

Химическая КИНЕТИКА

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий
закономерности протекания химических
процессов во времени

Основное понятие химической кинетики –
скорость химической реакции.

Химическая кинетика дает ключ к управлению процессами

Основные понятия химической кинетики

- **Химическая кинетика** изучает скорости и механизмы химических процессов, а также факторы, влияющие на них
- **Скорость реакции** равна числу элементарных актов взаимодействия, происходящих за единицу времени в единице реакционного пространства
- **Элементарный акт** - каждое непосредственное взаимодействие частиц, приводящее к изменению их химического строения
- **Элементарная стадия** химического превращения - сумма всех однотипных элементарных актов
- **Механизм химической реакции** - совокупность элементарных стадий, из которых складывается данная реакция

Типы химических реакций

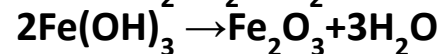
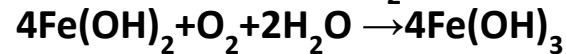
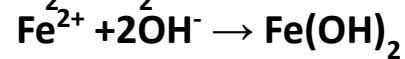
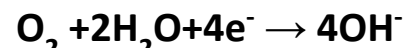
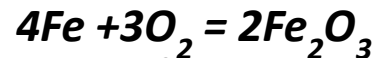
• /.

- Элементарные реакции (одностадийные, простые)
 - протекают в одну стадию:
 - $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Уравнение таких реакций отражает механизм их протекания.

В природе насчитывается 4-6 элементарных реакций.

- Сложные реакции протекают в несколько стадий:

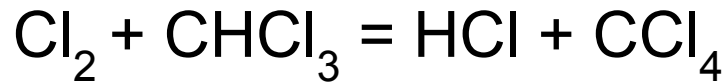


Уравнение таких реакций представляет собой суммарный результат нескольких элементарных процессов и не отражает их реальных механизмов.

Большинство химических процессов в природе - сложные реакции

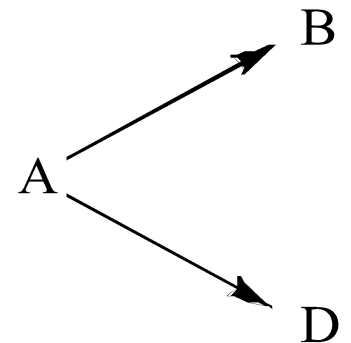
ПРИМЕРЫ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Последовательными реакциями называют реакции с промежуточными стадиями, когда продукт предыдущей стадии служит исходным веществом для последующей.



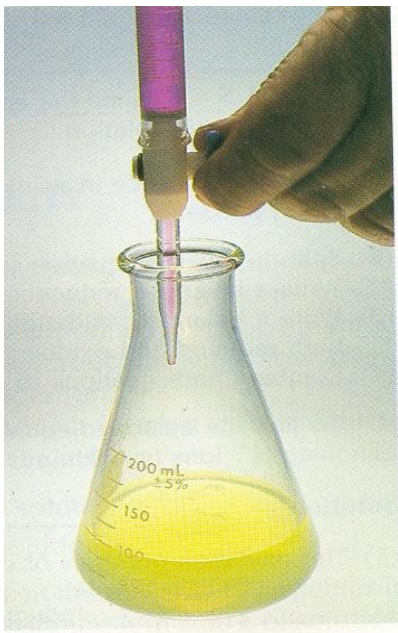
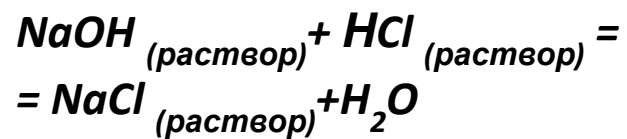
Параллельными реакциями называют реакции, в которых исходные вещества способны образовывать разные продукты реакции или одно вещество одновременно

способно реагировать с несколькими веществами.

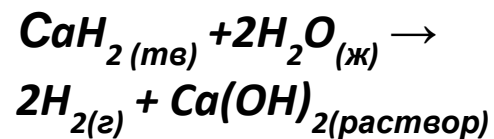


//

Гомогенные реакции – протекают в
объеме одной фазы:

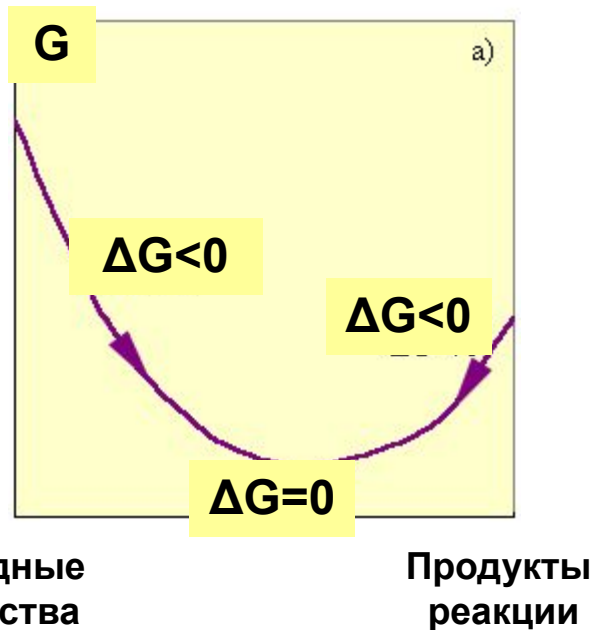


• Гетерогенные реакции –
протекают на границе
раздела фаз:

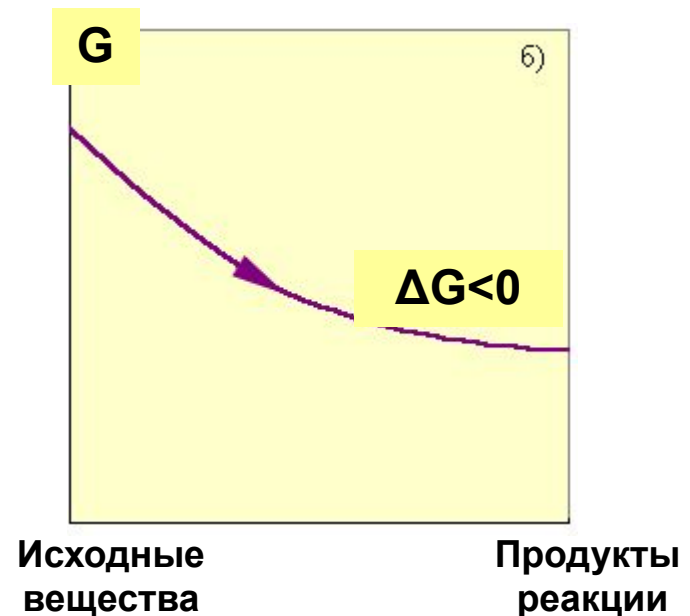


III

- **Обратимые реакции** – протекают не до конца, не одно из реагирующих веществ не расходуется полностью:



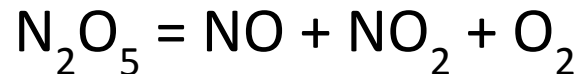
- **Необратимые реакции** – протекают до конца, до полного израсходования хотя бы одного из реагирующих веществ:



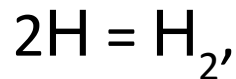
Молекулярность реакции

определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется элементарный химический акт

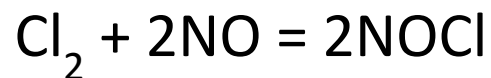
- Мономолекулярная реакция:



- Бимолекулярная реакция:



- Тримолекулярная реакция:



- Реакции с молекулярностью выше трех неизвестны

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Под скоростью гомогенной химической реакции (v) понимают изменение количества вещества (Δn) за единицу времени (τ) в единице объема системы (V)

$$v_{\text{гомоген}} = \frac{\Delta n}{\tau \cdot V}$$

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Под скоростью гетерогенной химической реакции (v) понимают изменение количества вещества (Δn) за единицу времени (τ) на единице поверхности раздела фаз (S)

$$v_{\text{гетероген}} = \frac{\Delta n}{\tau \cdot S}$$

Скорость реакции в гомогенных системах

$$\bar{v}_{\text{ГОМ}} = \pm \frac{\Delta \nu}{V \Delta \tau} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

$\bar{v}_{\text{ГОМ}}$ – средняя скорость реакции в интервале времени $\Delta \tau$ моль / (л · с)

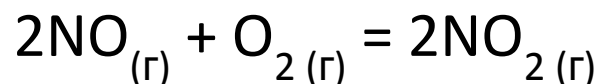
$\Delta \nu$ – изменение количества вещества, моль

V – объем системы, л

C – концентрация вещества, моль/л

Скорость реакции по различным реагентам

Средняя скорость реакции

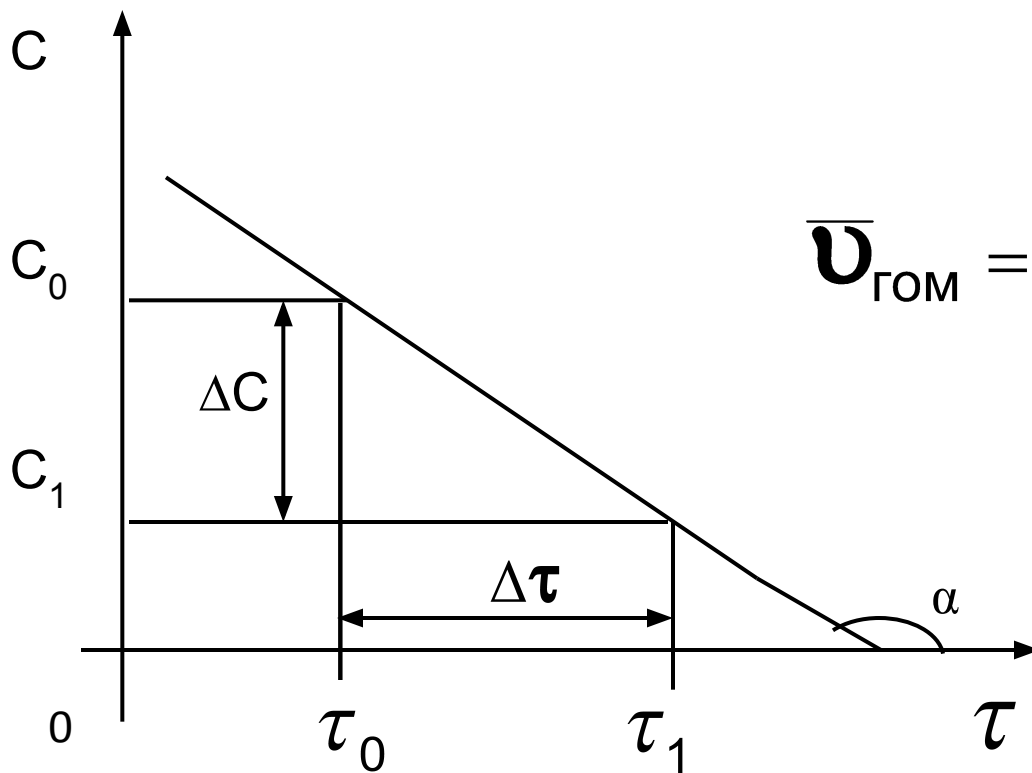


по оксиду азота (II) \longrightarrow $\bar{v}_{\text{NO}} = -\frac{\Delta C_{\text{NO}}}{\Delta \tau}$

по кислороду \longrightarrow $\bar{v}_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta C_{\text{O}_2}}{\Delta \tau}$

$$\Delta C_{\text{NO}} = 2\Delta C_{\text{O}_2} \longrightarrow \bar{v}_{\text{NO}} = -\frac{2\Delta C_{\text{O}_2}}{\Delta \tau} = 2\bar{v}_{\text{O}_2}$$

Определение средней скорости реакции

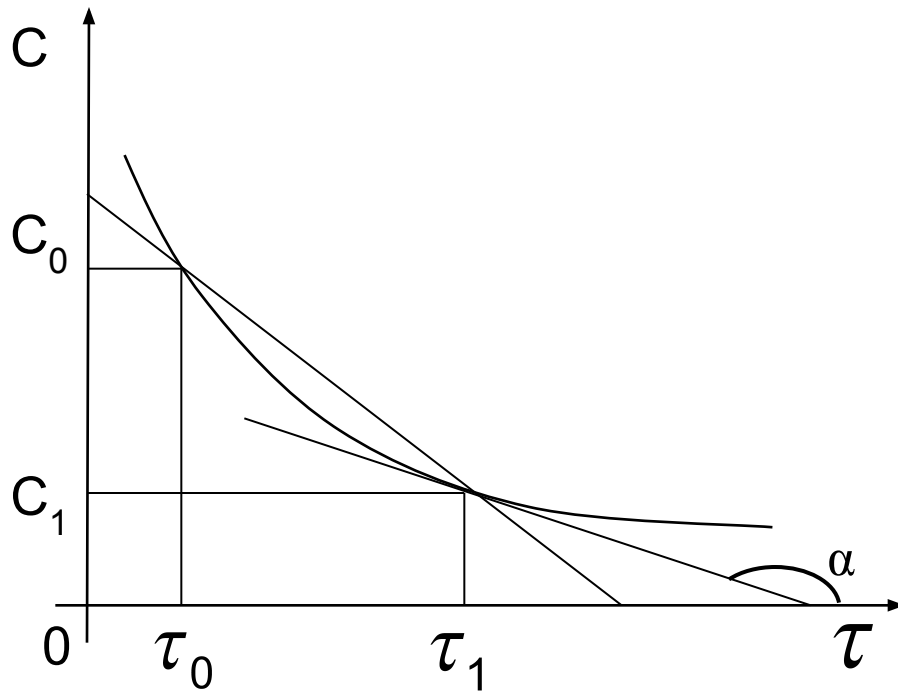


$$\bar{v}_{\text{ГОМ}} = -\frac{C_1 - C_0}{\tau_1 - \tau_0}$$

Мгновенная скорость реакции

(скорость в данный момент времени)

равна первой производной от концентрации реагента по времени



$$v_{\text{ГОМ}} = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

$$\pm dC/d\tau = \text{tg}\alpha$$

$$\bar{v}_{\text{ГОМ}} = -\frac{C_1 - C_0}{\tau_1 - \tau_0}$$

Скорость реакции в гетерогенных системах

В гетерогенной системе взаимодействие компонентов происходит на поверхности раздела фаз

$$\bar{u}_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta \nu}{S \Delta \tau}$$

$$u_{\text{гетер}} = \pm \frac{d\nu}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}$$

S - площадь поверхности раздела фаз, м^2

Размерность скорости реакции в гетерогенных системах – моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

От чего зависит скорость реакции?

- От **концентрации** (**поверхности**) – закон действующих масс
- От **времени**: уменьшается в ходе реакции
- От **температуры**: увеличивается при нагр.
- От **катализатора**: увеличивается

Способы активации реагентов:

1. Нагревание
2. Измельчение (для тв.) или увеличение конц-ии
3. Использование катализатора
4. Освещение
5. Подбор растворителя

зависимость скорости от
концентрации
Закон действующих масс
(П.Вааге, К.М.Гульдберг, 1864 г.)

Закон: Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.



$$V = k[A]^a[B]^b$$

кинетическое уравнение

V – скорость химической реакции,
 k – константа скорости химической реакции
 $[A]$, $[B]$ – молярные концентрации веществ A и B
соответственно

В приведенном виде закон действующих масс справедлив лишь для гомогенных процессов

КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

k – коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости реакции**

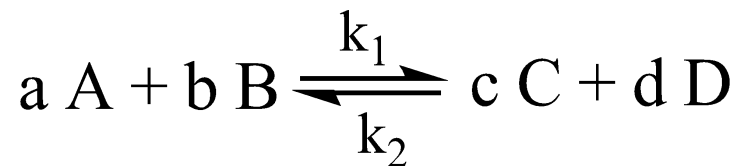
физический смысл

Константа скорости численно равна скорости реакции, при концентрации реагирующих веществ равной единице

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализаторов, но не зависит от концентрации веществ

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Кинетическое уравнение – это математическое выражение, связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ.



$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad v_{\text{обр}} = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Для гомогенной реакции: $3\text{H}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$

$$v = k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$$

Для гетерогенной реакции: $\text{C}(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$

$$v = k \cdot [\text{O}_2]$$

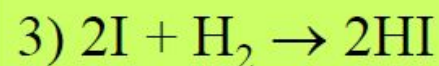
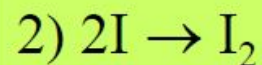
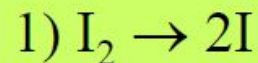
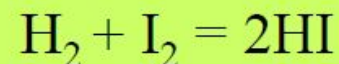
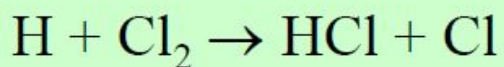
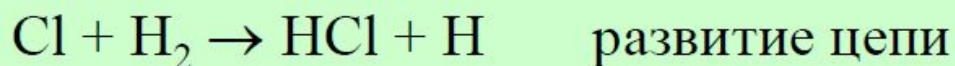
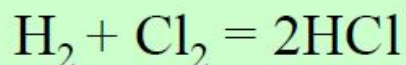
Порядок реакции

Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции есть **частный порядок реакции по данному компоненту**. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции представляет собой **общий порядок реакции**. Порядок реакции определяется экспериментально.

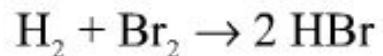
Механизм реакции

Механизм химической реакции - совокупность элементарных реакций, которые протекают в реакционной системе и реализуют превращение исходных веществ в продукты

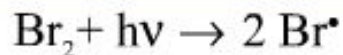
Элементарная реакция – одна стадия (один максимум на энергетической кривой)



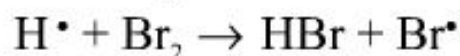
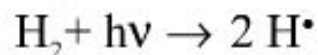
1. Неразветвленный цепной процесс



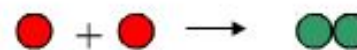
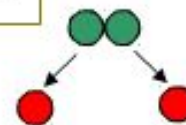
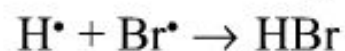
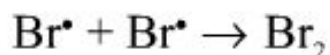
- зарождение цепи



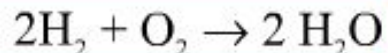
- развитие цепи



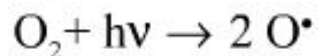
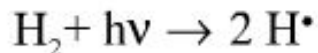
- обрыв цепи



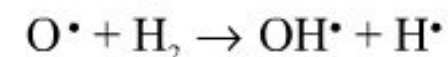
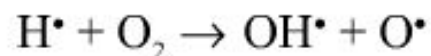
2. Разветвленный цепной процесс



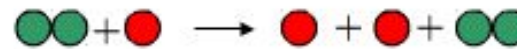
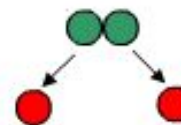
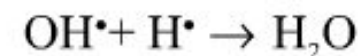
- зарождение цепи



- развитие цепи

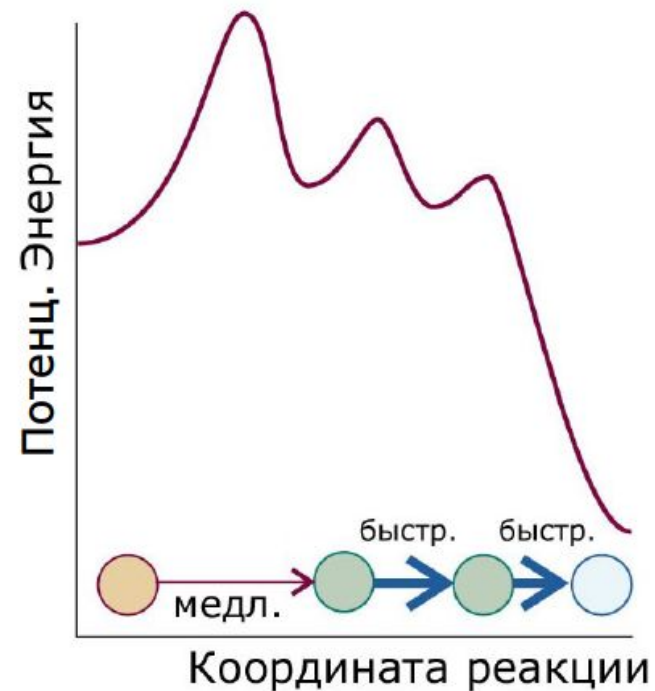
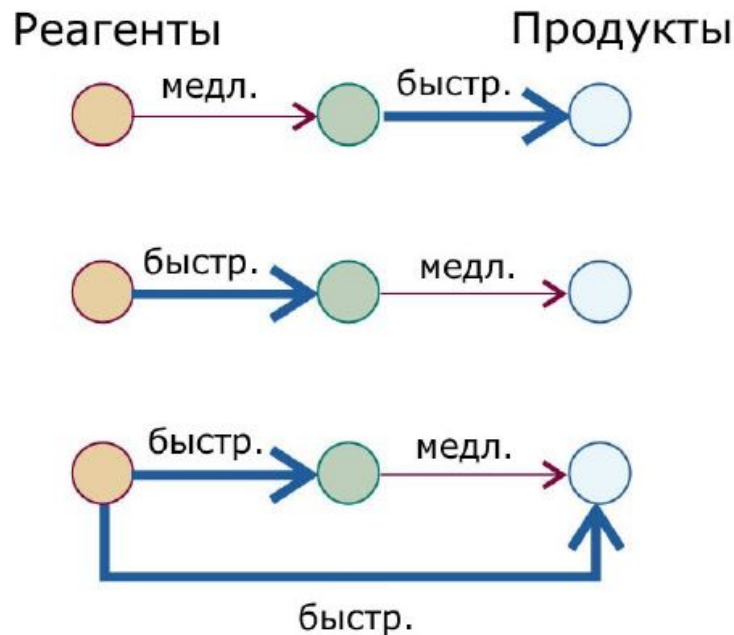


- обрыв цепи



Принцип лимитирующей стадии

В последовательных реакциях общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии, а в параллельных – скоростью самой быстрой стадии



Особенности гетерогенных реакций

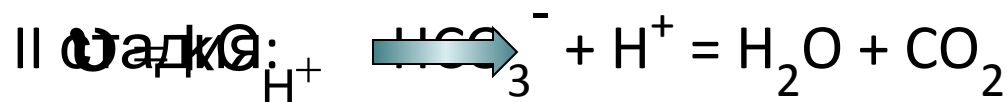
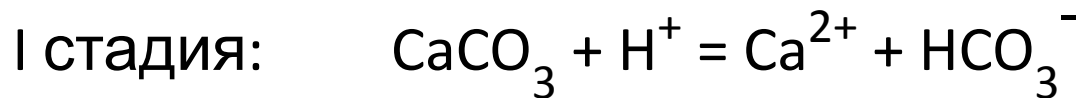
Стадии гетерогенных реакций :

- подвод вещества к реакционной поверхности
- химическое взаимодействие
- отвод продукта реакции от поверхности

Для реакции $C + O_2 = CO_2$

лимитирующая стадия - подвод вещества

Скорость реакции $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$
определяется скоростью химического взаимодействия



I стадия лимитирующая

Влияние давления на скорость химической реакции

Влияние давления существенно для реакций с участием газообразных веществ, так как концентрация реагентов меняется пропорционально давлению ($T = \text{const}$)

Пример. Реакции $2\text{NO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{N}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ соответствует кинетическое уравнение

$$v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$$

При увеличении давления в 3 раза константа скорости не изменяется, а концентрации реагирующих веществ увеличиваются в 3 раза

$$v_2 = k(3C_{\text{NO}})^2 3C_{\text{H}_2} = 27kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2} = 27v_1$$

скорость увеличивается в 27 раз

Зависимость скорости от температуры

Правило Вант-Гоффа

При повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2÷4 раза:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$$

v_1 и v_2 - скорость реакции при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$)

γ - температурный коэффициент скорости, равный 2÷4

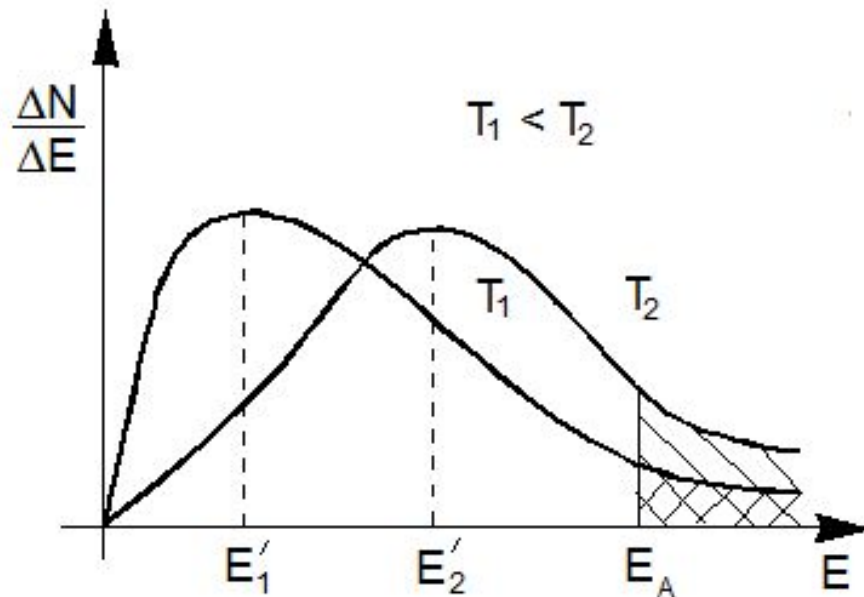
Например, при повышении температуры с 20 до 40°C скорость реакции ($\gamma = 2$) увеличивается в 4 раза:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2^{\frac{40-20}{10}} = 2^2 = 4$$

Влияние температуры на скорость химической реакции

Распределение частиц по энергиям при температурах T_1 и T_2

(распределение Максвелла-Больцмана):



Нагревание



Увеличение количества активных частиц

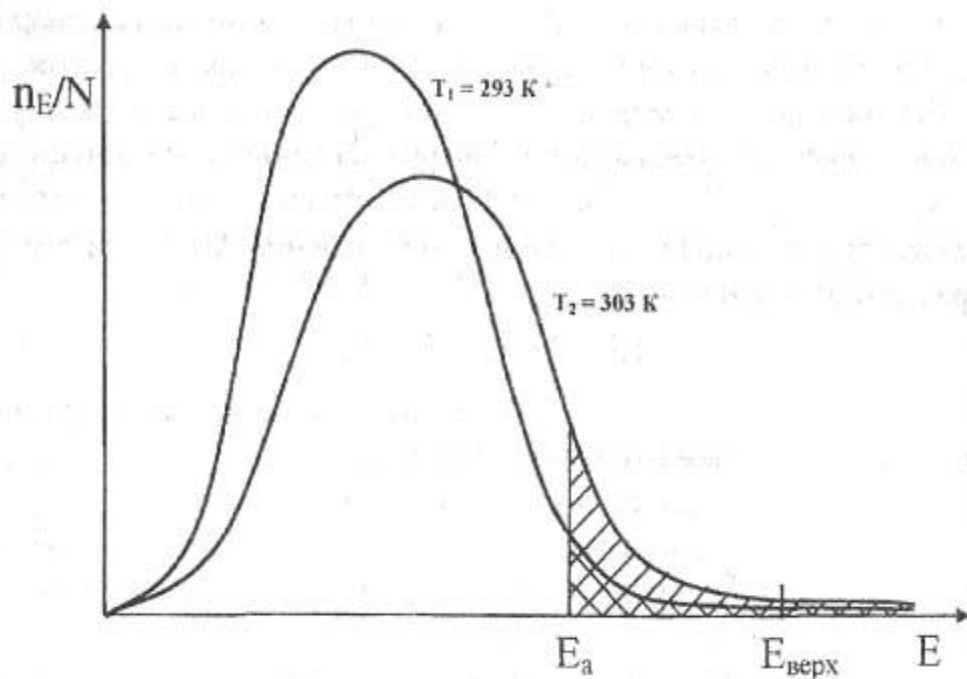


Увеличение количества эффективных соударений



Увеличение скорости реакции

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

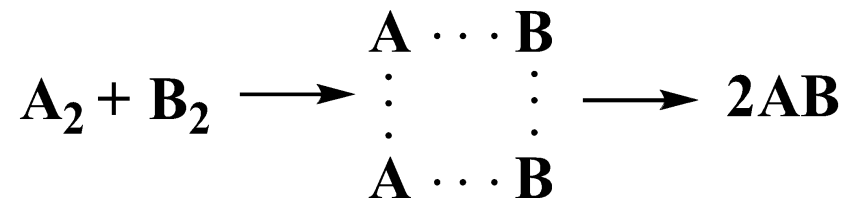


Распределение молекул по кинетической энергии

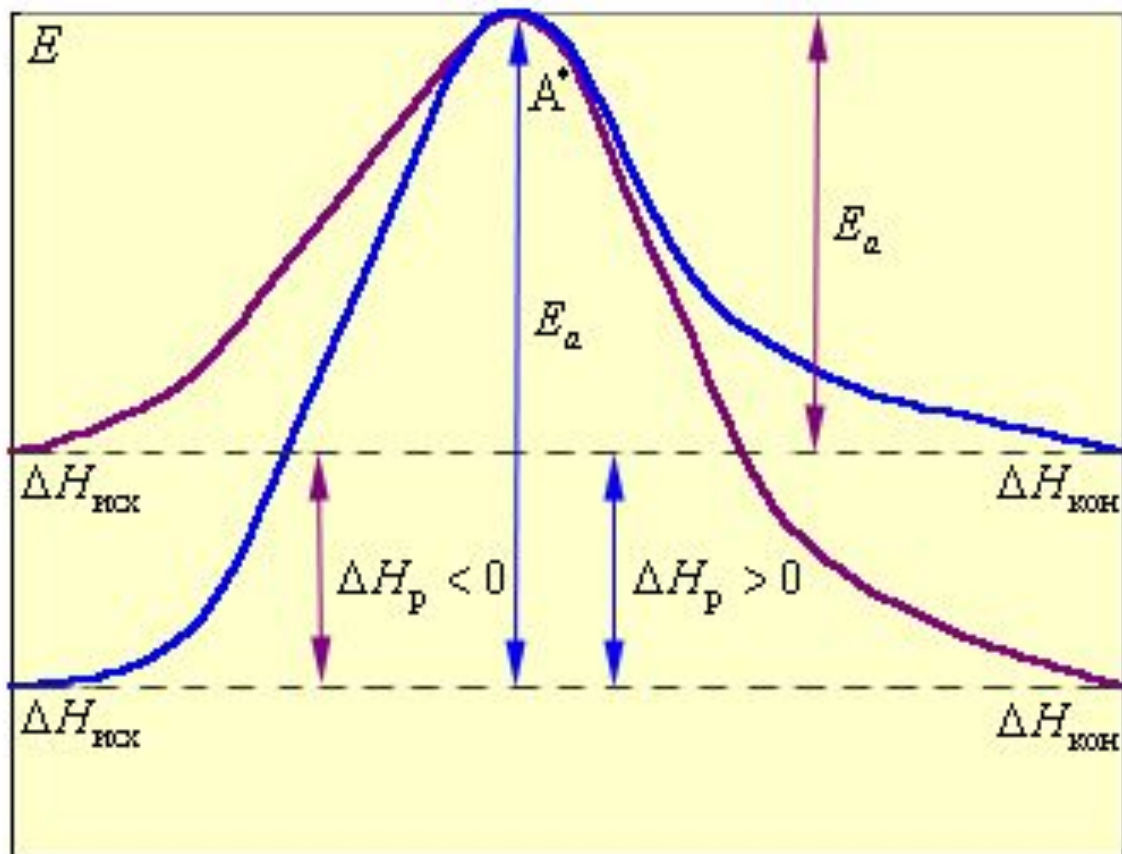
Энергия активации – минимальная энергия, которая необходима для химического взаимодействия.

Энергию активации можно рассматривать как некоторый энергетический барьер, который должны преодолеть сталкивающиеся молекулы.

ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ РЕАКЦИЙ



Координата реакции

- Экзотермическая
- Эндотермическая

E_a — энергия активации

$\Delta H_{\text{исх}}$ — стандартная энтальпия исходных веществ

$\Delta H_{\text{кон}}$ — стандартная энтальпия продуктов реакции

ΔH_p — тепловой эффект реакции

Зависимость константы скорости от температуры

Уравнение Аррениуса

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

E_a - энергия активации, кДж/моль

R - универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж / (моль · К)

T - абсолютная температура, К

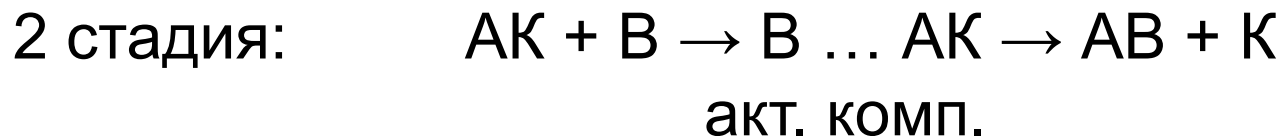
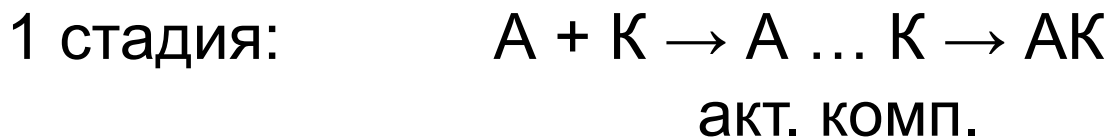
A - коэффициент пропорциональности, отражающий вероятность столкновения активных частиц; величина постоянная для данной реакции

КАТАЛИЗАТОР

Вещества, не расходуемые в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость называются **катализаторами**.

Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называют **катализом**.

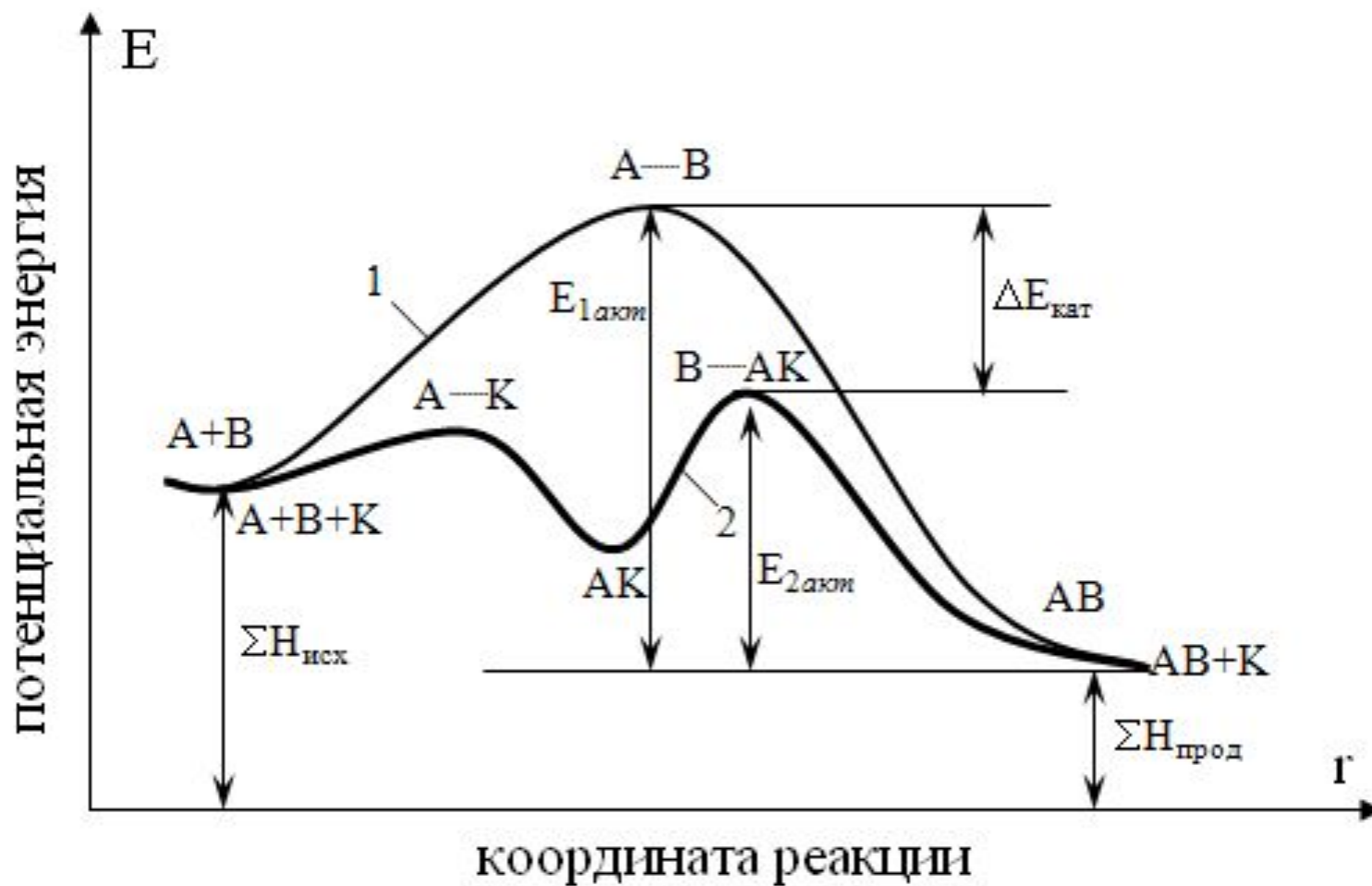
Механизм действия катализатора:



В ходе реакции катализатор не расходуется

Катализатор изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



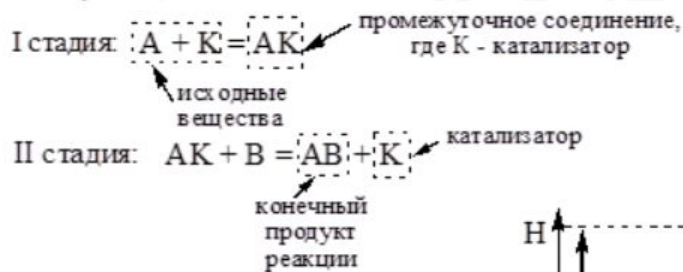
Катализ

ГОМОГЕННЫЙ

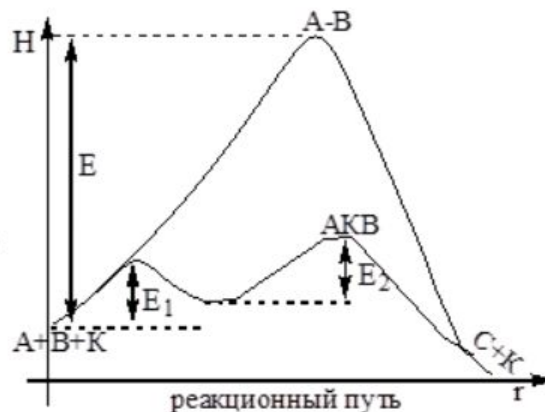
процесс, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе

Сущность механизма действия катализатора при гомогенном катализе заключается в образовании промежуточного реакционноспособного соединения.

для реакции в общем виде $A + B = AB$



I стадия: $A + K = AK$,
II стадия: $AK + B = K + C$.
E – энергия активации без участия катализатора;
E₁ – энергия активации при образовании промежуточного соединения;
E₂ – энергия активации при разложении промежуточного соединения.
E₁ + E₂ < E. Таким образом, при участии катализатора в химической реакции энергия активации уменьшается.



гетерогенный

процесс, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах

Механизм объясняют теорией активированной адсорбции.

Адсорбция – свойство вещества поглощать на поверхности других веществ.

В результате адсорбции реагентов на поверхности катализатора концентрация компонентов акта столкновения молекул увеличивается, что **повышает скорость химической реакции**.

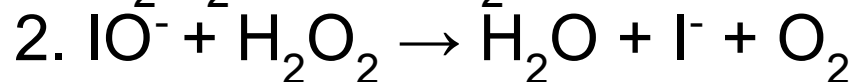
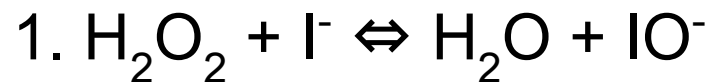
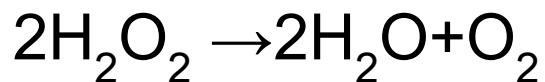
При адсорбировании реагентов на поверхности катализаторов происходит ослабление связей в молекулах реагирующих веществ, что приводит к повышению их активности. Процесс протекает в несколько стадий, а промежуточными в этом случае являются поверхностные соединения.

ПРИМЕРЫ КАТАЛИЗА

Гомогенный катализ

I⁻

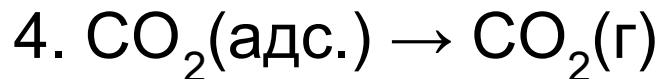
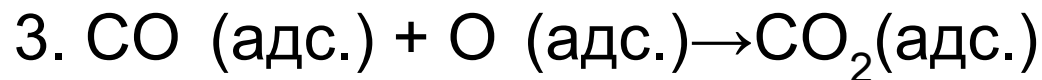
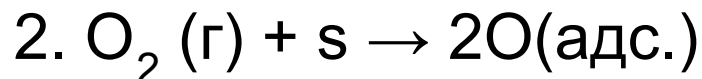
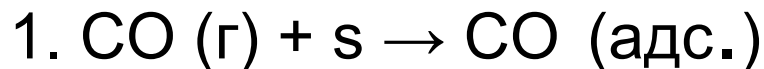
схема реакции:



Гетерогенный катализ

Pt

схема реакции:

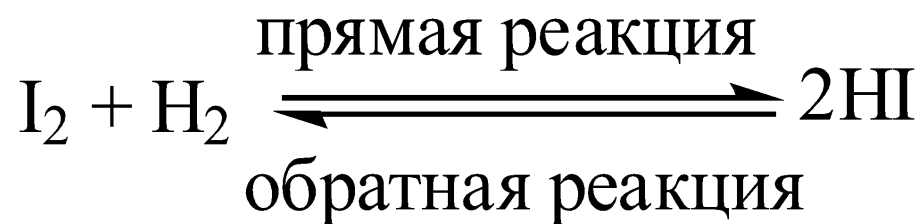


Ферментативный катализ – катализатором являются сложные белковые молекулы (энзимы)

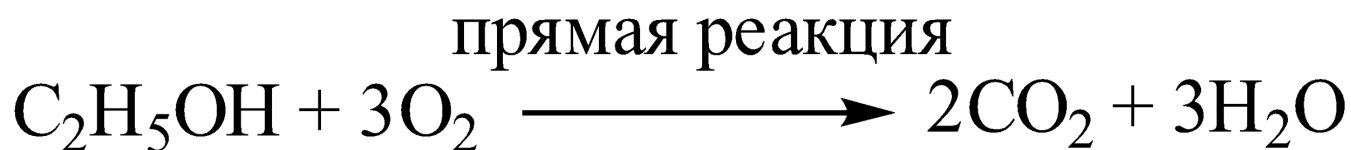
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Обратимые реакции - это реакции, которые при одних и тех же условиях протекают в прямом и обратном направлении.

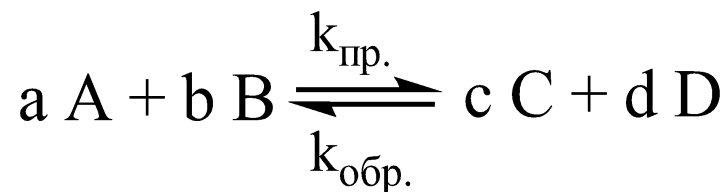
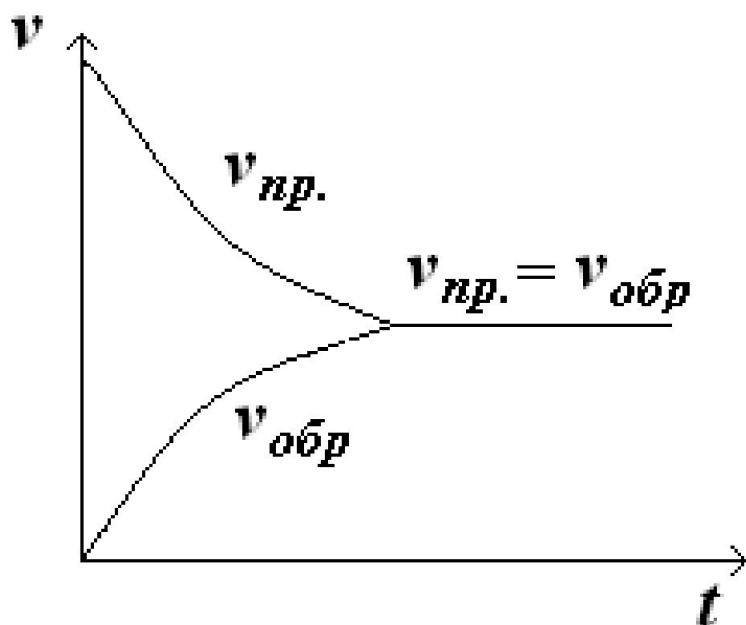


Необратимыми реакциями называются реакции, которые протекают только в одном направлении, т.е. продукты этих реакций не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ.



ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Состояние обратимой реакции, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется химическим равновесием.



$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$k_{\text{пр}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{\text{обр}} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

ПРИЗНАКИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- 1) Состояние системы остается неизменным во времени при отсутствии внешних воздействий.
- 2) Состояние системы изменяется под влиянием внешних воздействий, сколь бы малы они ни были.
- 3) Состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

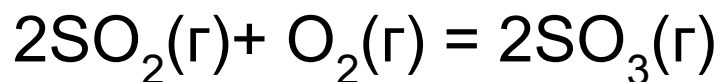


КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Константа химического равновесия - это отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, при чем все вещества находятся в степенях численно равных их стехиометрическим коэффициентам.

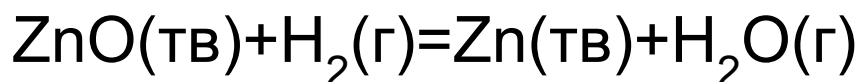
$$K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b}$$

Для гомогенных реакций:



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Для гетерогенных реакций:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}$$

Константы равновесия некоторых реакций

Уравнение реакции	Выражение для константы равновесия	Значение константы равновесия при 25°C
$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$	$K_c = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$	1,15
$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$K_c = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$	$6 \cdot 10^{-8}$
$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$K_c = [Ag^+][I^-]$	10^{-16}

Смещение химического равновесия

Изменение температуры реакции, концентраций реагентов, давления в системе (только для газов) приводят к нарушению состояния равновесия в системе.

Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется **смещением равновесия**.

Принцип Ле-Шателье:

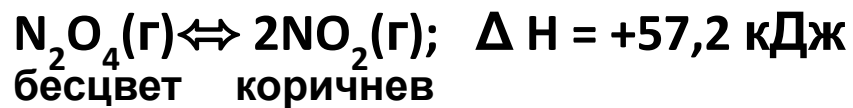
Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывают воздействие извне путем изменения какого-либо из условий, определяющих положение равновесия, то равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия.



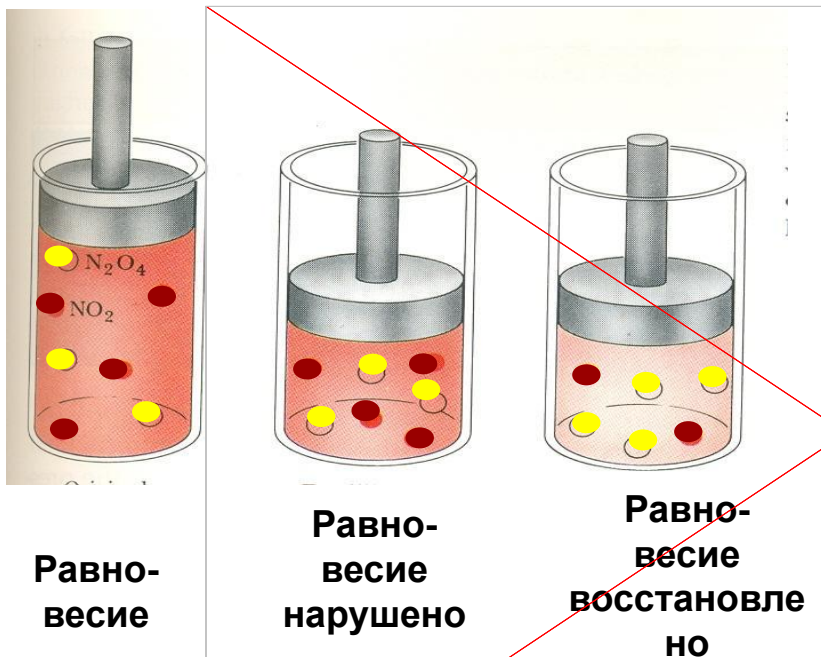
Анри Луи
Ле Шателье (1884)

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- 1. Концентрация.** При увеличении концентрации исходных веществ химическое равновесие смещается вправо. При увеличении концентрации продуктов – влево.
- 2. Давление.** При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объёма газов. При понижении давления – в сторону увеличения объёма газов
- 3. Температура.** Повышение температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры – в сторону экзотермической реакции



$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$



$[N_2O_4]$	увел	→
$[NO_2]$	увел	←
t	ПОВЫШ	→
P	ПОВЫШ	←

