

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Устанавливает законы, определяющие скорость химических процессов, и выясняет роль различных факторов, влияющих на скорость и механизм реакций.

От скорости химической реакции зависит выход продуктов, производительность труда и аппаратуры.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

- **Скорость химической реакции** есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).
- **Скорость химической реакции** есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Одной из задач, стоящих перед химической кинетикой, является определение состава реакционной смеси (т.е. концентраций всех реагентов) в любой момент времени, для чего необходимо знать зависимость скорости реакции от концентрации.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость химической реакции
зависит от множества факторов:

- природы реагирующих веществ,
- концентрации,
- температуры,
- природы растворителя и т.д.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Закон действующих масс:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.

Для реакции $aA + bB \rightarrow dD + eE$

можно записать: $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Коэффициент пропорциональности **k** есть **константа скорости химической реакции.**

Физический смысл:

Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется **кинетическим уравнением** химической реакции.

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции есть **частный порядок реакции**

Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции ($a + b$) представляет собой **общий порядок реакции.**

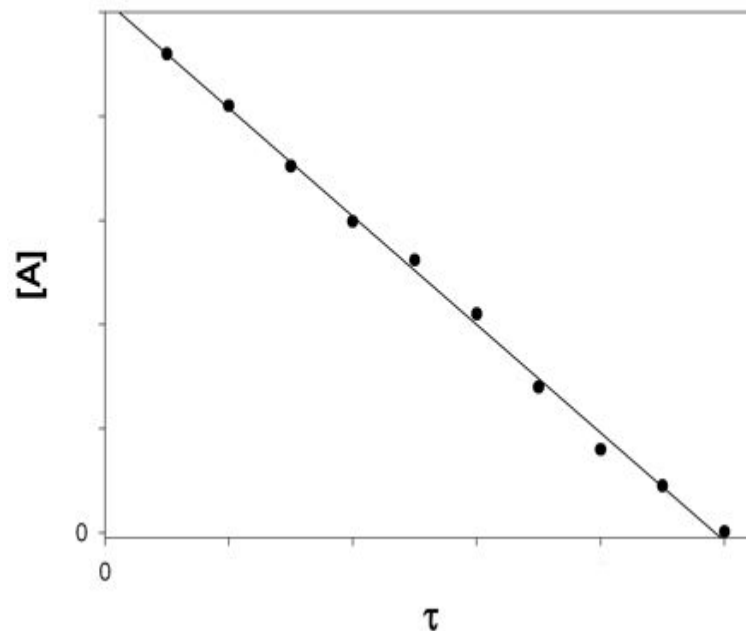
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Реакции нулевого порядка

$$v = k$$

$$k = \frac{1}{t}(C_0 - C)$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

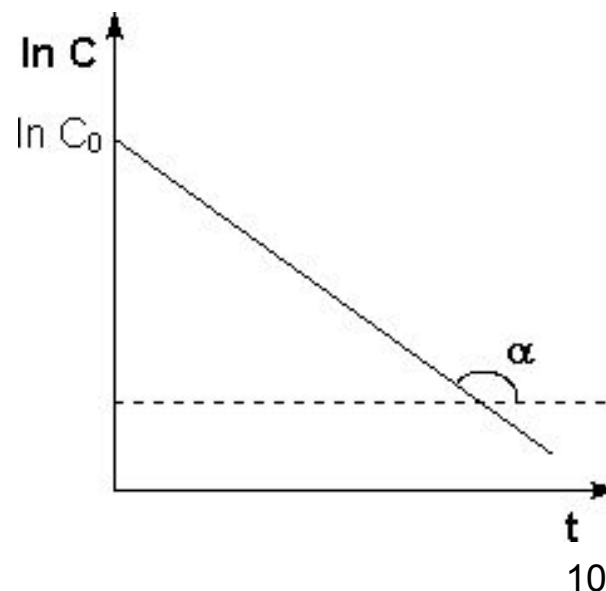
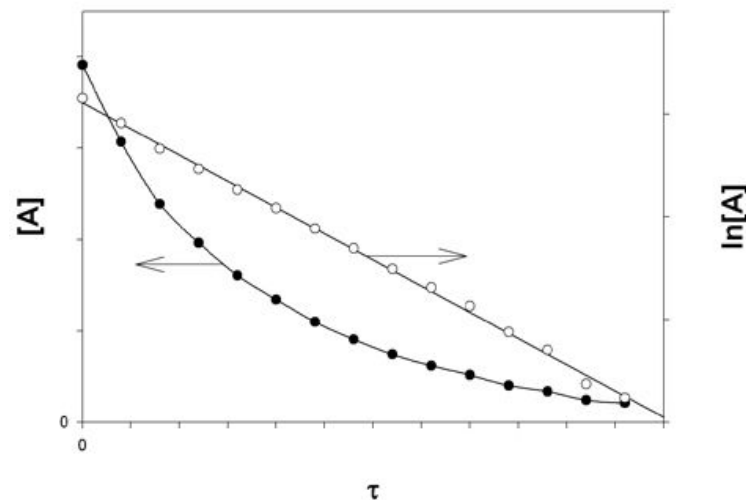
Реакции первого порядка

$$v = k \cdot C_A$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

период полупревращения $t_{1/2}$ – время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

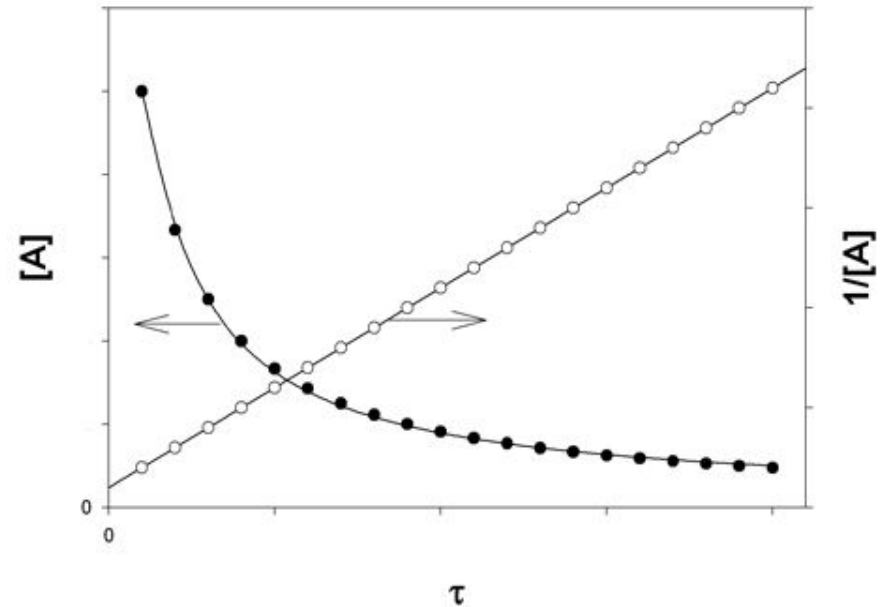
Реакции второго порядка

$$v = k_2 \cdot C_A^2$$



$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$k_2 = \frac{1}{t (C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B}$$



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Молекулярность

число частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Различают:

Мономолекулярные – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (изомеризация, диссоциация и т. д.): $I_2 \longrightarrow I\cdot + I\cdot$

Бимолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных): $CH_3Br + KOH \longrightarrow CH_3OH + KBr$

Тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:
 $O_2 + NO + NO \longrightarrow 2NO_2$

Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Влияние температуры на скорость реакции

Правило Вант-Гоффа

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

γ - температурный коэффициент скорости реакции.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Теория активных столкновений (С. Аррениус)

Условия для прохождения реакции:

- Молекулы должны столкнуться.
- Молекулы должны обладать необходимой энергией (энергией активации).
- Молекулы должны быть правильно ориентированы относительно друг друга.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

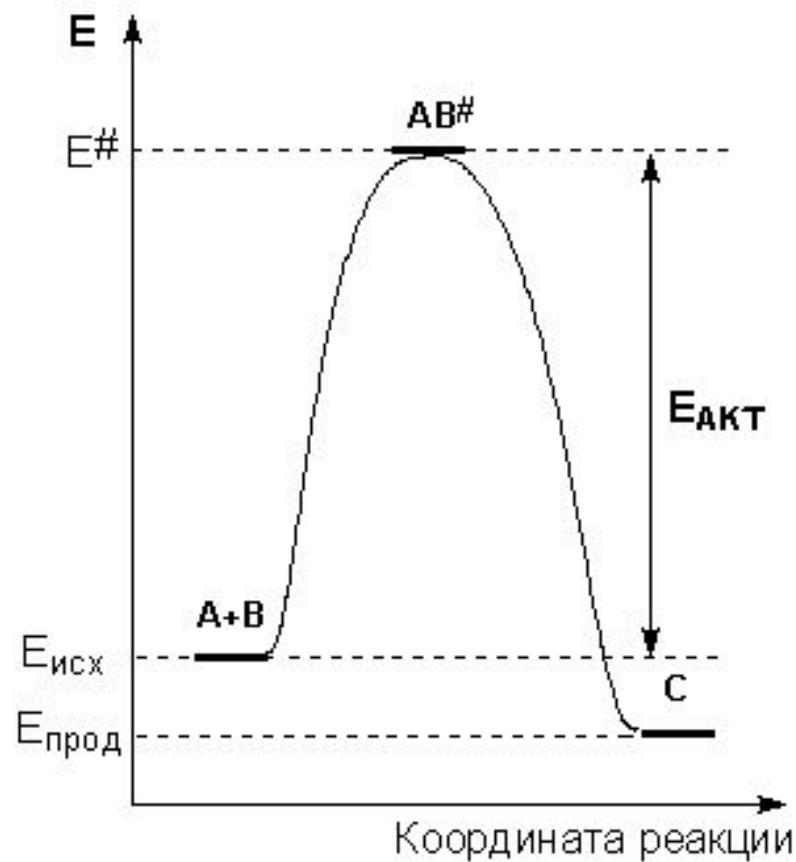
Уравнение Аррениуса

столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

Энергия активации есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

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

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



Энергетическая диаграмма химической реакции

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, количество которых после реакции остаются неизменными.

Различают:

- положительный катализ - ускорение
- отрицательный катализ (ингибирование) - замедление

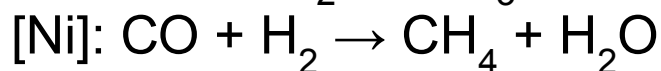
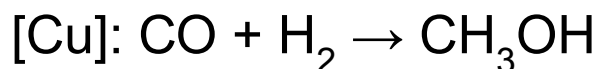
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Свойства катализаторов:

Специфичность - способность ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций

(платина, медь, никель, железо - реакции гидрирования;
оксид алюминия - реакции гидратации)

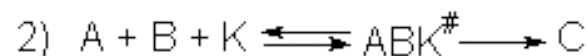
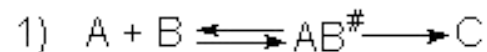
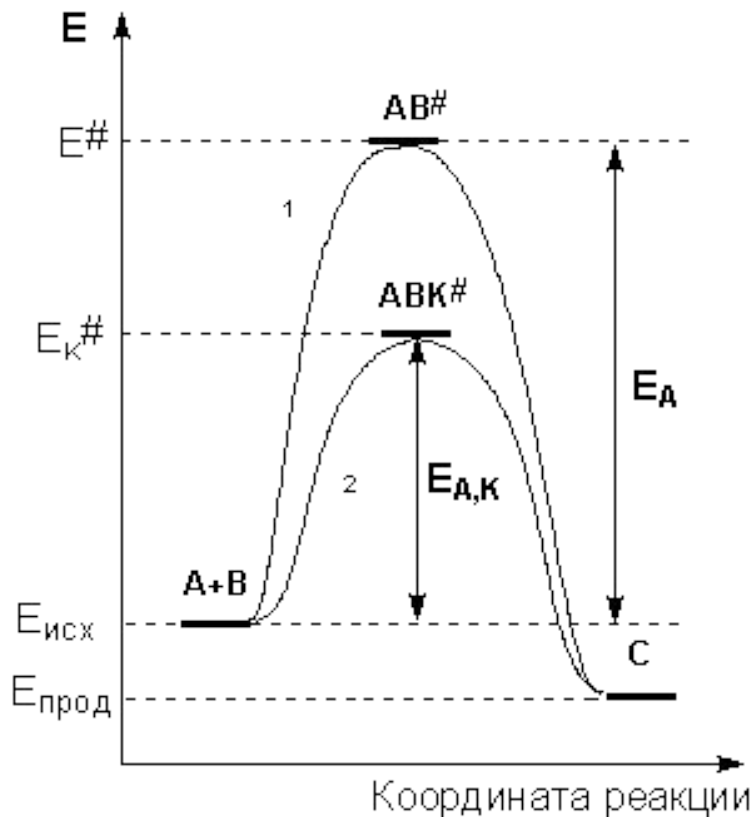
- **Селективность** - способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают:

Гомогенный катализ

каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе.

Гетерогенный катализ

каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Каждая гетерогенно-каталитическая реакция многостадийна.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Автокатализ

процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов.

Особенность:

реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора.

В начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Ферментативный катализ

каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы.

Особенности:

- **Высокая активность**, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами
- **Высокая специфичность**, катализирует только один процесс
- **Высокая чувствительность** активности ферментов к внешним условиям – pH среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале pH и температуры

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Обратимыми называют реакции, продукты которых могут между собой взаимодействовать с образованием исходных веществ.

Состояние химического равновесия свойственно лишь для обратимых реакций.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

принцип Ле-Шателье - Брауна, или принцип подвижного равновесия

если на систему, находящуюся в равновесии, производится воздействие (изменяется концентрация, температура или давление), то в системе происходит сдвиг в направлении той из двух противоположно направленных реакций, которая ослабляет это воздействие

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта реакции.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а понижение - в сторону экзотермической реакции.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с образованием меньшего количества молей газообразных веществ. **Понижение давления** смещает равновесие в сторону реакции, идущей с образованием большего числа молей газообразных веществ.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Увеличение концентрации одного из исходных веществ или **уменьшение концентрации** одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. **Уменьшение концентрации** одного из исходных веществ или **увеличение концентрации** одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону обратной реакции.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Катализаторы одинаково ускоряют, как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия они не оказывают влияния.

Однако они способствуют более быстрому достижению состояния равновесия, что также имеет немаловажное значение.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

