

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 2 моль воды или в смеси 2 моль 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

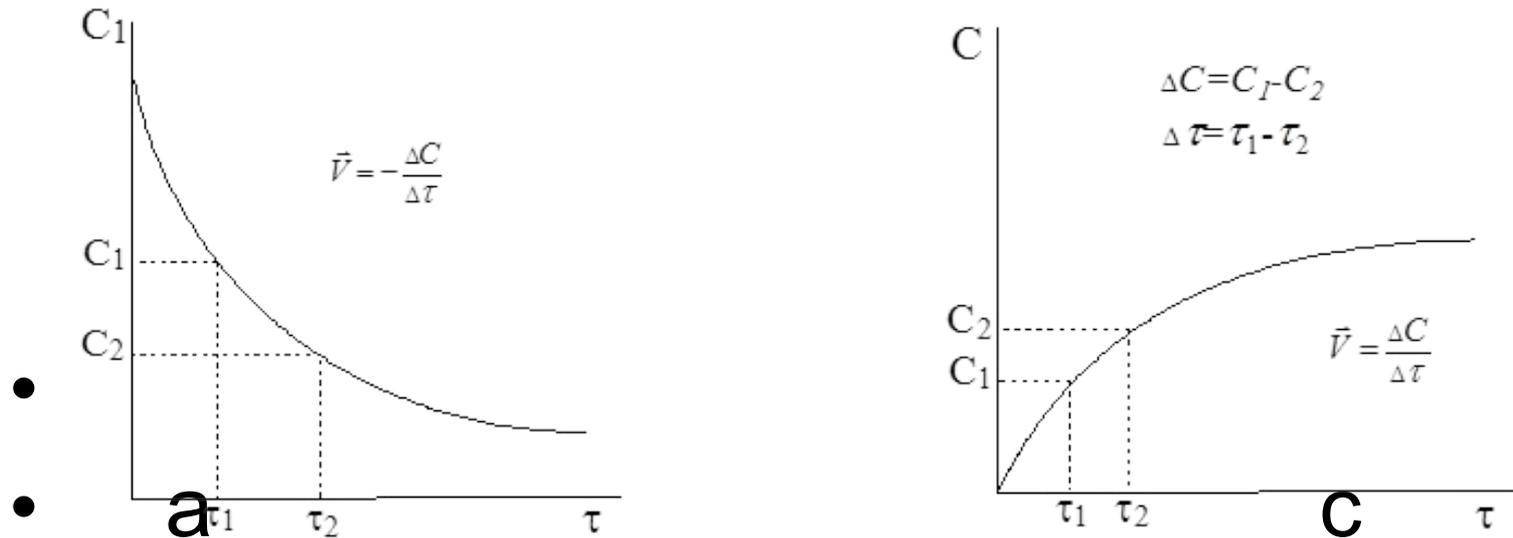
Отличие термодинамики от кинетики

- 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
- $aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$
- 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)
$$r = \pm \frac{1}{\nu} * \frac{\Delta n}{\Delta t}$$
- Для возможности сравнения скорость нормируют на V или S

Кинетические кривые



-
-
- 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 неполярными 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?

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

Это кинетическое уравнение для реакции



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 А и В

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 дня. Для геологических процессов, идущих тысячами лет 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 2 моль воды или в смеси 2 моль 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

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

Энергия активации и скорость реакции

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

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

$E_a > 120 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ – 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 2 моль воды или в смеси 2 моль 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

$$\Delta U < 0$$

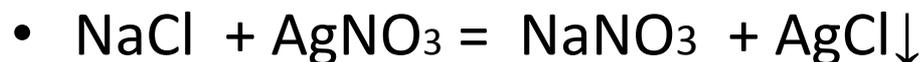
$Q > 0$ реакция экзотермическая

$Q < 0$ реакция эндотермическая

Необратимые реакции

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

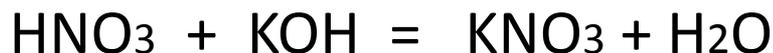
1. Реакции двойного обмена с образованием малорастворимого вещества



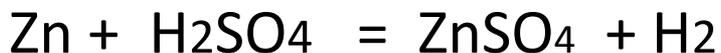
2. Реакции с образованием газообразных веществ



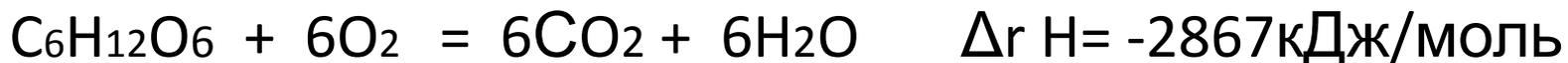
3. Реакции с образованием малодиссоциирующих веществ



4. Ионные реакции окисления – восстановления



5. Реакции, сопровождающиеся выделением большого количества энергии

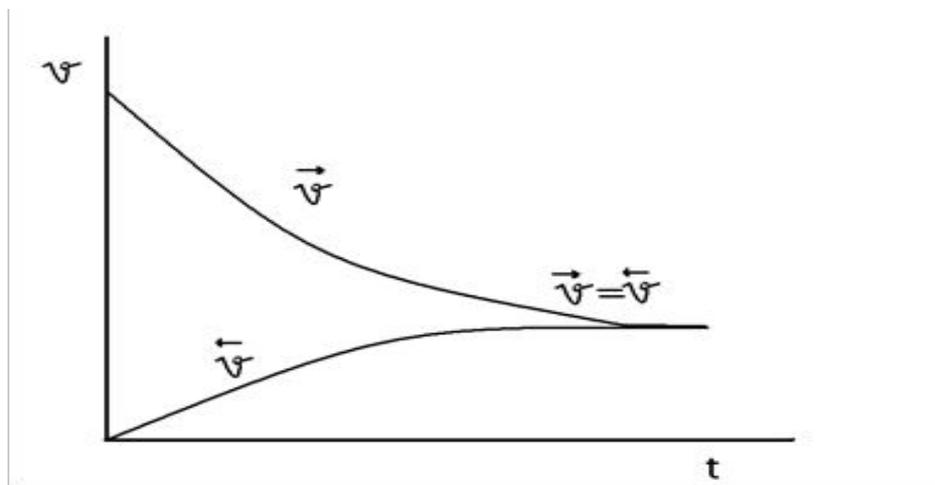


Обратимая химическая

реакция

- Протекает в **двух направлениях** одновременно: от исходных веществ к продуктам и от продуктов к исходным веществам:
- **Исходные вещества** \leftrightarrow **продукты**
- Постепенно концентрация исходных веществ уменьшается, а продуктов – растёт
- Снижается скорость прямой реакции и растёт 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» (\leftrightarrow), например:
- $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$.
- Количественной характеристикой химического равновесия является константа

Синтез аммиака

- Обратимая химическая реакция



- В итоге образуется смесь N_2 , H_2 и NH_3

$$\vec{r} = \vec{k} C(\text{N}_2) \cdot C(\text{H}_2)^3 = \overset{\leftarrow}{r} = \overset{\leftarrow}{k} C(\text{NH}_3)^2$$

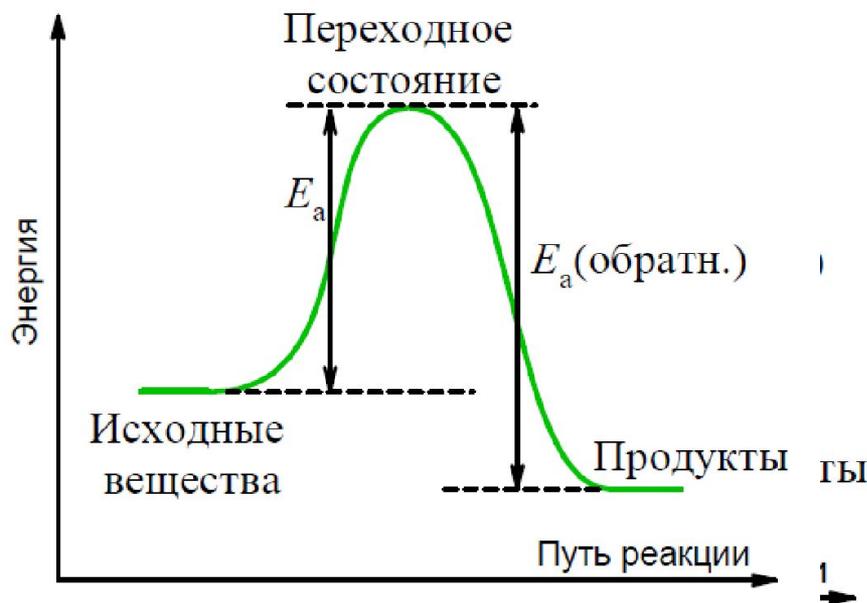
- В состоянии равновесия скорость прямой и обратной реакции одинаковы и не равны нулю.
- Для увеличения выхода аммиака увеличивают T и вводят катализатор

Смещение химического равновесия

- Исходные вещества \leftrightarrow продукты.
- При увеличении концентрации исходных веществ увеличивается скорость прямой реакции.
 $C_{\text{исх}} \uparrow \quad r \uparrow \quad r = \text{const}$
- 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**

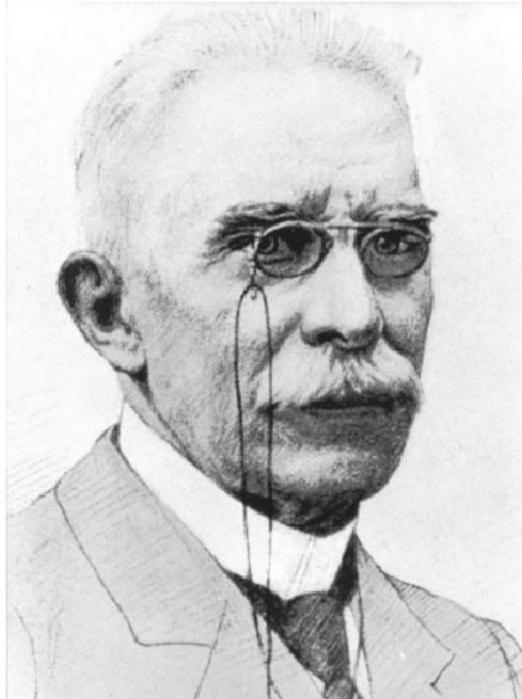


Энергия активации прямой реакции **меньше**, чем обратной. При повышении температуры обратная реакция ускоряется в **большей** степени.

Равновесие смещается в сторону исходных веществ

Принцип Ле-Шателье

Принцип Ле Шателье - Брауна



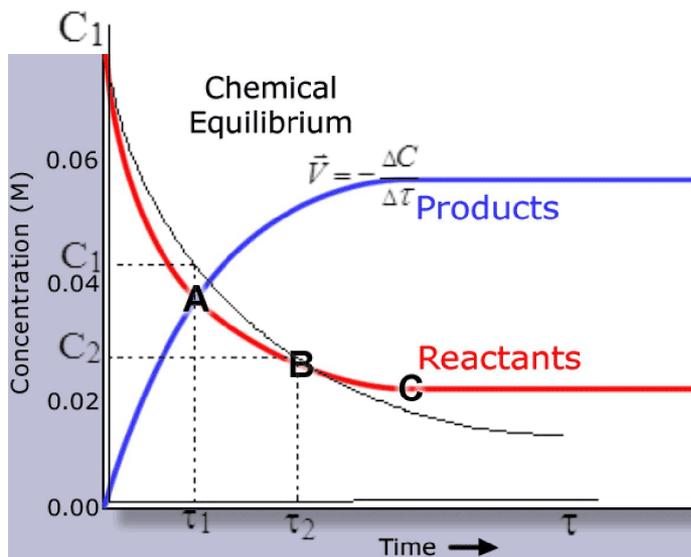
«Если система находится в состоянии химического равновесия и на нее оказывается внешнее воздействие,



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 K_p :
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
- $O_2(г.) \leftrightarrow O_2(р.)$

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

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



$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

- Реакция диссоциации плавиковой кислоты HF



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