

*Общие закономерности
химической кинетики*

План:

1. Основные понятия.
2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение.
3. Кинетическая классификация химических реакций: молекулярность и порядок.
4. Факторы, влияющие на скорость реакции.
5. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье.

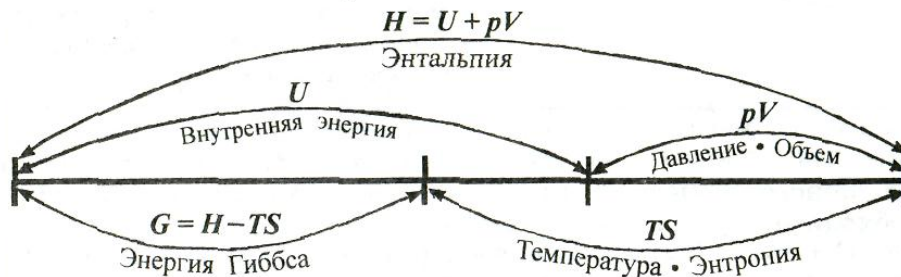


1. Основные понятия.

- Химическая кинетика – это область химии, которая изучает механизм, скорость и закономерности протекания химических реакций во времени.

ТЕРМОДИНАМИКА $p, T = \text{const}$

Взаимосвязь термодинамических величин



Система самопроизвольно стремится к минимуму энергии и максимуму энтропии

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$$

Термодинамический критерий самопроизвольности протекания процесса:

$\Delta G < 0$ – экзэргонические (самопроизвольные) процессы

$\Delta G > 0$ – эндэргонические процессы

$\Delta G = 0$ – химическое равновесие

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетический критерий:

$$\vec{v} = \vec{v}$$

Термодинамический критерий:

$$\Delta \vec{G} = 0$$



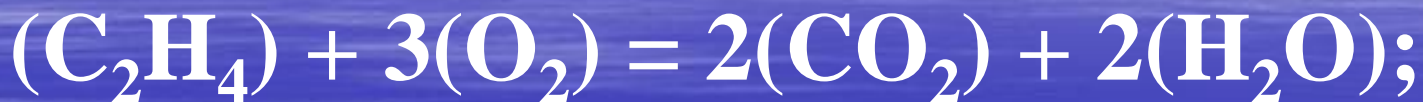
Обозначения фазовых состояний:

() – газ;

{ } – жидкость;

[] – твердое вещество.

- гомогенные – исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (нет поверхности раздела между реагентами). Реакция идет во всем объеме системы.



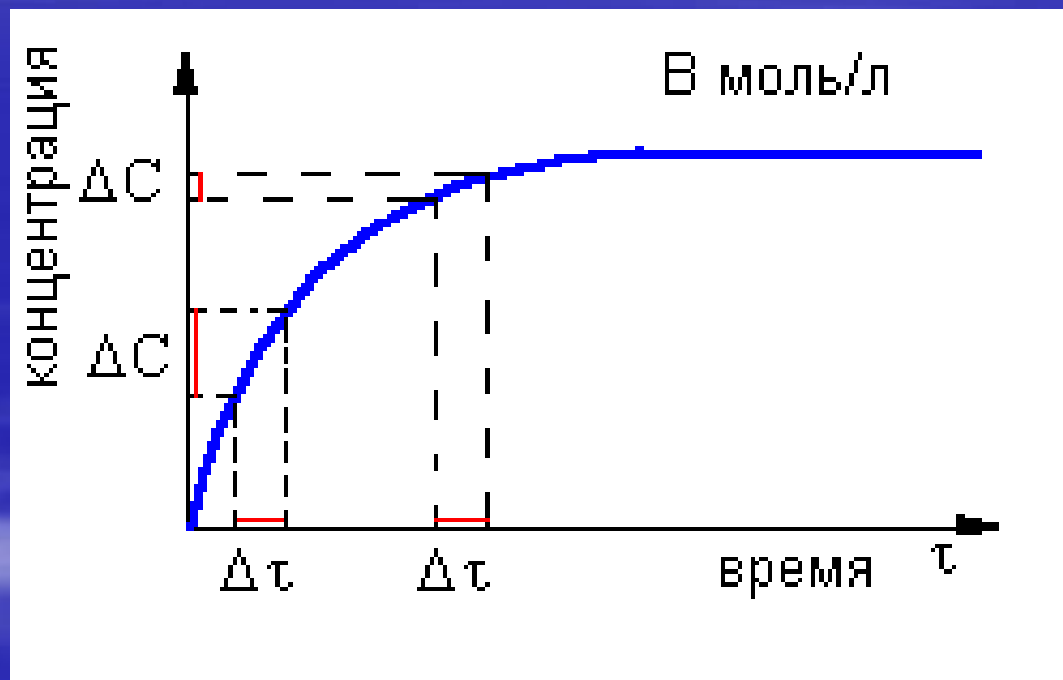
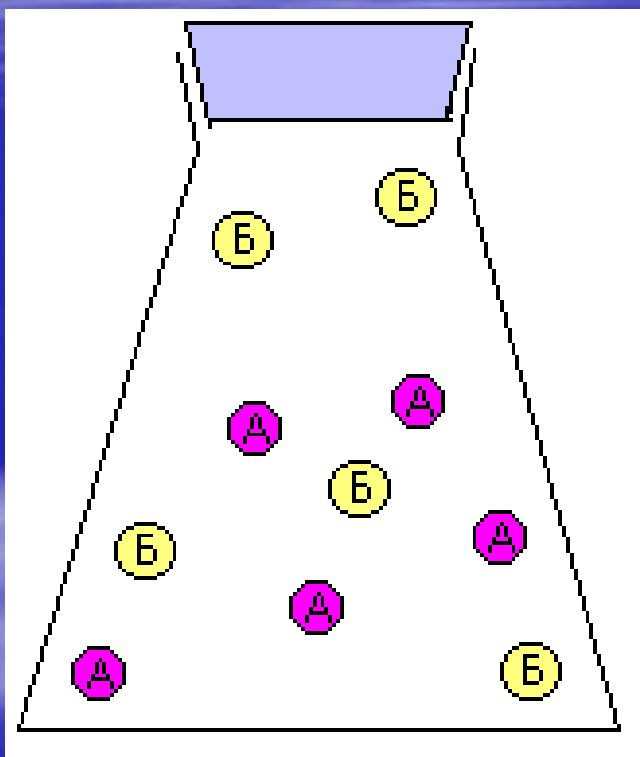
- гетерогенные – происходят с веществами в различных фазовых состояниях. Реакция идет на границе раздела фаз.



Скорость химической реакции определяется изменением концентрации.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.



Средняя скорость гомогенной реакции

– это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

Обычно концентрацию выражают в моль на литр (моль/л), а время – в секундах или минутах:

$$\begin{aligned} v &= \pm(C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \\ &= \pm\Delta C / \Delta t, \text{ моль/л}\cdot\text{с}. \end{aligned}$$

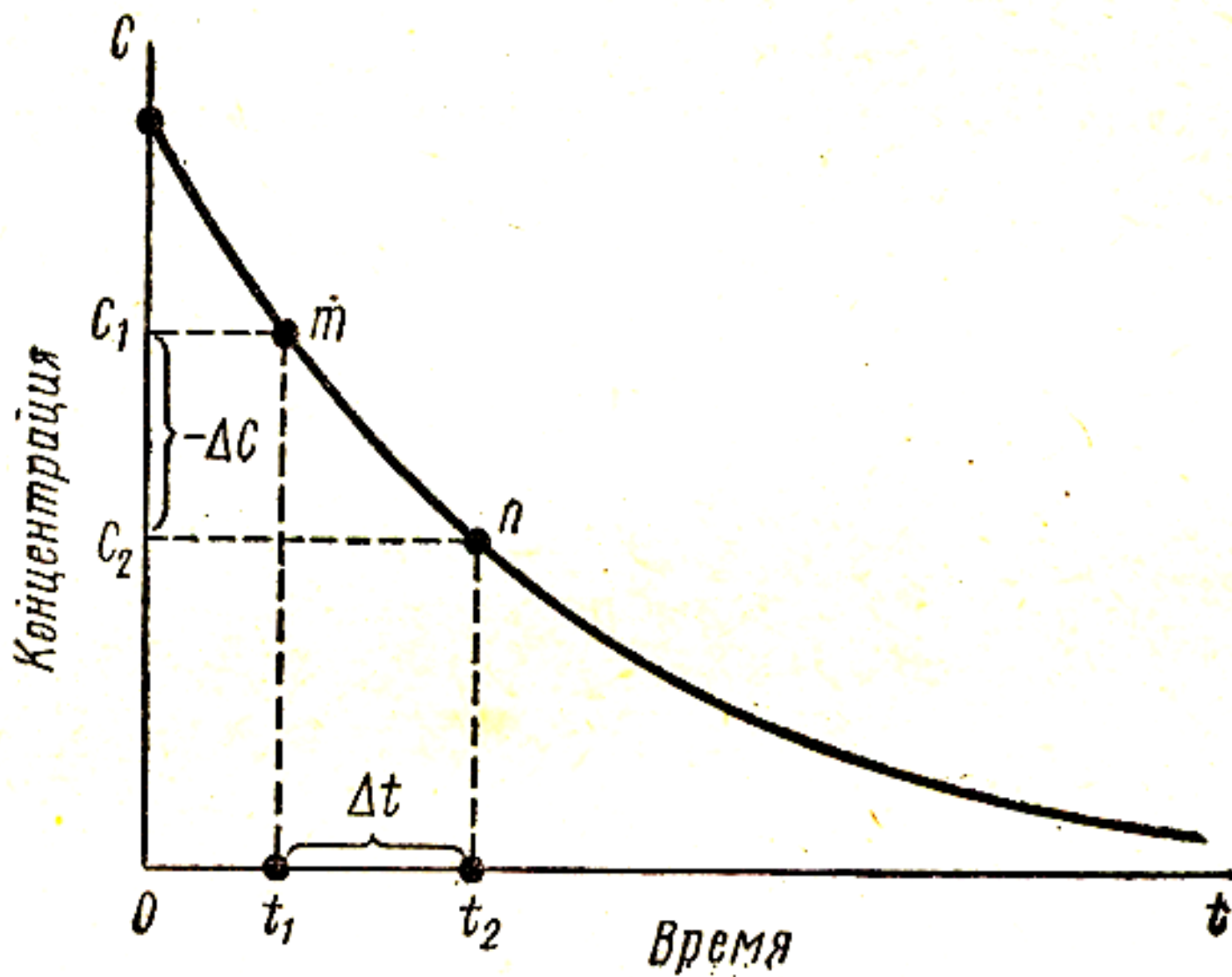
$$\frac{\Delta C}{\Delta t} (\Delta t \rightarrow 0) = \frac{dC}{dt}, \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}} \text{ или } \frac{1}{\text{см}^3\cdot\text{с}}$$

Средняя скорость гетерогенной реакции

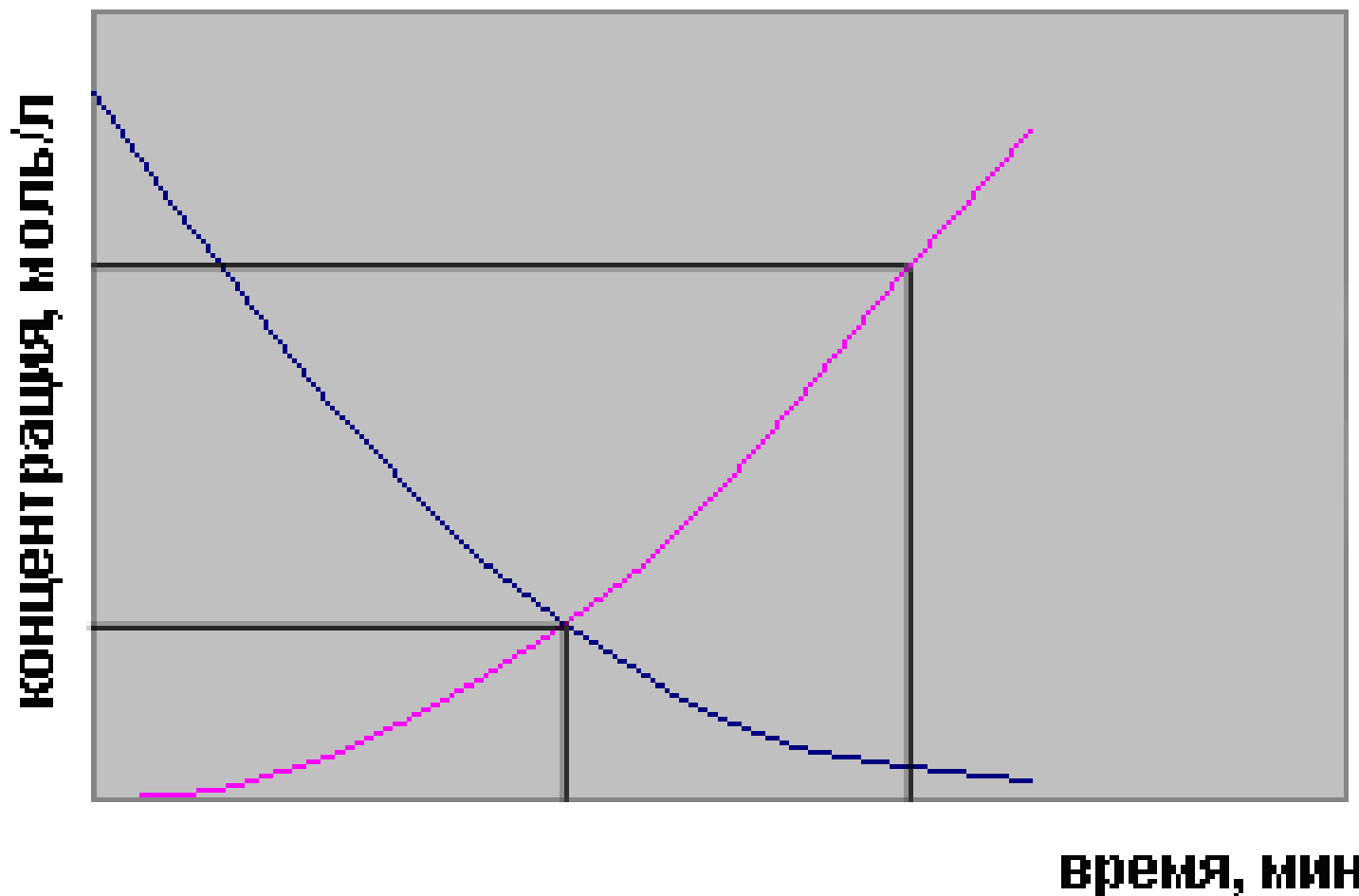
– это изменение концентрации (химического количества) реагирующих веществ в единицу времени на единицу площади:

$$\begin{aligned} v &= \pm(n_2 - n_1) / (t_2 - t_1) \cdot S = \\ &= \pm\Delta n / \Delta t \cdot S, \text{ моль/с}\cdot\text{м}^2. \end{aligned}$$

Для реагирующих веществ



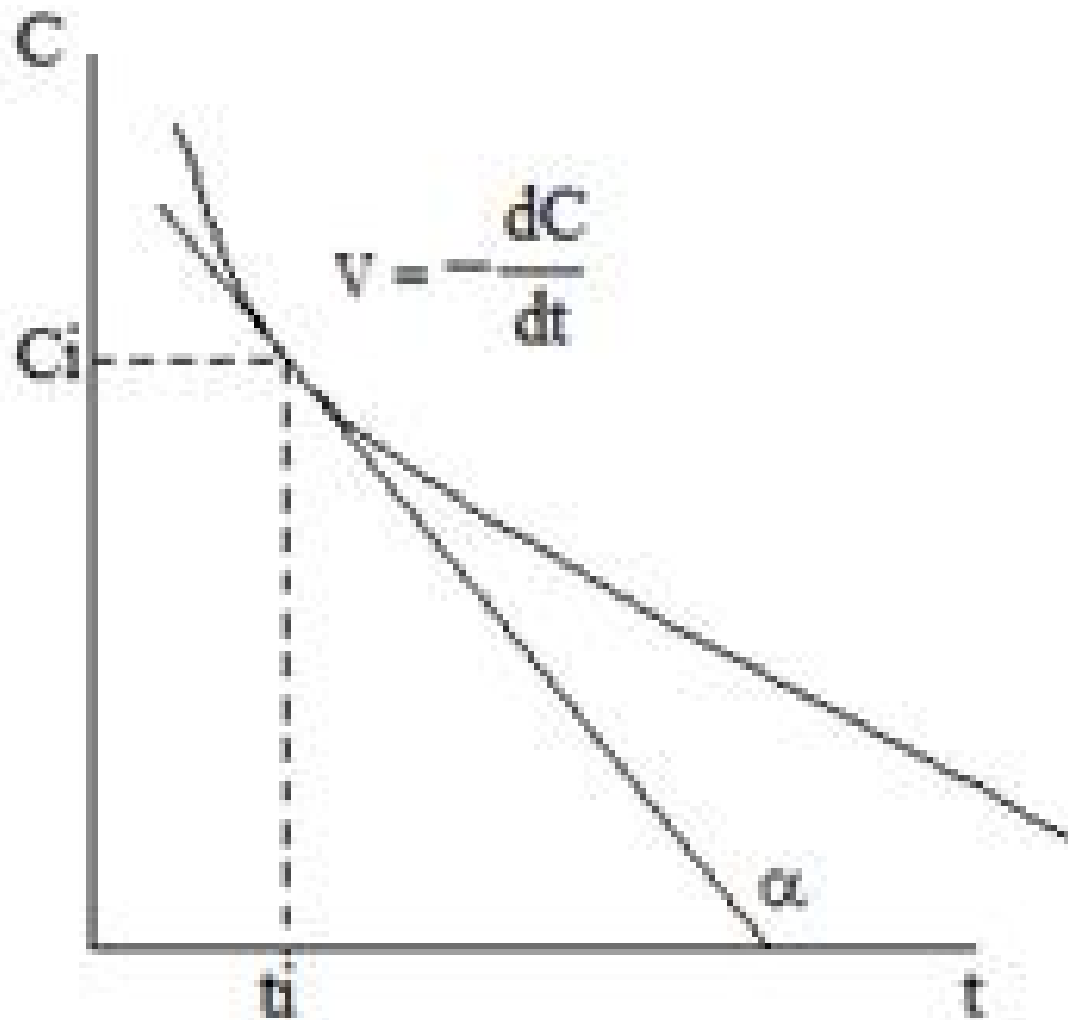
Изменение концентрации реагирующих веществ во времени



Более точно химическую реакцию характеризует мгновенная или истинная скорость, которая определяется как тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой скорости реакции:

$$\pm \frac{\partial c}{\partial \tau} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Кинетическая кривая скорости реакции:



2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение.

Закон действующих масс

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учетом их коэффициентов в виде степени.



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

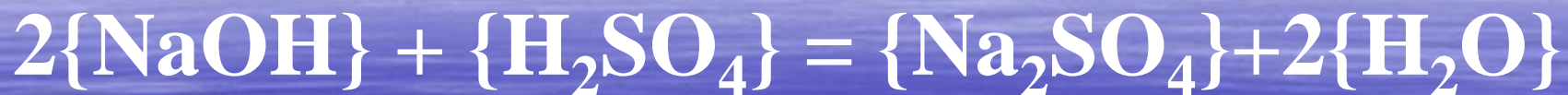
k – коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости.

Константа скорости – это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л, зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от концентрации и давления.

Кинетическим уравнением

называется уравнение, связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ.

Гомогенный процесс



$$v = k \cdot [\text{NaOH}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

В гетерогенных процессах в кинетическом уравнении не указывается концентрация твёрдого вещества.

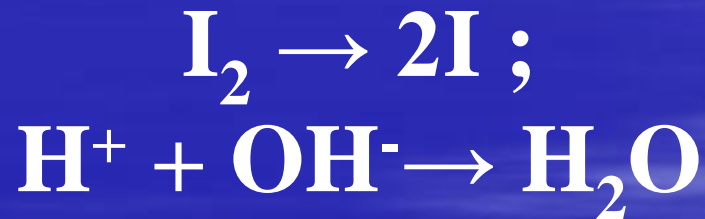


$$v = k \cdot [\text{O}_2]$$

**3. Кинетическая классификация
химических реакций:
молекулярность и порядок.**

Различают элементарные и сложные химические процессы.

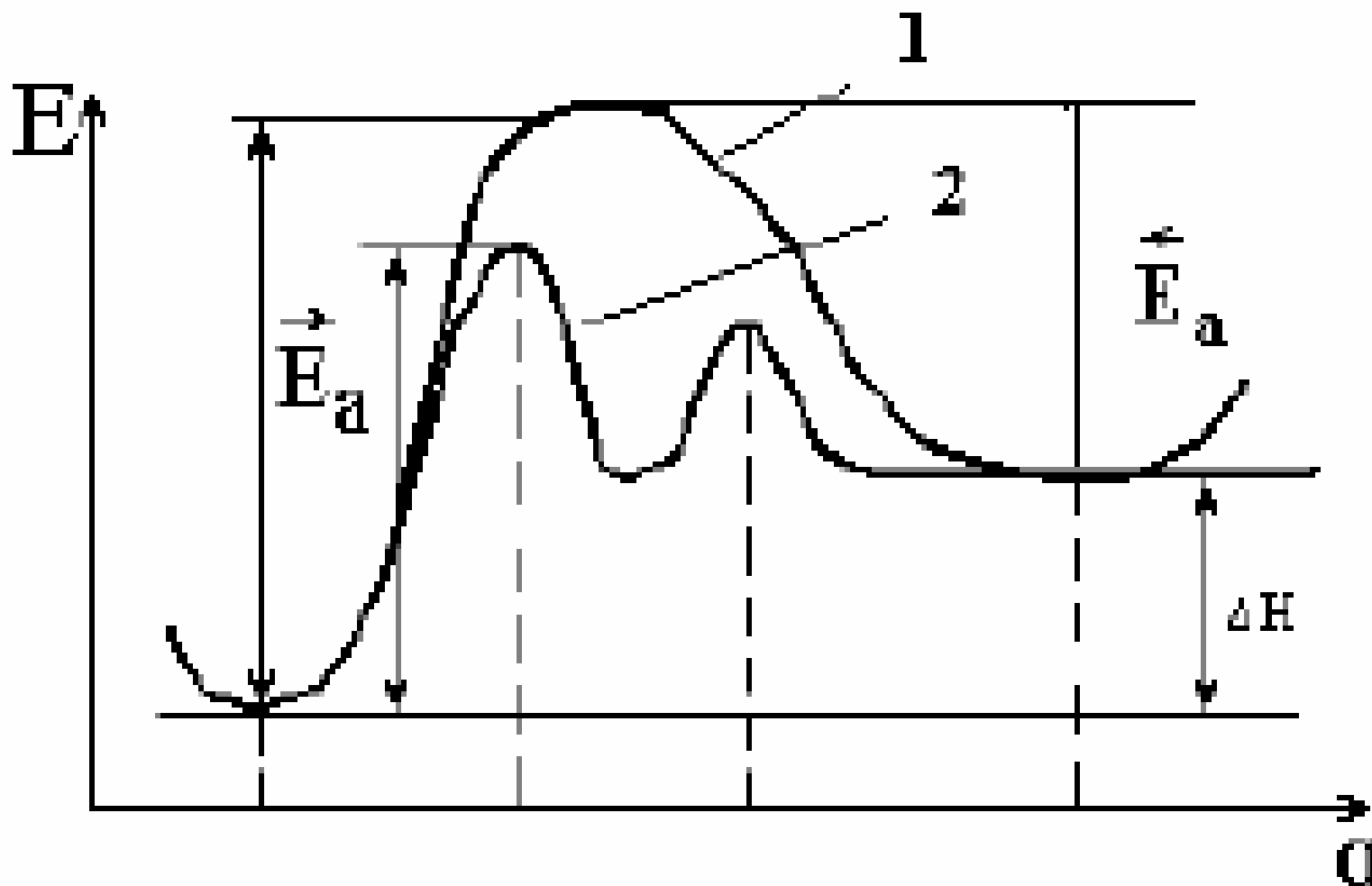
Элементарные (простые) реакции — протекает в одну стадию и описывается одним хим. уравнением.



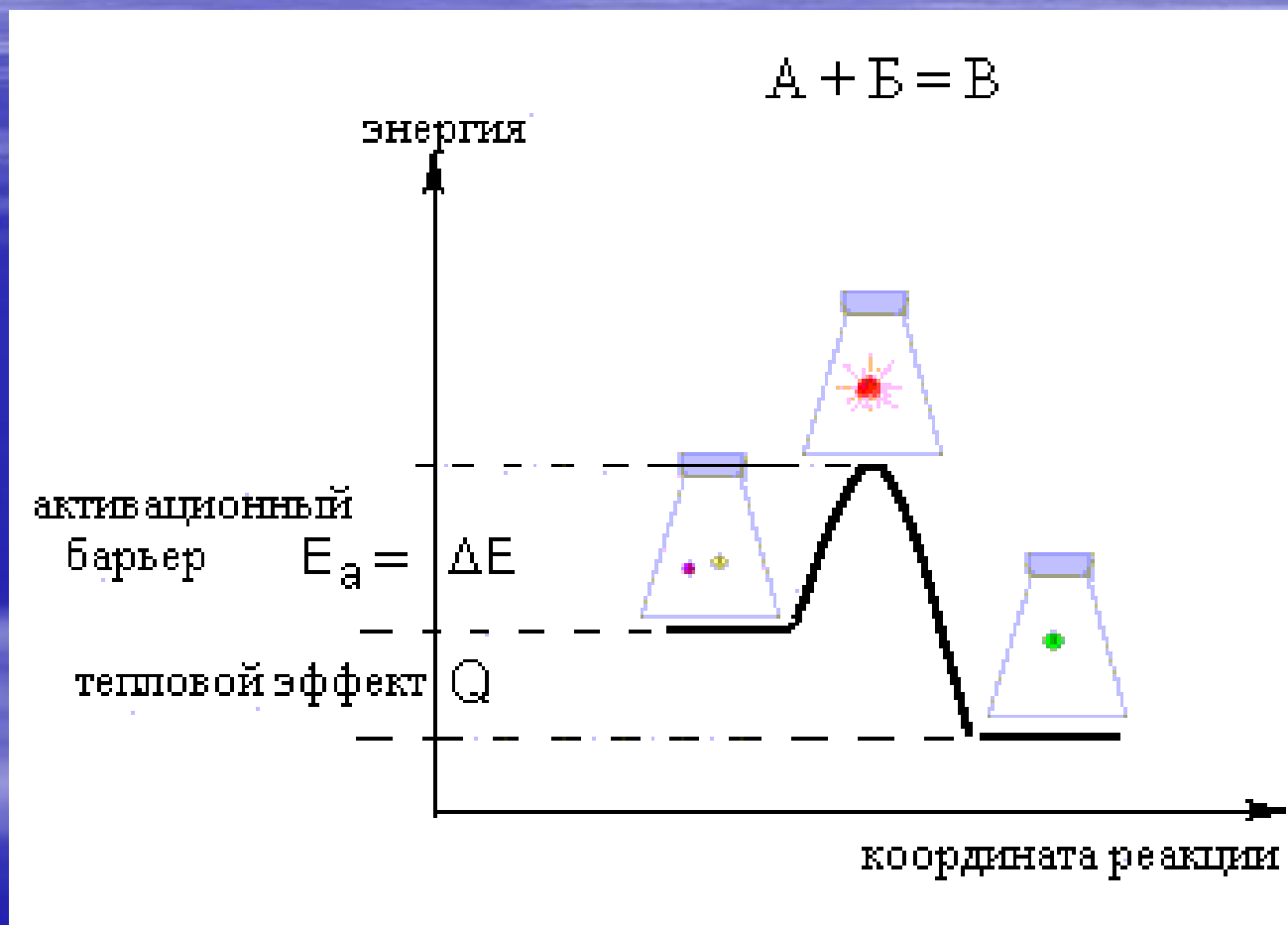
Сложная реакция — протекает в несколько стадий и имеет столько же констант скорости.

Скорость сложных реакций зависит или определяется *лимитирующей стадией* (это реакция, которая протекает с наименьшей скоростью).

Кривая потенциальной энергии для элементарной (1) и сложной (2) химической реакции

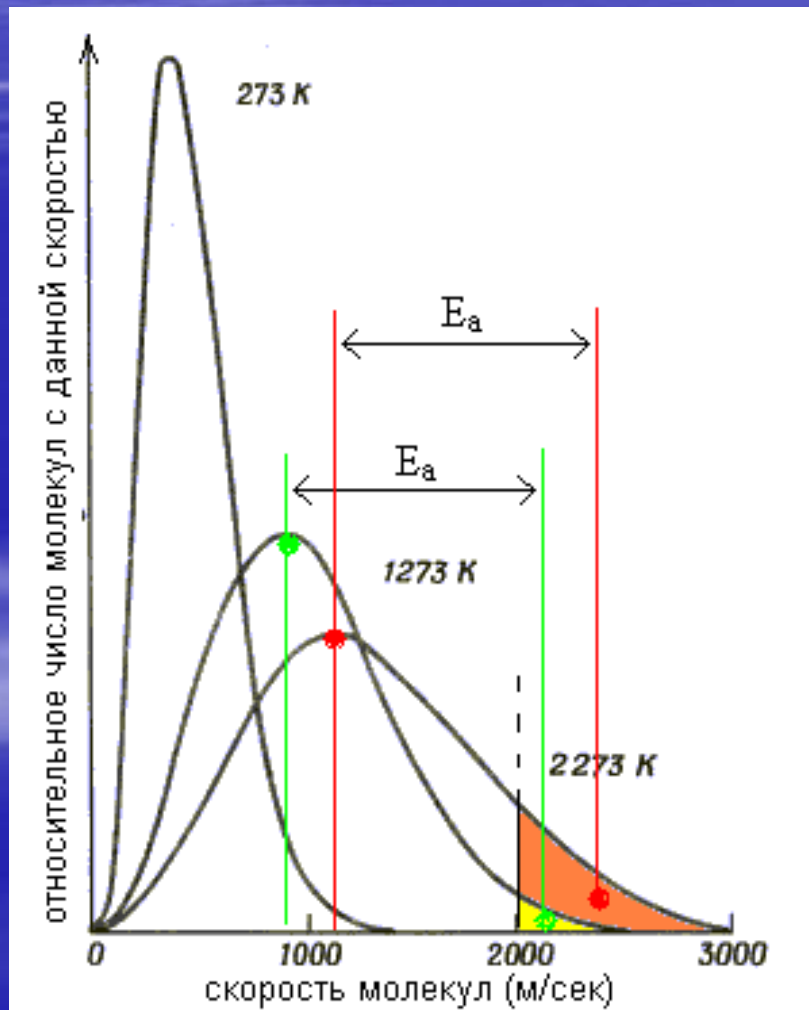


Переходное состояние вещества занимает самую высокую позицию на оси энергии.



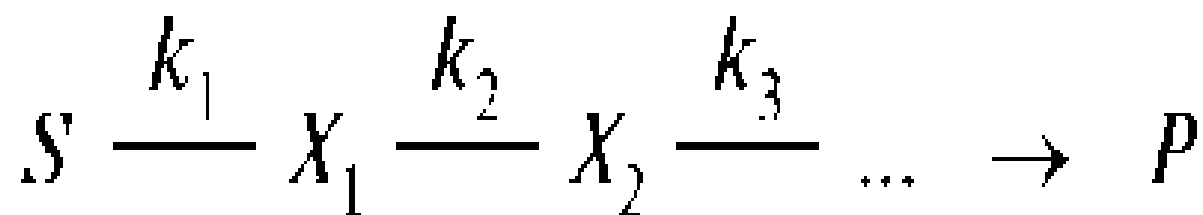
Распределение молекул газообразного азота по скоростям при трех различных температурах.

Кинетическая энергия молекул



По механизму протекания реакции можно разделить на несколько типов.

Последовательные реакции



Параллельными реакциями

называют реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, которым соответствуют различные продукты.



Конкурирующими реакциями

называют сложные реакции, в которых одно и то же вещество A одновременно взаимодействует с одним или несколькими реагентами B_1, B_2 и т.д., участвует в одновременно протекающих реакциях: $A+B_1 \rightarrow X_1; A+B \rightarrow X_2$.

Эти реакции конкурируют друг с другом за реагент A .

Сопряженными реакциями

называют сложные реакции, в которых одна реакция протекает только в присутствии другой.

Цепными реакциями называют химические и ядерные реакции, в которых появление активной частицы (свободного радикала или атома в химических, нейтрона в ядерных процессах) вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул или ядер.

Молекулярность реакции

— определяется числом молекул, которые одновременно взаимодействуют между собой в элементарной стадии.

Мономолекулярные реакции – участвует один вид молекул.

$A \rightarrow B$ изомерия; $A \rightarrow B + C$ разложения

$$v = k \cdot C$$

Бимолекулярные реакции – ведётся взаимодействие 2-х частиц.

$A + B \rightarrow C$ реакции соединения, димеризации

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2$$

Тримолекулярные реакции – участвуют сразу три молекулы, характерны для газообразных веществ.



$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$$

Кинетический порядок реакций – определяется суммой показателей степени концентрации реакций.

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

a – порядок по реагенту A

b – порядок по реагенту B

Общий порядок $a + b = n$

Порядок элементарной стадии равен ее молекулярности.

Реакции 1-го порядка рассчитываются по уравнению:

$$k = (2,303/\tau) \cdot \lg(a/(a-x));$$

период полураспада $\tau = 0,693/k$.

Реакции 2-го порядка – по уравнению:

$$k = (2,303/\tau(a - b)) \cdot \lg((a - x) \cdot b / (b - x) \cdot a).$$

4. Факторы, влияющие на скорость реакции.

1) от природы вещества



2) от концентрации реагирующих веществ

определяется законом действующих масс:

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b$$

с увеличением концентраций реагирующих веществ, *скорость реакции* увеличивается.



3) от давления

определяется уравнением Клапейрона – Менделеева, которое связывает концентрацию и давление:

$$pV = nRT, \text{ откуда } C = p/RT$$

Таким образом, изменение концентрации в системе, а следовательно и скорости реакции имеет прямую зависимость от изменения давления. Эта зависимость актуальна в первую очередь для процессов, идущих с участием газов.

4) от температуры

определяется правилом Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса.

Повышая температуру, сообщаем молекулам дополнительную энергию (увеличивая, тем самым, энергию активации), которая способствует протеканию реакции.

Сванте Аррениус в 1889 году, изучая зависимость ν от температуры, установил, что большинство химических процессов подчиняются уравнению:

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

Уравнение Аррениуса

Энергия активации – энергия, которая необходима для преодоления энергетического барьера, т. е. для перехода частицы в активное состояние. Рассчитывается как разность между наименьшим избытком энергии (активных молекул) и энергией молекулы в стационарном состоянии. Активные молекулы A_2 и B_2 при столкновении объединяются в промежуточный активный комплекс $A_2...B_2$ с ослаблением, а затем и разрывом связей $A-A$ и $B-B$ и упрочнением связей $A-B$.

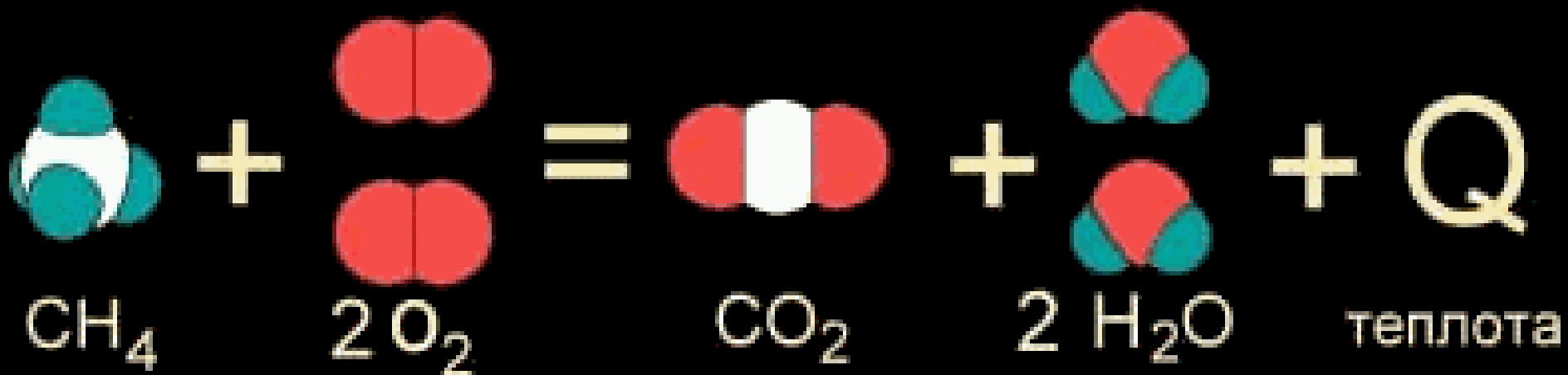


Правило Вант - Гоффа

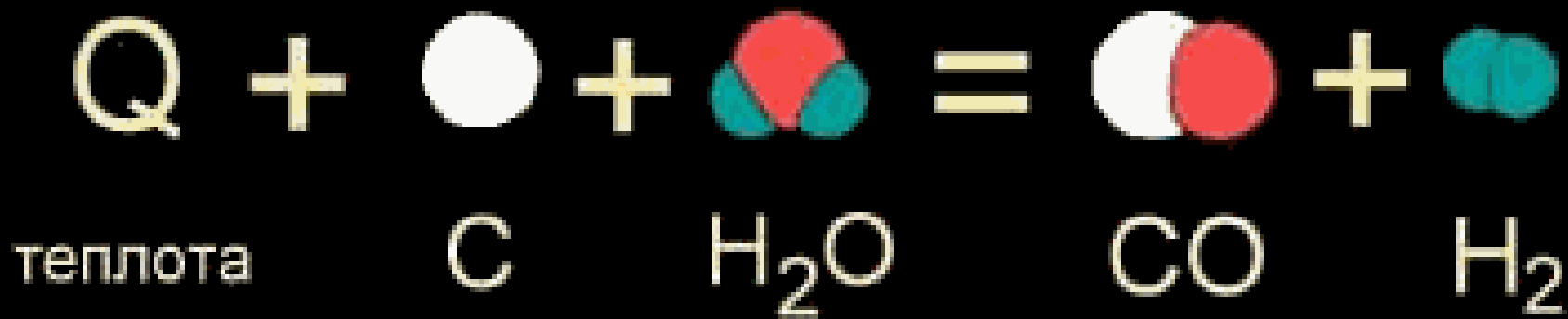
При повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза.

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ



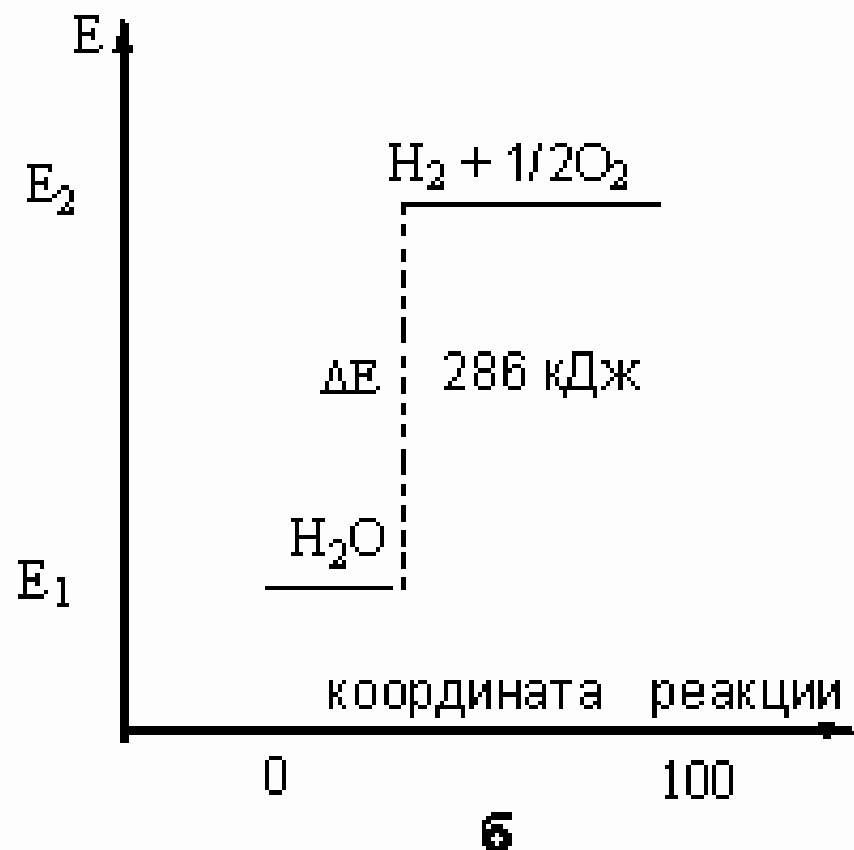
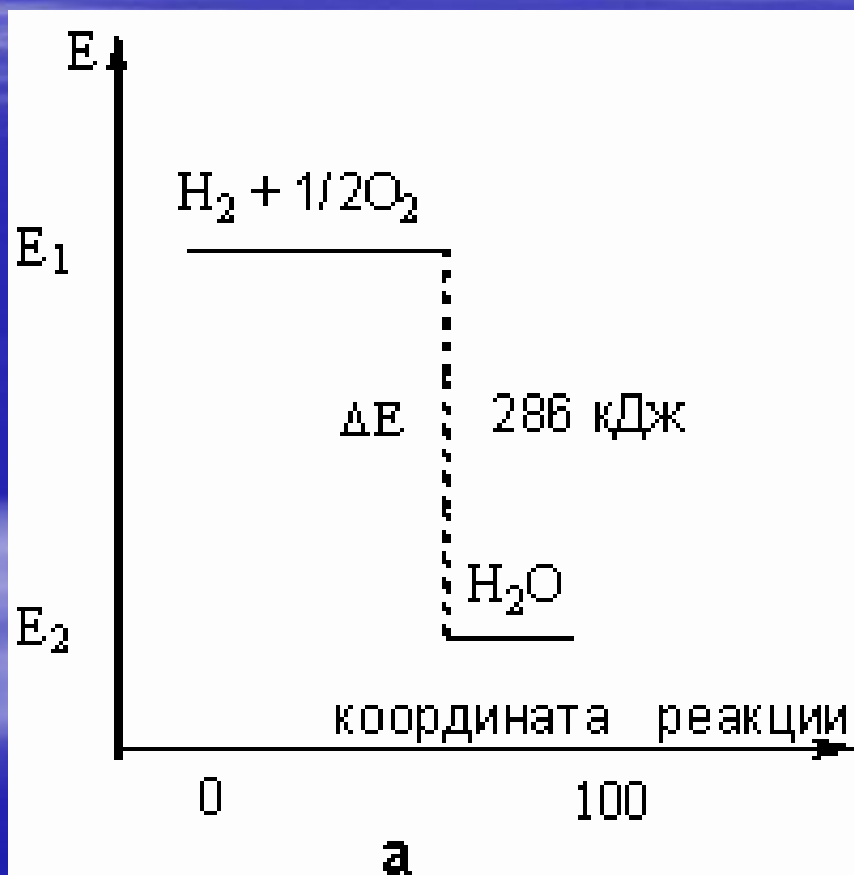
ЭНДОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ



Графическое изображение теплового эффекта ($Q = \Delta E$):

а) экзотермической реакции горения водорода;

б) эндотермической реакции разложения воды под действием электрического тока.



5) от присутствия катализатора

Катализатор – вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само не изменяется.

Катализатор после разрушения активированного комплекса не входит в состав продуктов реакции, поэтому общее уравнение процесса остается прежним.

Катализ – реакция с участием катализатора.

5) от присутствия катализатора

Особенности катализатора:

- используются небольшие количества;
- специфичность;
- вне органических реакций катализатор всегда остается неизменным, а в биохимических реакциях частично разрушается.

По характеру химического взаимодействия различают 2 основные группы катализаторов:

- КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ;
- ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ.

Ферменты – биологические катализаторы белковой природы, которые присутствуют во всех живых клетках.

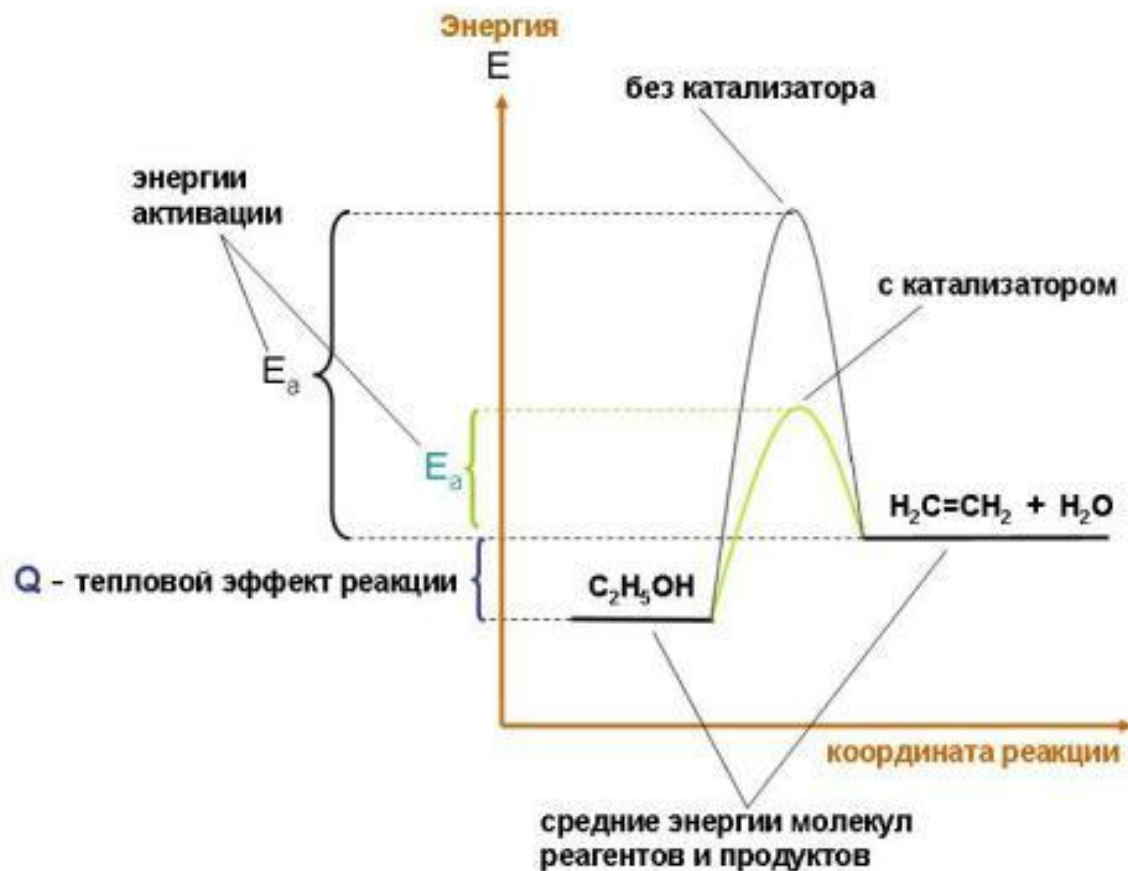
Для них характерно высокие скорости, высокая специфичность, узкий интервал температурного действия.

Влияние катализатора на скорость реакции основывается на том, что он изменяет энергию активации E_a

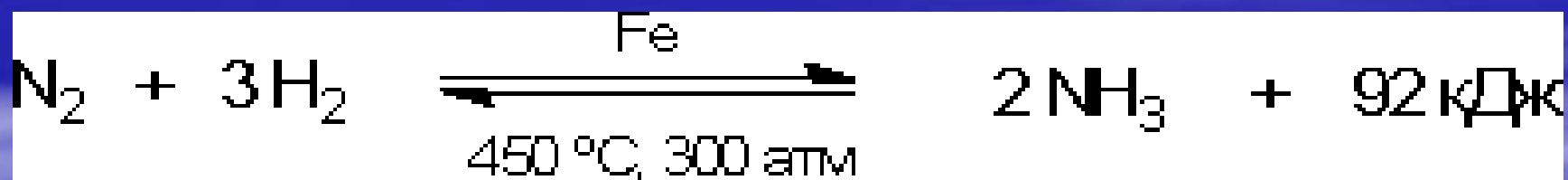
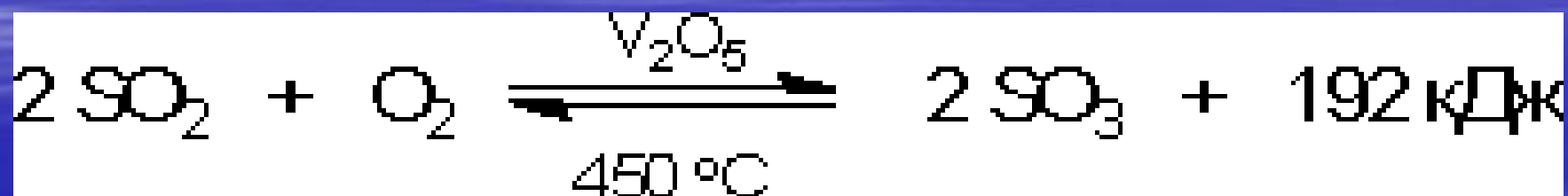


в присутствии катализатора для получения конечных продуктов требуется гораздо меньше энергии, т.к. идет понижение полной энергии активации, и тем самым, увеличение скорости реакции.

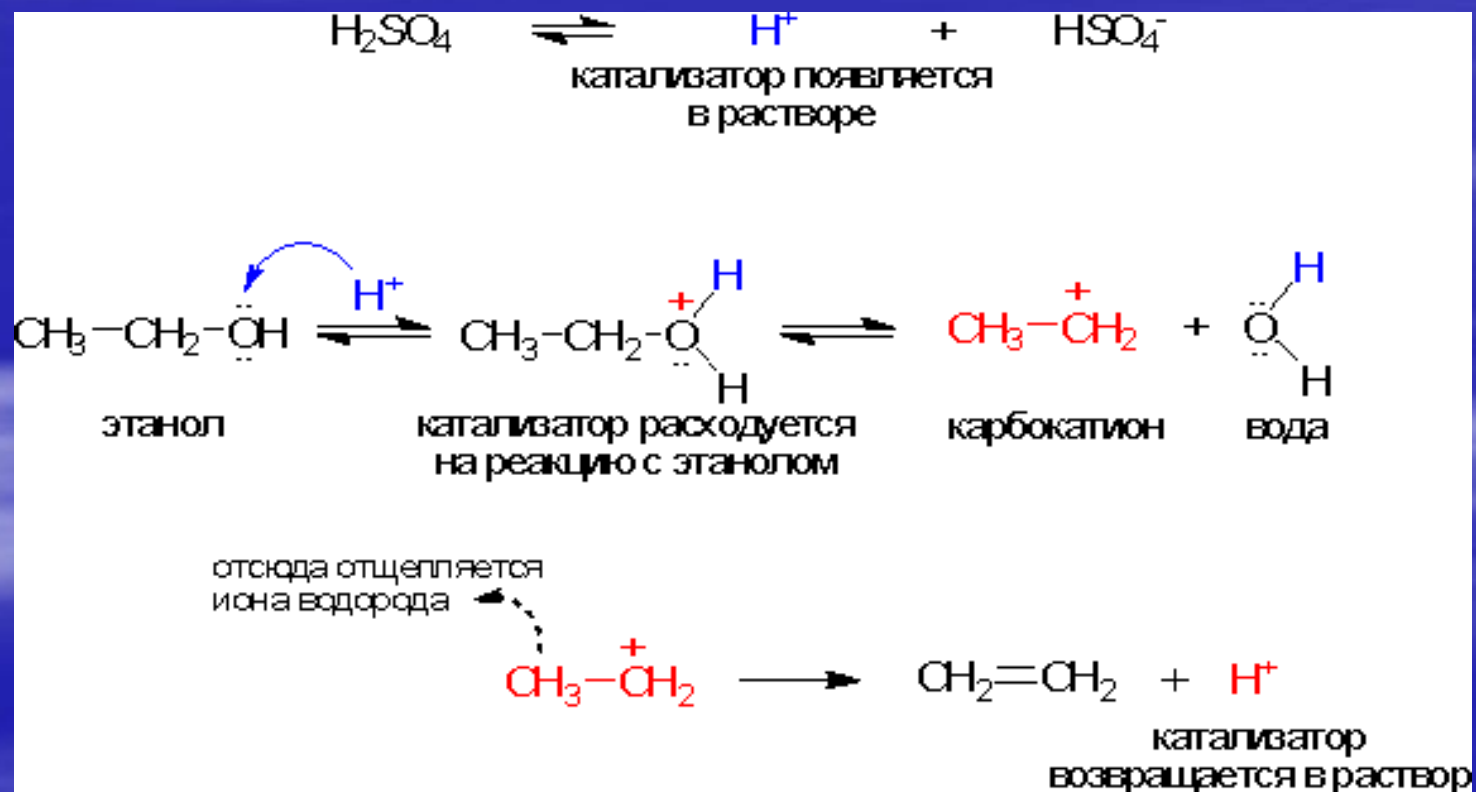
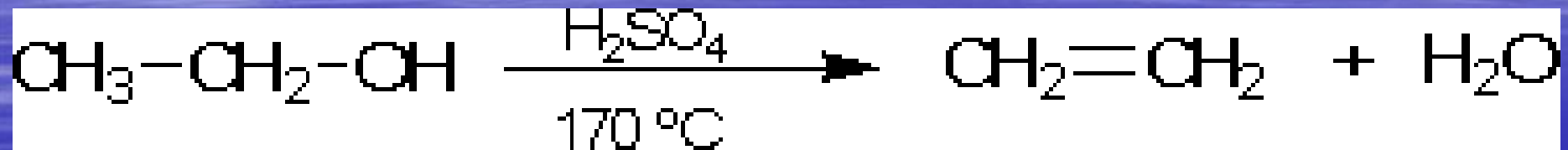
В присутствии катализатора Al_2O_3 реакция разложения этанола протекает по пути с меньшей энергией активации E_a , чем без катализатора. Тепловой эффект реакции при этом не меняется.



Гетерогенный катализ



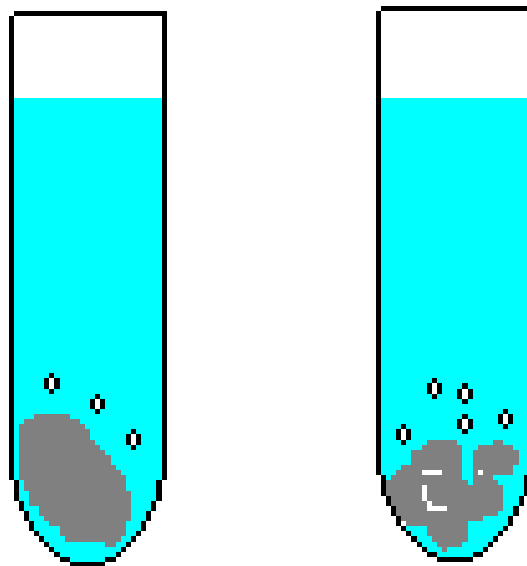
Гомогенный катализ



Промоторы - это вещества, сами по себе не являющиеся катализаторами данной реакции, но усиливающие действие основного катализатора.

Ингибиторы — это вещества, замедляющие скорость реакции, участвуют в отрицательном катализе.

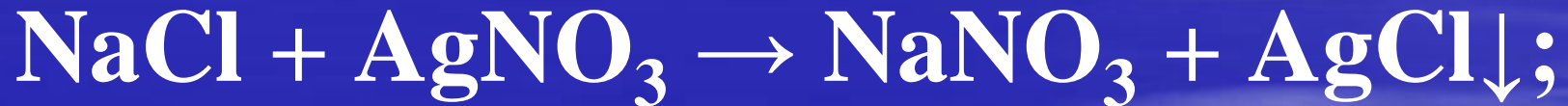
б) от степени измельчения твердого вещества



Масса цинка в обеих пробирках
одинакова

**5.Химическое равновесие.
Принцип Ле-Шателье.**

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, *называются необратимыми.*



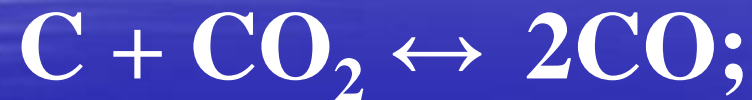
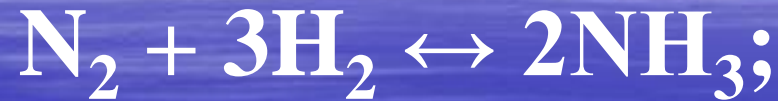
Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия.

Химическое равновесие – это состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

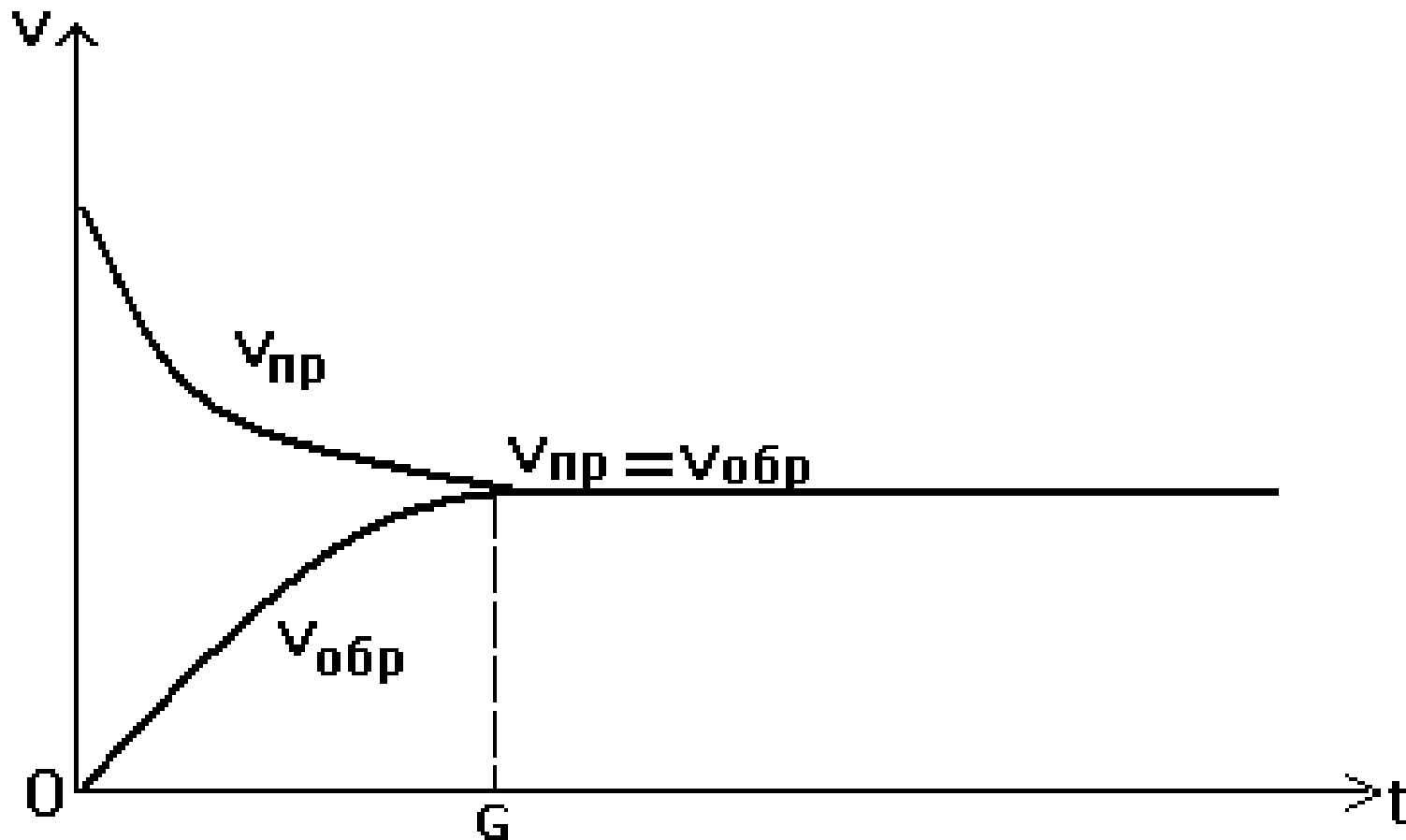
В действительности, химические реакции протекают и в прямом, и в обратном направлениях.

Реагенты ↔ Продукты

Примеры обратимых реакций:

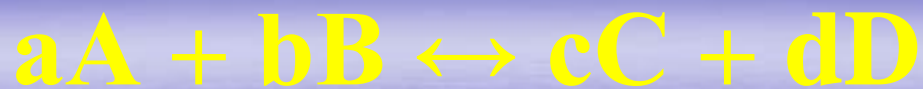


Во всех обратимых реакциях скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции возрастает до тех пор, пока обе скорости не станут равными и не установится состояние равновесия.



Изменение во времени скорости прямой и обратной реакций до достижения состояния равновесия

Протекает *обратимая химическая реакция*:



тогда, исходя из закона действующих масс,
запишем выражения

для скорости *прямой* v_1 и *обратной* v_2 реакций:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

В состоянии химического равновесия, скорости прямой и обратной реакции равны, т.е.:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Получаем $K = k_1 / k_2 = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$

$$K = k_1 / k_2 = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

где $K = k_1 / k_2$ – константа равновесия.

Для любого обратимого процесса, при заданных условиях K является величиной постоянной.

Она не зависит от концентраций веществ, т.к.

при изменении количества одного из веществ, количества других компонентов также меняются.

При изменении условий протекания химического процесса, возможно смещение равновесия.

Для любой обратимой реакции можно записать кинетическое уравнение по закону действующих масс.

Согласно закону действующих масс состояние равновесия количественно характеризуется константой равновесия $K_{\text{равн}}$.

Константы равновесия для следующих процессов:



$$K = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}$$



$$K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Константа равновесия связана с энтальпией системы. Из уравнения Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-Ea / R \cdot T}$$

В случае химического равновесия

$$K_{\text{равн.}} = \frac{K_1}{K_2} = A_1 \cdot e^{\frac{-E_{a1}}{RT}} / A_2 \cdot e^{\frac{-E_{a2}}{RT}} = A \cdot e^{\frac{-(E_{a1} - E_{a2})}{RT}}$$

K_c показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л.

В этом физический смысл константы равновесия.

Значение константы равновесия характеризуют направленность процесса.

$K > 1$ – в большей степени идет прямая реакция;

$K < 1$ – в большей степени идет обратная реакция;

$K = 1$ – система в равновесии.

Особенности химического равновесия:

- динамический характер;
- постоянство во времени;
- подвижность;
- равновесие может устанавливаться как за счет продуктов реакции, так и за счет исходных веществ.

Формулировка принципа Ле-Шателье

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия (противоположную).

Факторы, влияющие на смещение равновесия:

- изменение концентраций реагентов или продуктов,
- изменение давления,
- изменение температуры,
- изменение реакции среды,
- внесение катализатора в реакционную среду

Концентрация реагирующих веществ:

с повышением концентраций
реагирующих веществ равновесие
смещается вправо

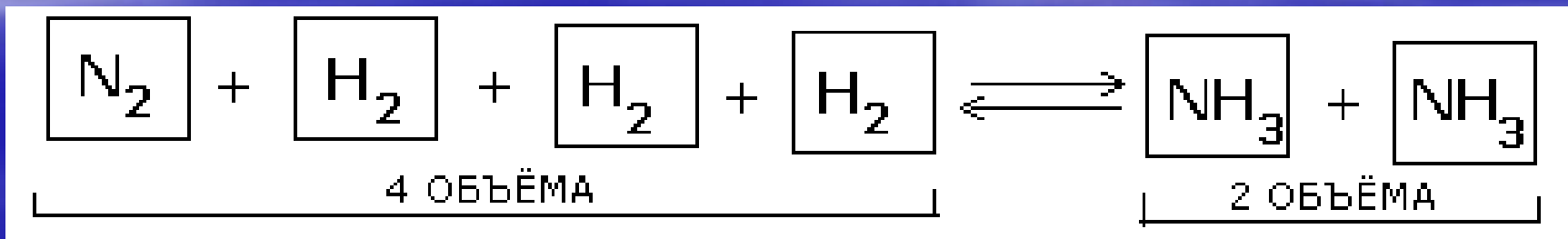


Давление:

- если реакция идет без изменения объема в газообразной системе, то изменение давления не влияет на смещение равновесия;



- если реакция идет с уменьшением объема в газообразной системе, то повышение давления смещает равновесие вправо



Температура:

с повышением температуры в экзотермических реакциях равновесие смещается влево, а с понижением — вправо.

Изменение реакции среды :



Катализатор:



Не влияет на смещение равновесия,

т.к. ускоряет как прямую, так и обратную реакцию.

Сокращает время наступления состояния равновесия.

Изменяется скорость приближения к состоянию равновесия,
но K при этом не меняется.

Спасибо за внимание!