Теория-кинетика

Основные понятия кинетики: скорость реакции, энергия активации. Равновесие.

Теплота и энергия

- Химические процессы всегда сопровождаются выделением или поглощением энергии
- Теплота (Q) – это энергия, которая переходит от одного тела к другому между телами с разной температурой, другими словами, мера переноса энергии между телами при разнице температур
- Внутренняя энергия (U) –энергия, запасенная в веществе.

Теплота и внутренняя энергия

- Где больше внутренняя энергия: у 2моль воды или в смеси 2моль водорода и 1 моль кислорода?
- Запишем уравнение реакции
- $2H_2 + O_2 = 2H_2O + Q$
- В реакции выделяется теплота (Q), значит, внутренняя энергия U уменьшается

$\Delta U < 0$

Q>0 реакция экзотермическая

Q<0 реакция эндотермическая

Задачи кинетики:

- Измерение скорости реакции и выявление ее зависимости от условий эксперимента. Определение порядка реакции, энергии активации.
- Установление механизма реакции и определение характеристик отдельных элементарных стадий
- Установление связи между строением вещества и его реакционной способностью

Отличие термодинамики от кинетики

- 1. В термодинамике нет времени. Кинетика изучает динамические системы, изменяющиеся во времени.
- 2. В термодинамике важна как левая, так и правая часть уравнения. В кинетике только левая. Скорость реакции определяется только состоянием исходных веществ и условиями эксперимента.
- 3. В термодинамике используют активность реагентов, а в кинетике только концентрации.

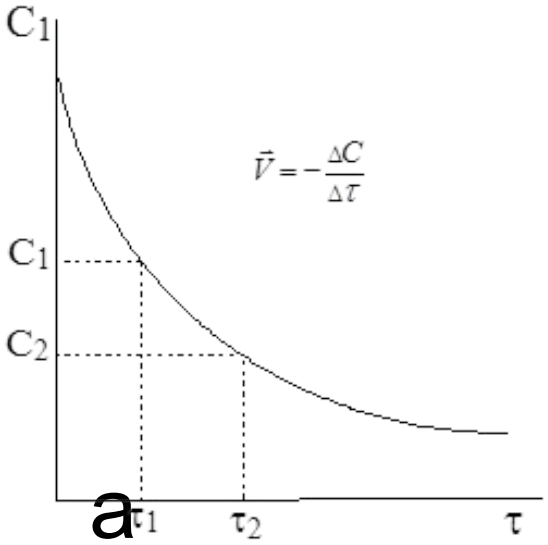
Скорость реакции

- По мере протекания химической реакции
- **aA+ bB+ …= cC + dD +** …
- количества исходных веществ(A,B) уменьшаются, а количества продуктов(C, D) –увеличиваются.
- Скорость элементарной химической реакции (**r**) определяют как число превращений, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства (V, S)

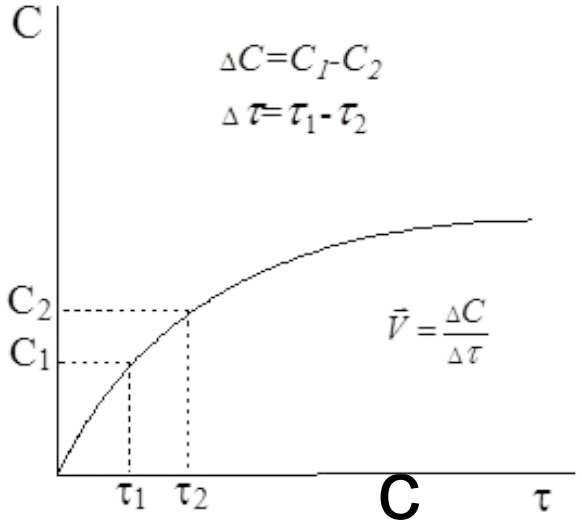
$$r = \pm \frac{1}{V} * \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

- Для возможности сравнения скорость нормируют на V или S

Кинетические кривые



а



с

- Зависимость концентрации исходных веществ (а) и продуктов (с) от времени
- Средняя скорость реакции не постоянна, а уменьшается во времени

Факторы, от которых зависит скорость реакции

- 1. Природа веществ
- 2. Концентрации веществ (давление - для газофазных реакций)
- 3. Температура
- 4. Энергия активации
- 5. Катализаторы
- 6. Степень измельчённости – для гетерогенных процессов

Природа веществ и скорость реакции

- С наибольшей скоростью реагируют вещества (неорганические и органические) с ионными, полярными ковалентными связями. Взаимодействия органических веществ с ковалентными малополярными связями протекают значительно медленнее. В растворах электролитов реакции протекают быстро, т.к. реагируют ионы.

Скорость реакции и концентрация

- Закон действующих масс (ЗДМ)
- при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в степенях, равных порядку реакции по этим веществам. Порядок реакции по каждому из реагентов определяют экспериментально.

Как записать ЗДМ (кинетическое

Константа скорости-что это?

$$r = k[A]^x \bullet [B]^y$$

Это кинетическое уравнение для реакции

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

k – константа скорости реакции, которая численно равна скорости реакции при концентрации каждого из реагентов равной 1 моль/л. Константа скорости характеризует скорость данного процесса при данной температуре; не зависит от концентрации реагентов, зависит от температуры – возрастает с ростом температуры

x и y порядки реакции по веществам A и B

Влияние температуры

- Влияние температуры на скорость химических реакций упрощённо описывается правилом Вант-Гоффа (1884 г.): при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость гомогенной реакции возрастает примерно в 2-4 раза.
- Справедливо только для реакций, идущих с измеримой скоростью (не слишком быстрых или медленных, идущих не более одного рабочего для. Для геологических процессов, идущих тысячелетиями не выполняется).

$$r_2 = r_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

- γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа

Почему скорость реакции зависит от температуры и концентрации

- Где больше внутренняя энергия: у 2моль воды или в смеси 2моль водорода и 1 моль кислорода?
- Запишем уравнение реакции
- $2H_2 + O_2 = 2H_2O + Q$
- В реакции выделяется теплота (Q), значит, внутренняя энергия U уменьшается

  $\Delta U<0$

Q>0 реакция экзотермическая

Q<0 реакция эндотермическая

$$k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Энергия активации и скорость реакции

$E_a < 40 \ \frac{кДж}{моль}$ – быстрые реакции

$40 < E_a < 120 \ \frac{кДж}{моль}$ – реакции идут с измеряемыми скоростями

$E_a > 120 \ \frac{кДж}{моль}$ – очень медленные реакции

Чем больше E a, тем сильнее зависит от температуры скорость реакции

Катализ

- Энергетический профиль реакции в отсутствие и в присутствии катализатора. Катализ– ускорение реакции под действием катализатора. Катализаторы участвуют в реакции, но не расходуются в ее процессе.
- С катализатором энергия активации меньше

Пример:

- Где больше внутренняя энергия: у 2моль воды или в смеси 2моль водорода и 1 моль кислорода?
- Запишем уравнение реакции
- $2H_2 + O_2 = 2H_2O + Q$
- В реакции выделяется теплота (Q), значит, внутренняя энергия U уменьшается

$\Delta U<0$

Q>0 реакция экзотермическая

Q<0 реакция эндотермическая

Необратимые реакции

- Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении и идут до конца.

1. Реакции двойного обмена с образованием малорастворимого вещества

- $NaCl + AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl\downarrow$

2.Реакции с образованием газообразных веществ

- $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$

3. Реакции с образованием малодиссоциирующих веществ

$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O$

4.Ионные реакции окисления – восстановления

$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$

5. Реакции, сопровождающиеся выделением большого количества энергии

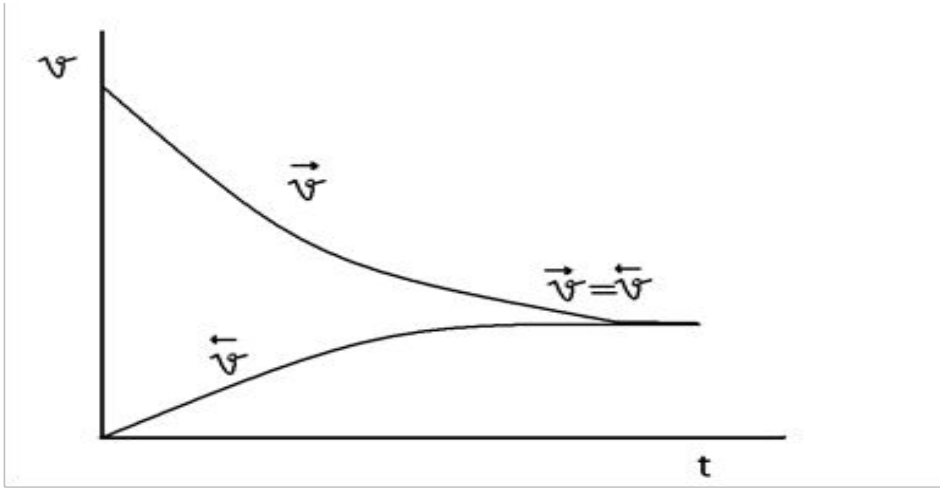
$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta r\ H = -2867 кДж/моль$

Обратимая химическая реакция

- Протекает в ***двух направлениях*** одновременно: от исходных веществ к продуктам и от продуктов к исходным веществам:
- ***Исходные вещества ↔ продукты***

- Постепенно концентрация исходных веществ уменьшается, а продуктов–растет
- Снижается скорость прямой реакции и растет скорость обратной реакции. **В итоге скорости сравниваются - состояние равновесия**

Скорости прямой и обратной обратимой реакции



При постоянной температуре в реакционной смеси одновременно присутствуют как исходные вещества, так и продукты, их концентрации (равновесные концентрации) сопоставимы и с течением времени не изменяются. К равновесию можно прийти как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов.

Равновесие

- Для обратимых реакций наступает состояние химического ***равновесия***, если изменение свободной энергии Гиббса равно нулю:
- **$\Delta G = 0$.**
- Химическое равновесие является динамическим. В состоянии химического равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Обратимость реакции отмечается знаком «обратимость» (↔), например:
- $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$.
- Количественной характеристикой химического равновесия является константа

Синтез аммиака

- Обратимая химическая реакция
  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$
- В итоге образуется смесь N_2, H_2 иNH_3

$$\vec{r} = \vec{k}\, C(N_2) \bullet C(H_2)^3 = \overleftarrow{r} = \overleftarrow{k}\, C(NH_3)^2$$

- В состоянии равновесия скорость прямой и обратной реакции одинаковы и не равны нулю.
- Для увеличения выхода аммиака увеличивают Т и вводят катализатор

Смещение химического равновесия

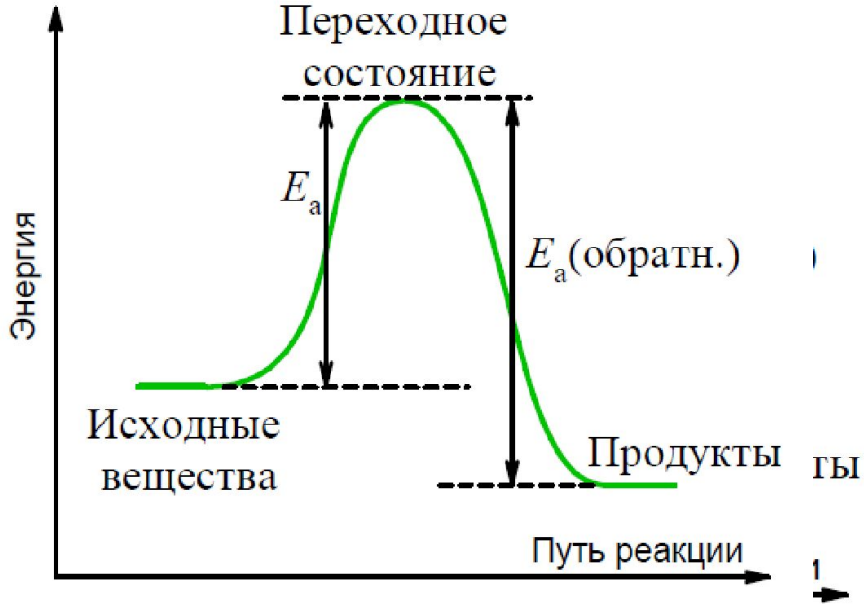
- Исходные вещества ↔ продукты.
- При увеличении концентрации исходных веществ увеличивается скорость прямой реакции.

$$C_{исх} \uparrow \quad r \uparrow \quad r = const$$

- Образуется дополнительное количество продуктов. Скорость обратной реакции увеличивается и снова устанавливается равновесие, но уже при других равновесных концентрациях. Равновесие смещается в сторону образования продуктов

Влияние температуры на смещение равновесия в экзотермической реакции

В ходе прямой реакции энергия **выделяется**

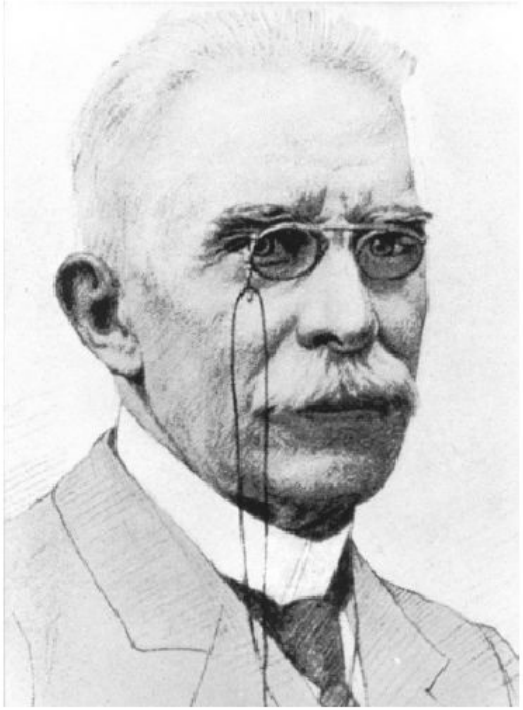


Энергия активации прямой реакции **меньше**, чем обратной. При повышении температуры обратная реакция ускоряется в **большей** степени.

Равновесие смещается в сторону исходных веществ

Принцип Ле-Шателье

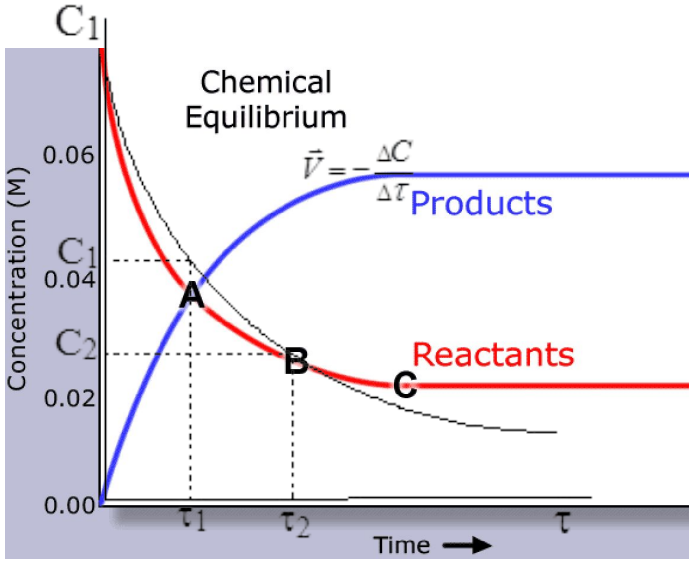
Принцип Ле Шателье - Брауна



«Если система находится в состоянии химического равновесия и на нее оказывается внешнее воздействие,

то равновесие смещается так, чтобы уменьшить это воздействие» (1884 – 1887)

Термодинамический критерий химического равновесия
$\Delta_r G = 0$



- **При этом $\Delta_r G^\circ \neq 0$!**
- Устанавливаются

постоянные

равновесные

концентрации,

отличные от нуля

Красная линия – обратимая равновесная реакция

Черная линия – необратимая реакция

Константа равновесия

- **Как записывается выражение для Кр: дробь:**
- **в числителе** – концентрации растворенных и парциальные давления газообразных продуктов в степенях стехиометрических коэффициентов,
- **в знаменателе** – концентрации растворенных и парциальные давления газообразных исходных веществ в степенях стехиометрических коэффициентов.

Примеры

- **Пример:** растворение O_2 в воде
- O_2(г.) ↔ O_2(р.)

$$K = \frac{C(O_2)}{p(O_2)}$$

- **$C(O_2)$ – равновесная концентрация O_2 в растворе**
- **Смещение равновесия**
- $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$ + ***Q; ΔH<0 реакция экзотермическая***

$$K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{pN_2O_4}{p^2NO_2}$$

- с ростом ***T*** уменьшается ***K,***
- ***равновесие смещается в сторону исходных веществ***

Примеры записи констант равновесия

- Реакция синтеза аммиака
- $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \bullet [H_2]}$$

- Реакция диссоциации плавиковой кислоты HF
- $HF \leftrightarrow H^+ + F^-$

$$K = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$