате повысится.
 - Влияние катализатора. Катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакцию, и поэтому не смещают химическое равновесие. Они способствуют более быстрому достижению равновесного состояния.
-