

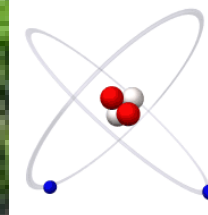
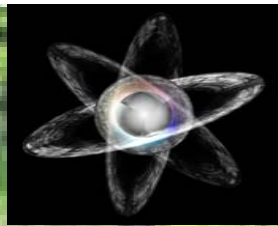
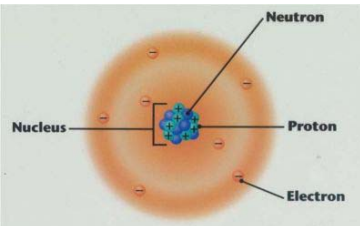


ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

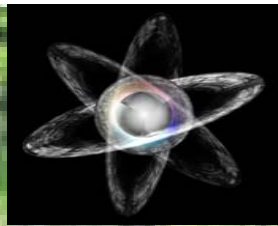
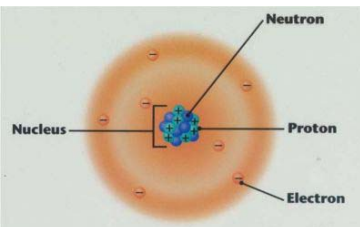
***9 МЕХАНИЗЪМ НА
ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ.
АКТИВИРАЩА ЕНЕРГИЯ.
ЕНЕРГЕТИЧНА ДИАГРАМА***

***Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg***

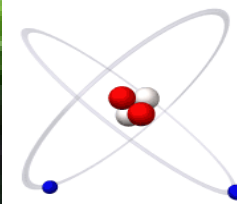
Въведение



Познаването на механизмите за протичане на химичните реакция дава възможност да се създават условия за пълното им протичане в желана посока и с необходимата скорост.



Възможни механизми



Възможните механизми на тази реакция са следните три бимолекулни реакции:



Ако при взаимодействието на няколко изходни вещества се получава един краен продукт:



$$V = K C_{A_1}^{m_1} C_{A_2}^{m_2}$$



Порядък на реакцията

$\sum m_i$ определя порядъка на реакцията

- ♥ Нулев
- ♥ Първи
- ♥ Втори и т.н.

$$V = k C_{A1}$$

$$V = k C_{A1}^2 \quad V = k C_{A1} C_{A2}$$

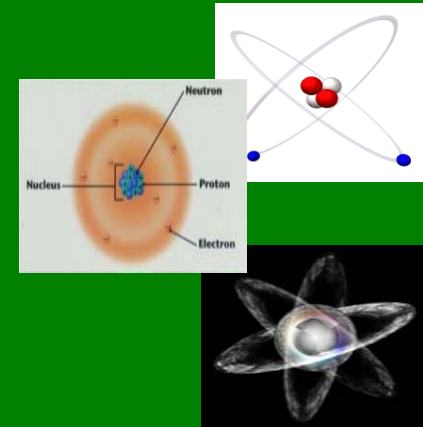
Пример: $A \leftrightarrow B$

$$V = -dC_A/dt = dC_B/dt = k C_A$$

$$dC_A/dt = -k C_A \quad \int dC/dt = - \int Kt$$

$$\ln C \underset{\substack{\uparrow \\ C_A}}{C_{A0}} = -Kt \underset{\substack{\uparrow \\ t}}{t_0} + \text{const} \rightarrow \ln C_{A0} - \ln C_A = K t$$

$$\ln C_A / C_{A0} = -K t \rightarrow C_A = C_{A0} e^{-Kt}$$



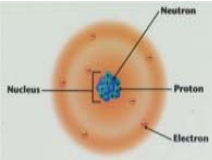
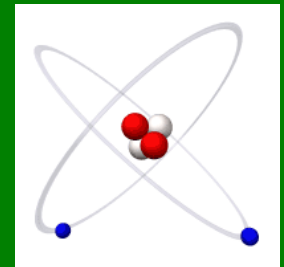
Реакция от първи порядък

$$V = k C_{A1}$$

$$\ln C_A / C_{A0}$$

K

t





Енергетична бариера

Енергетичното състояние на молекулите има важно значение за участието им в дадена реакция. Само молекулите, които имат по-висока енергия от определена стойност E^* , наречена енергетична бариера, могат да участват успешно в съответната реакция:

$$N^* = N e^{-E^* / RT}$$

Където:

N^* - брой молекули с енергия, по-голяма от енергетичната бариера;

N – общ брой молекули в средата;

R - универсална газова константа;

T – абсолютна температура

Активираща енергия

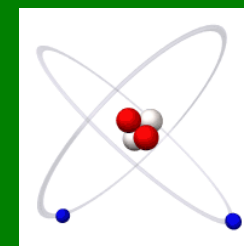
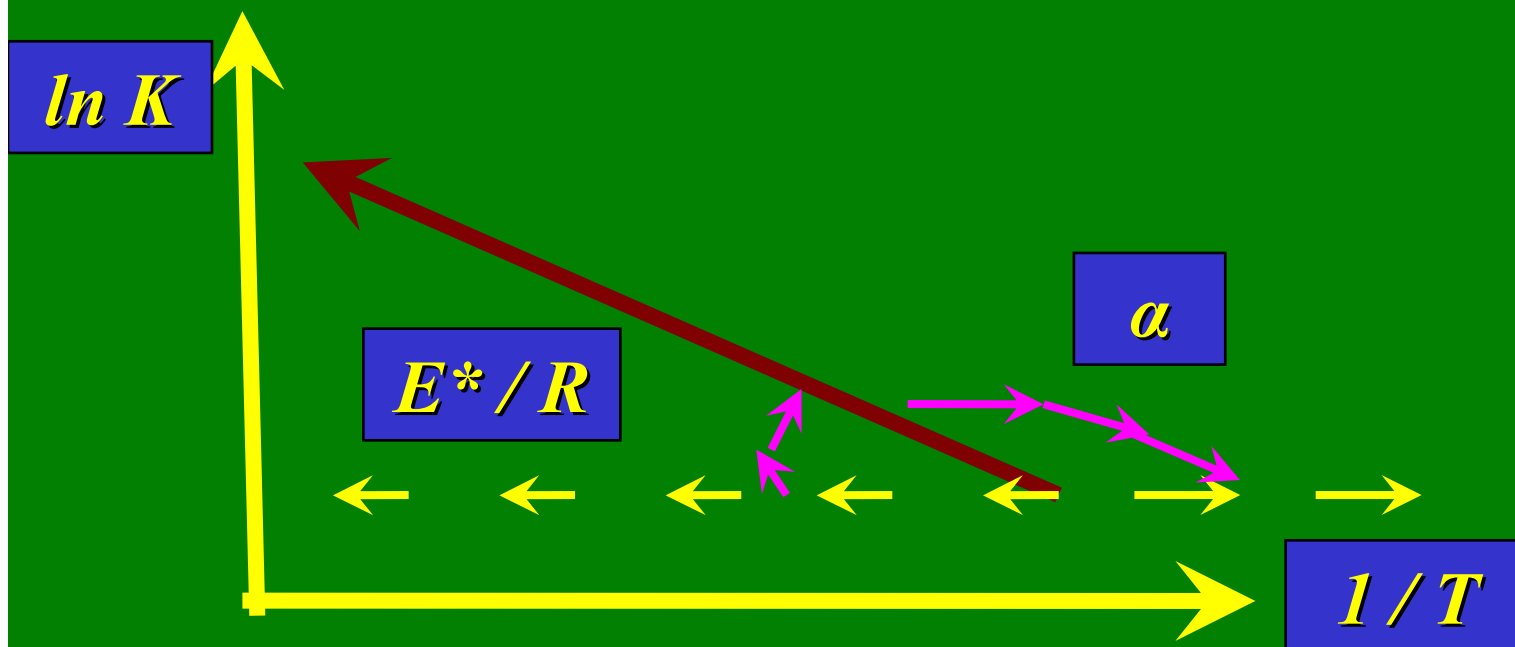


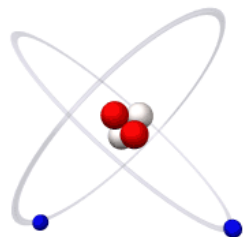
Арениус е установил, че между енергетичната бариера на една реакция и нейната скоростна константа K съществува следната зависимост:

$$K = B e^{-E^*/RT} \rightarrow \ln K = \ln B - E^*/RT,$$

Където B е множител

Тази зависимост има следния графичен вид:

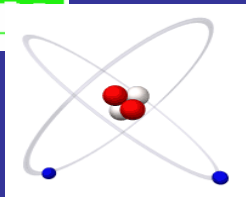




ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

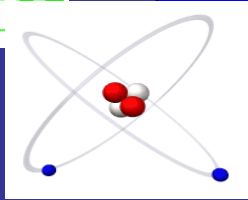
**10 ВЛИЯНИЕ НА КАТАЛИЗАТОРИТЕ
ВЪРХУ СКОРОСТТА НА ХИМИЧНИТЕ
РЕАКЦИИ. ВИДОВЕ КАТАЛИЗА**

Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg



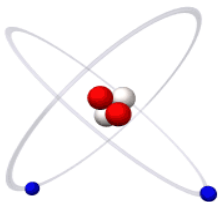
Въведение

Съществуват реакции, които при обикновени условия не протичат, или се извършват с много ниска скорост. При прибавяне на определено вещество в реакционната среда, скоростта на такива реакции съществено се увеличава. Тези вещества образуват междинни продукти с реагиращите компоненти, но не участват в основната реакция и се наричат **катализатори**



Механизъм на въздействие на катализаторите

Ролята на катализаторите се състои в промяна на реакционния път в енергетичната крива на реакцията и намаляване на активиращата енергия и енергетичната бариера, в резултат на което енергията на реакцията се оказва достатъчна за протичането ѝ



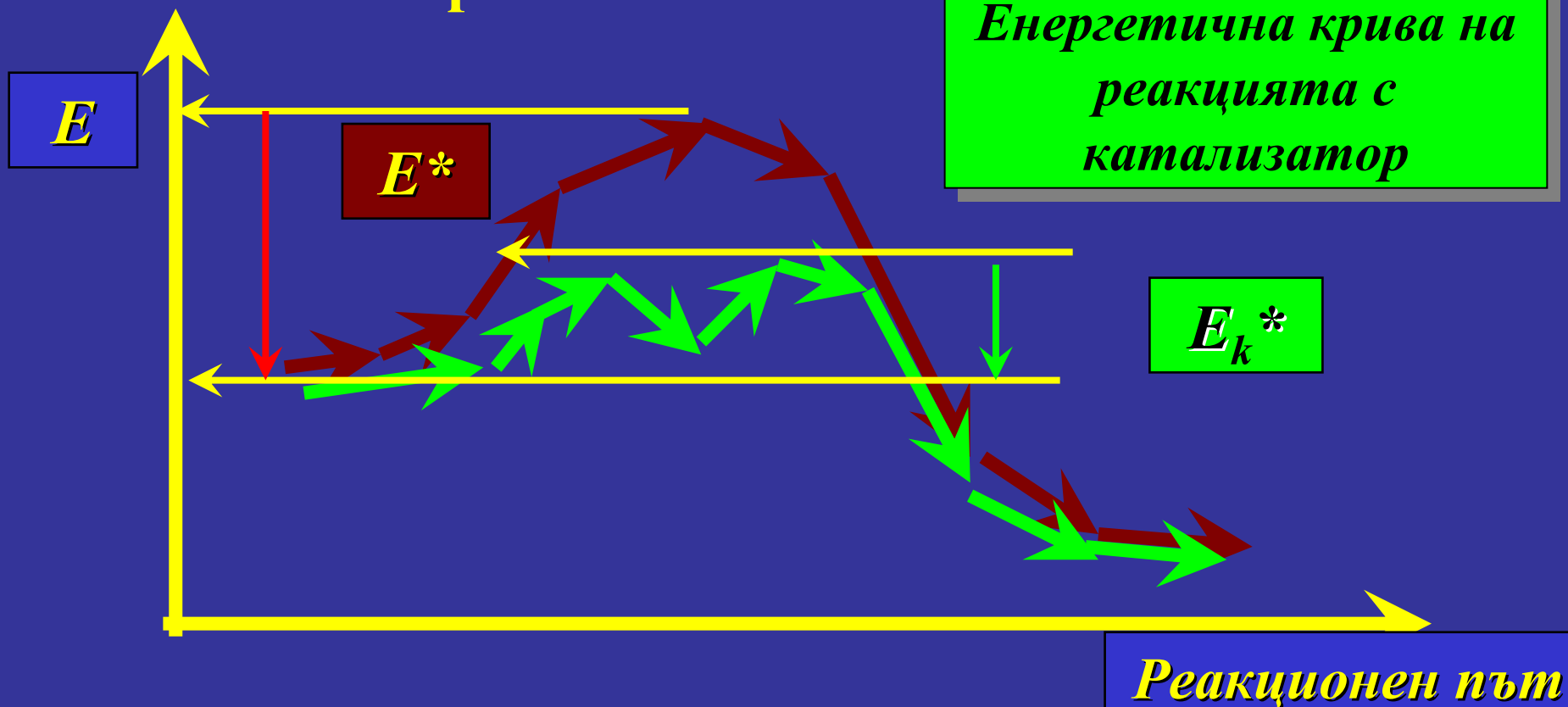
Механизъм на реакцията при участие на катализатор

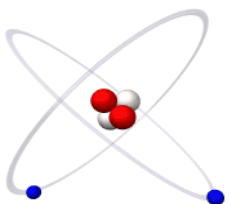


K - катализатор

Енергетична крива на реакцията без катализатор

Енергетична крива на реакцията с катализатор



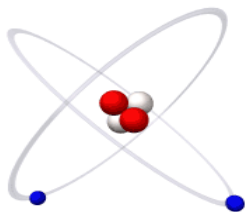


Видове катализ



♥ **Хомогенен катализ**- реагиращите вещества и прибавеният катализатор са в едно и също агрегатно състояние;

♥ **Хетерогенен катализ**- катализаторът има различно агрегатно състояние от това на реагиращите вещества и реакцията протича върху неговата повърхност;



Хомогенен катализ



Където R е реагент;

K - катализатор;

P – временен комплекс между реагент и катализатор;

A – краен продукт на реакцията

Скоростната константа на първата реакция K_1 има следния вид:

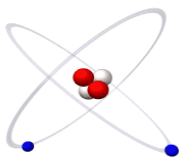
$$K_1 = [P] / [R] [K] \quad \text{закон за действие на масите}$$

$$P = K_1 [R] [K]$$

Определяща е скоростта на втората реакция:

$$V = K_2 [P] \quad \text{заместваме с израза за P:}$$

$$V = K_1 K_2 [R] [K]$$



Заклучение



Следователно, скоростта на една хомогенна каталитична реакция зависи от следните фактори:

♥ скоростните константи на междинните реакции, в които участва и катализаторът;

♥ концентрациите на реагиращите вещества;

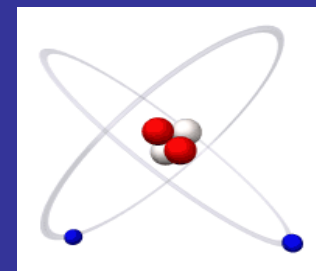
♥ концентрацията на катализатора

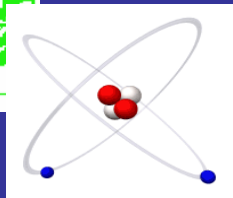


ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

*11 ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ.
НЕОБРАТИМИ И ОБРАТИМИ
ХИМИЧНИ РЕАКЦИИ.
РАВНОВЕСНА КОНСТАНТА*

*Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg*





Въведение

Преобладаващата част от реакциите протичат и в двете направления и се наричат обратими, но има и такива, които са изтеглени почти изцяло по посока на крайните продукти и са необратими. Някои реакции протичат в двете направления в определен температурен интервал като обратими, но при повишаване на температурата също се изтеглят само в едната посока и стават необратими.

Cu



Примери

Ne



Горната реакция е необратима

$\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ обратима в температурния интервал 400 – 3000 °C

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ необратима над 3000 °C

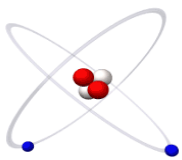


$$V_1 = K_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{J}_2} \quad V_2 = K_2 C_{\text{HJ}}^2$$

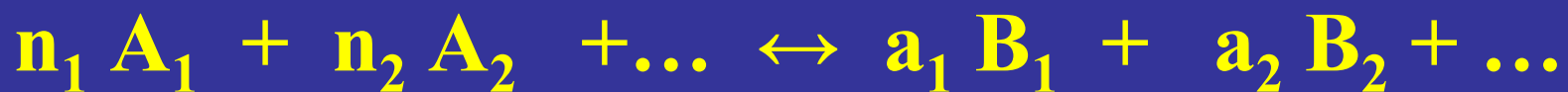
$$V_1 = V_2 = K_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{J}_2} = K_2 C_{\text{HJ}}^2$$

$$K_c = K_1 / K_2 = C_{\text{HJ}}^2 / \{C_{\text{H}_2} C_{\text{J}_2}\}$$

K_c е равновесна константа и е постоянна величина за определена температура

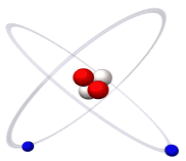


Принцип на Льо Шателие Браун



$$K = \frac{C_{B_1}^{a_1}}{C_{A_1}^{n_1}}$$

Равновесната константа на една реакция е равна на съотношението от концентрациите на крайните продукти и реагиращите вещества на степен техните стехиометрични коефициенти



Фактори, влияещи върху равновесната константа

♥ Концентрация на реагиращите вещества и продуктите от реакцията



♥ Налягане

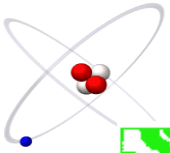


$$2 \times 22.4 + 22.4 = 67.2 \qquad 2 \times 22.4 = 44.8$$

$$V_1 > V_2$$

♥ Температурата в реагиращата система

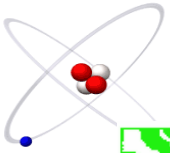
При повишаване на температурата, равновесието се отмества към ендотермичната реакция с поглъщане на топлина



ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

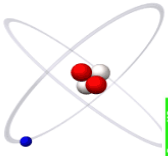
12 *ВИДОВЕ ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ
ИСТИНСКИ РАЗТВОРИ
КОНЦЕНТРАЦИЯ НА РАЗТВОРИТЕ
ПАРНО НАЛЯГАНЕ*

*Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg*



Въведение

Система, в която частиците на едно вещество са равномерно диспергирани сред частиците на друго вещество, се нарича дисперсна система. Диспергираното вещество формира дисперсната фаза, а останалата част от системата – дисперсната среда. Приема се, че за дисперсна среда служи веществото, чието агрегатно състояние съвпада с агрегатното състояние на цялата дисперсна система.



Видове дисперсни системи

- ♥ грубо дисперсни- с размери на фазата $> 5 \cdot 10^{-5}$ cm
- ♥ колоидно дисперсни – от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ cm
- ♥ молекулни разтвори- $< 10^{-7}$ cm

Когато размерите на дисперсната фаза са съизмерими с тези на дисперсната среда, дисперсната система е истински разтвор. Той е хомогенна дисперсна система, чиято фаза е с променлив състав и съдържа няколко компонента. Хомогенността отличава разтворите от простите смеси, а променливият състав- от химичните съединения.



Разтвори

Разтворите се състоят от разтворител и разтворено вещество. И двата компонента могат да бъдат в трите агрегатни състояния при възможни 9 комбинации между тях. Най-голямо значение имат разтворите на твърдо вещество в течен разтворител. Количественото съотношение между двата компонента на разтвора се нарича концентрация.

♥ **масова процентна концентрация- $g / 100 g$**

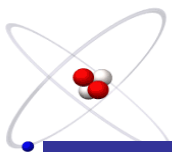
разтвор

♥ **обемна процентна- $g / 100 cm^3$ разтвор**

♥ **моларна- брой $mol dm^{-3}$ разтвор**

♥ **молална брой $mol kg$ разтвор**

♥ **нормална- брой $eqv dm^{-3}$ разтвор**



Видове разтвори

В зависимост от стойностите на концентрацията различаваме следните разтвори

♥ **концентрирани**

♥ **умерено концентрирани**

♥ **разредени**

♥ **обемни отношения- например H_2SO_4 1 : 4**
означава 1 обем H_2SO_4 в 4 обема H_2O



Същност на разтварянето

Разтварянето е динамичен процес, при който на граничната повърхност между разтварящото се вещество и разтвора едновременно протичат два противоположни процеса

- ♥ частици от твърдото вещество преминават в разтвора
- ♥ част от разтвореното вече вещество се отлага отново върху твърдата фаза (кристализиране).

За дадена температура и налягане се установява равновесие, когато скоростите на разтваряне и кристализиране се изравняват. Образуваният разтвор има максимална концентрация за тези условия и се нарича наситен. Разтвор с по-ниска от тази концентрация е ненаситен, а с по-голяма - преситен. Последният е нестабилен и бързо преминава в наситен.



Солватна теория за разтварянето

Разтварянето не е само физичен процес, а между разтвореното вещество и разтворителя протичат и взаимодействия, близки до химичните.

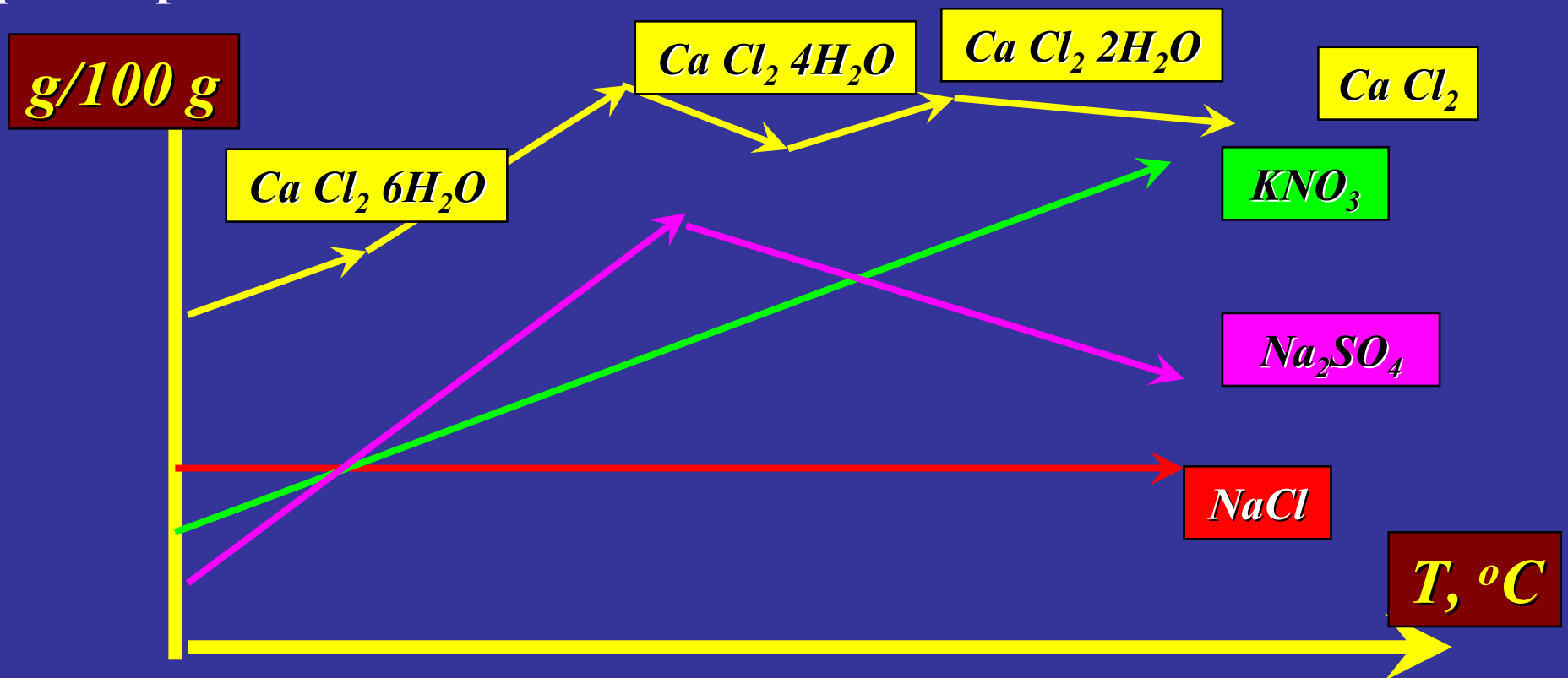
Менделеев обяснява този процес със **солватната** теория, според която разтварянето е физико-химичен процес между разтвореното вещество и разтворителя с образуване на солвати. Те са нетрайни и нямат точно определен стехиометричен състав.

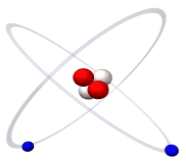
Разтворимостта на твърдите вещества в течностите зависи както от тяхната природа, така и от тази на разтворителя. Тя се определя от структурата на разтвора и силите на взаимодействие между съставните му компоненти. Полярните вещества се разтварят добре в полярни разтворители, а неполярните- в неполярни.



Крива на разтворимост

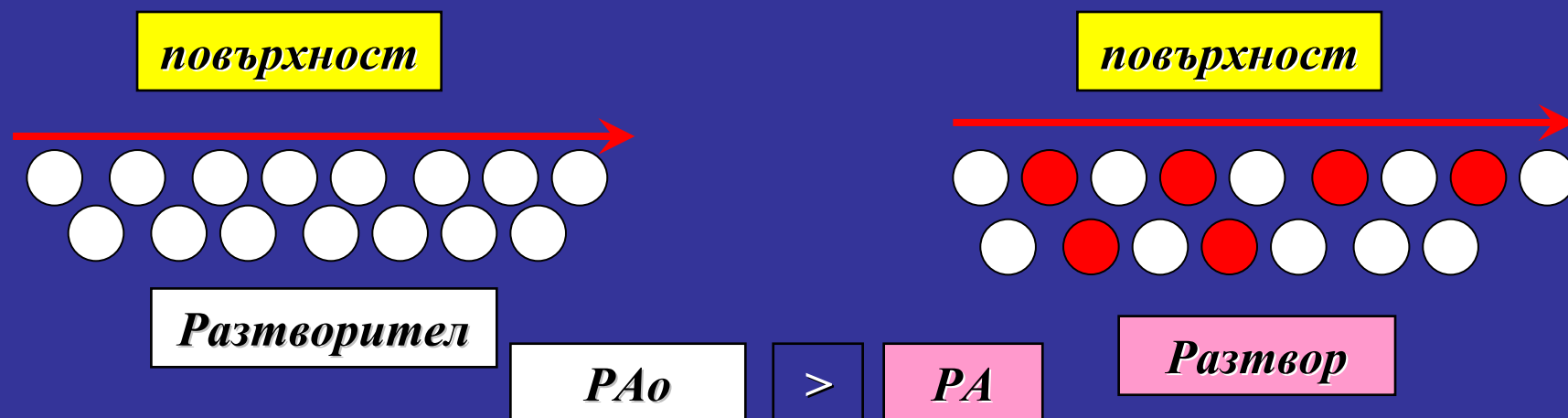
Разтворимостта се определя от равновесната концентрация на наситения разтвор на веществото при определена температура. Повечето вещества увеличават разтворимостта си при повишаване на температурата. Влиянието на температурата върху разтворимостта се представя чрез крива на разтворимостта





Парно налягане

Парното налягане е мярка за равновесието, което се установява между разтварящите се от повърхността на твърдото вещество молекули и тези, които обратно се задържат върху твърдата фаза

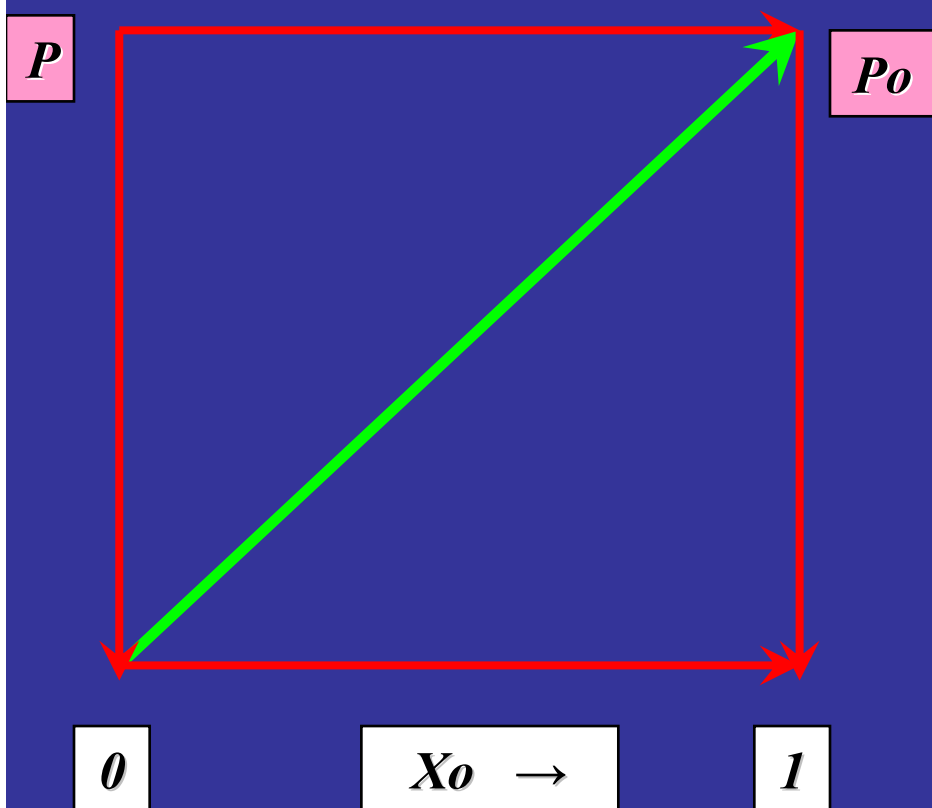


Броят на молекулите от разтворителя, които имат достъп до повърхността е по-малък в разтвора спрямо чистия разтворител и затова парното налягане над разтвора е по-малко от това на чистия разтворител $P_A < P_{A0}$



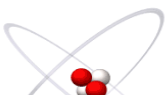
Закон на Раул

Според закона на Раул парното налягане на всеки компонент от разтвора е пропорционално на неговата моларна част. Разтвори, за които е валиден този закон се наричат идеални.



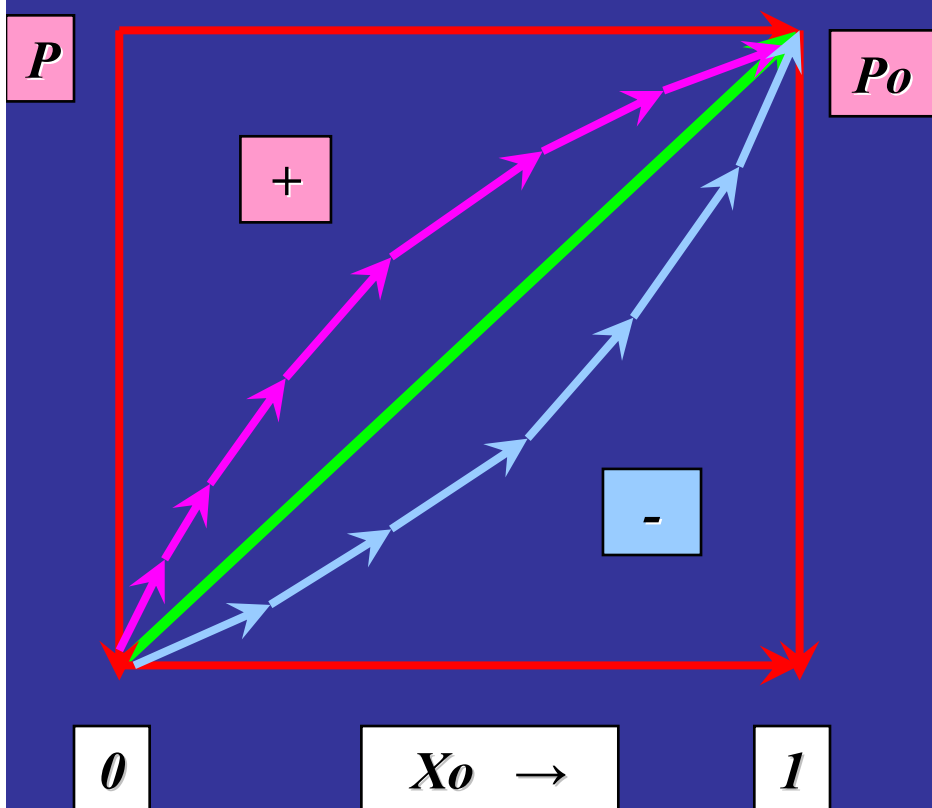
$$P = P_0 X_0$$
$$X + X_0 = 1$$
$$(P_0 - P) / P_0 = X$$

P-налягане на разтвора
*P*₀- налягане на чистия
разтворител
X- моларна част на
разтвореното вещество
*X*₀- моларна част на
чистия разтворител



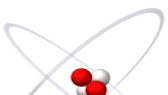
Отклонения от Закона на Раул

При идеалния разтвор силите на взаимодействие между разтвореното вещество и разтворителя са еднакви с тези между молекулите на чистия разтворител.



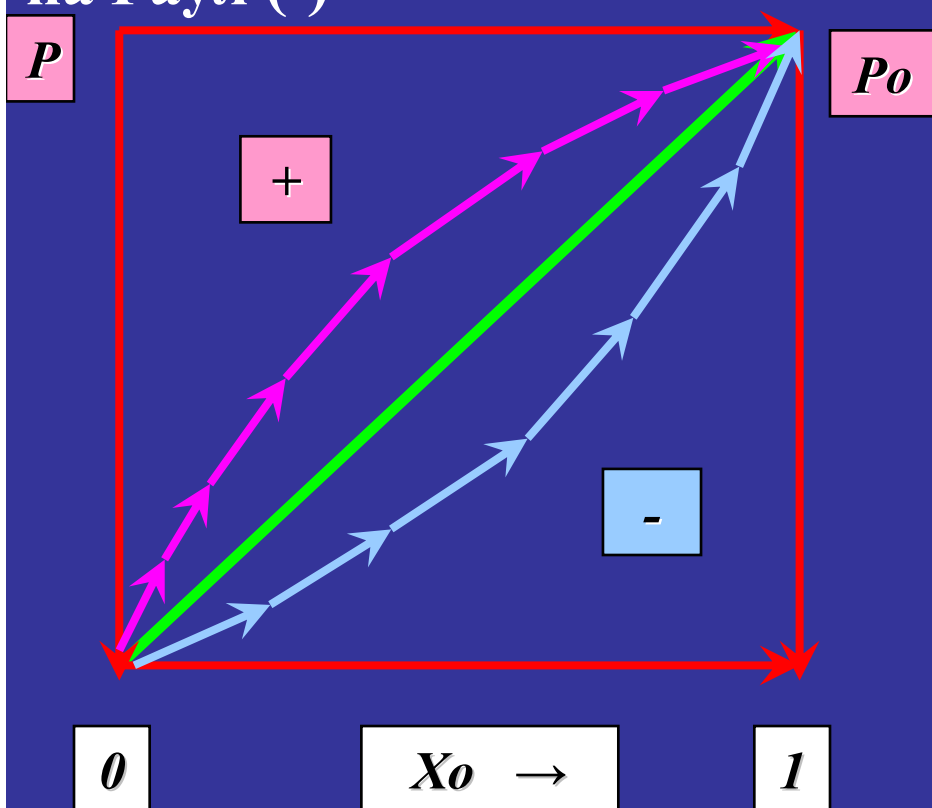
$$P = P_0 X_0$$
$$X + X_0 = 1$$
$$(P_0 - P) / P_0 = X$$

P-налягане на разтвора
*P*₀- налягане на чистия разтворител
X- моларна част на разтвореното вещество
*X*₀- моларна част на чистия разтворител

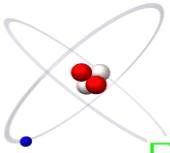


Отклонения от Закона на Раул

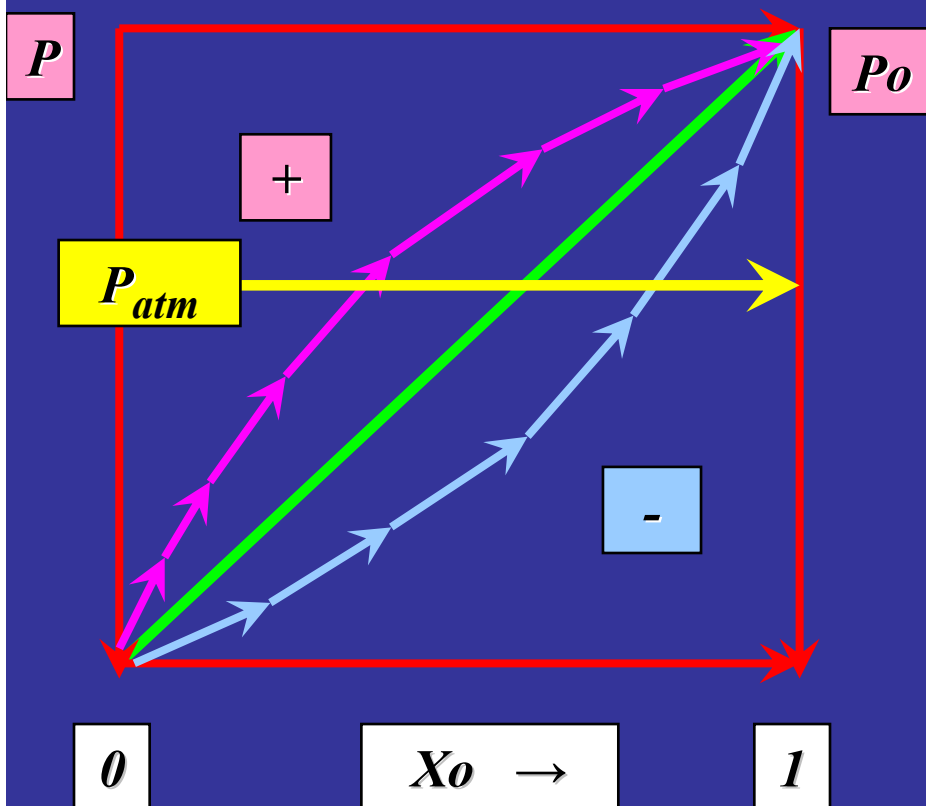
Ако молекулите на разтворителя са свързани по-здраво с молекулите на разтвореното вещество, отколкото с други молекули от разтворителя, парното налягане над разтвора е по-ниско и се наблюдава отрицателно отклонение от закона на Раул (-)



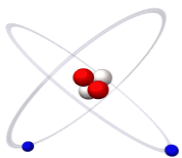
Когато силите между молекулите на разтворителя и разтвореното вещество са по-слаби, отколкото между молекулите на самия разтворител, това улеснява отделянето на молекулите на разтворителя от повърхността на разтвора и парното налягане на разтвора се увеличава- наблюдава се положително отклонение от закона на Раул (+).



Кипене. Закон на Коновалов



Кипене на даден разтвор настъпва, когато парното налягане над разтвора се изравни с атмосферното налягане. Парите на разтворите ще са по-богати на този компонент (разтворено вещество или разтворител) който в основно състояние има по-високо парно налягане (по-летливия компонент). Това е законът на Коновалов

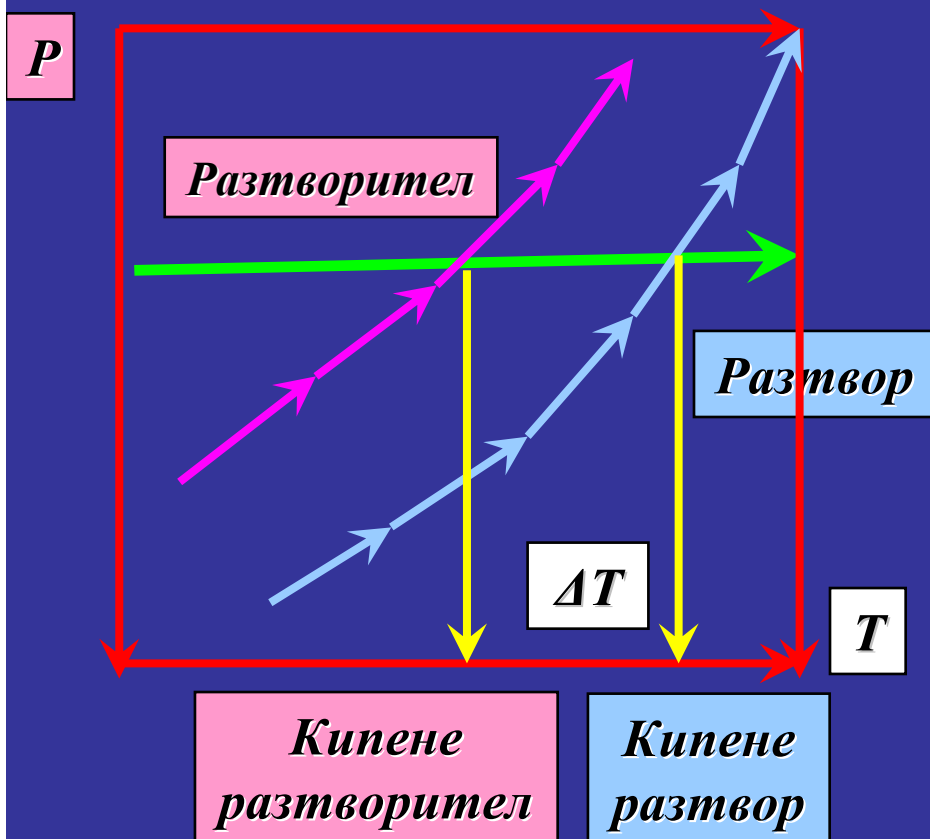


Ебулиоскопия

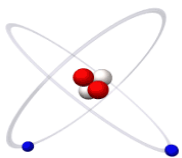
$$\Delta T = E_e C_m$$

E_e - ебулиоскопска const

C_m - моларна концентрация



Тъй като разтворът винаги има по-малко молекули от разтворителя, парното налягане на разтвора ще е винаги по-ниско от чистия разтворител. За това достигането на парното налягане до атмосферното ще се реализира при по-висока температура за разтвора в сравнение с чистия разтворител. Разтворите кипят при по-висока температура, отколкото чистия разтворител (ебулиоскопия)

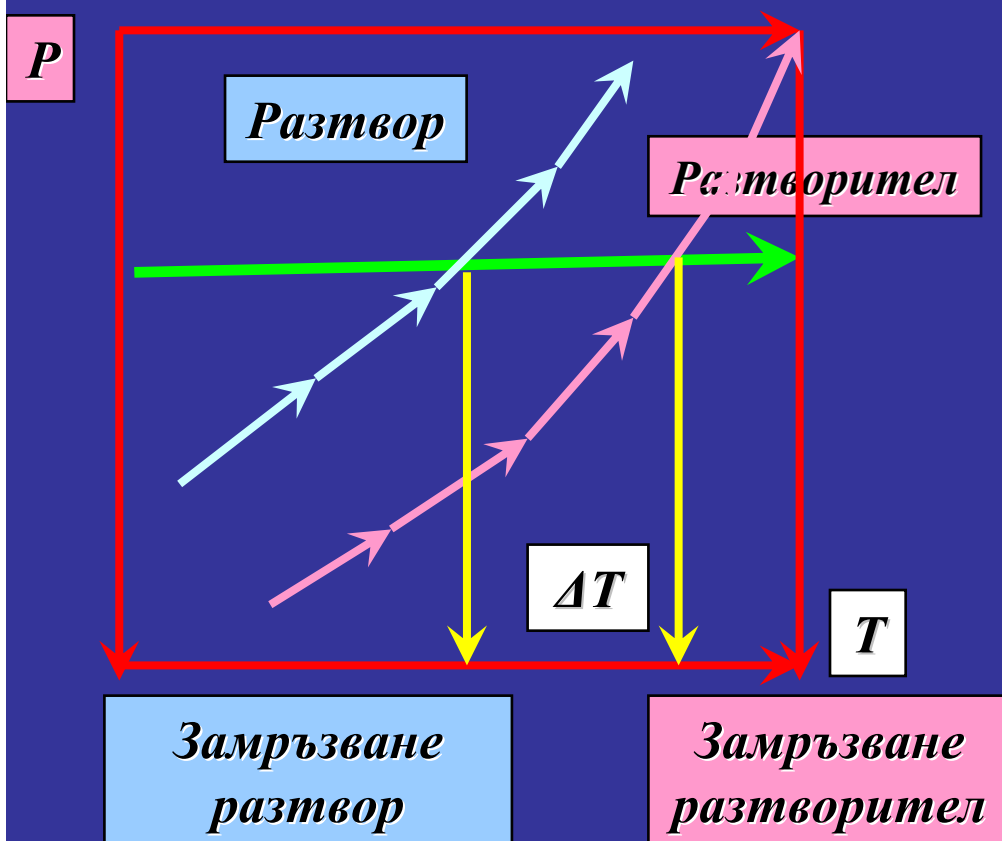


Криоскопия.

$$\Delta T = E_k C_m$$

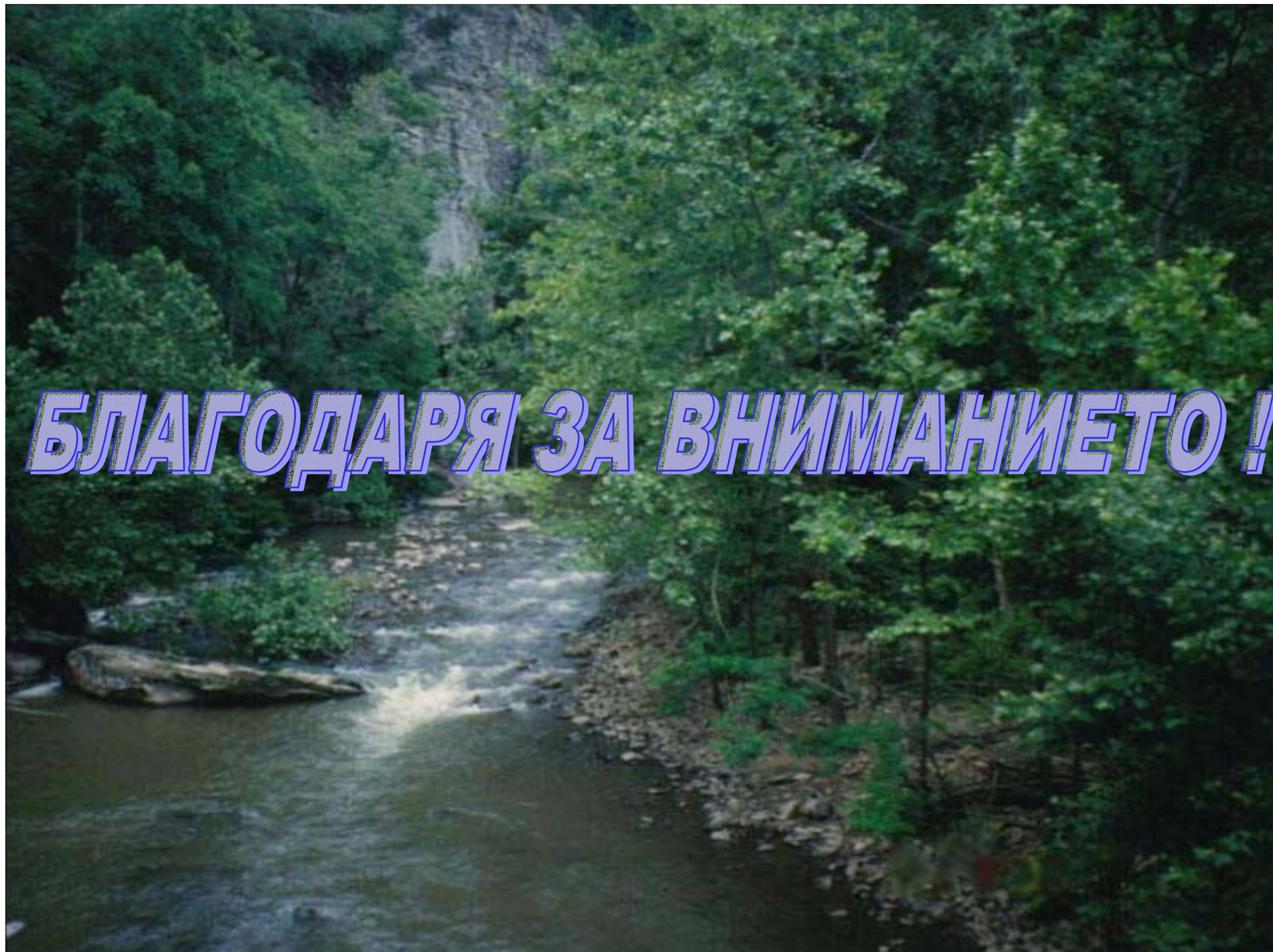
E_k - криоскопска const

C_m - моларна концентрация



Аналогично, температурата на замръзване на разтвора е по-ниска от тази на чистия разтворител. Разтворите замръзват при по-ниска температура, отколкото чистия разтворител, а явлението се нарича **криоскопия**

E_e и E_k се определят експериментално при $C_m = 1 \text{ mol}$



БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО !