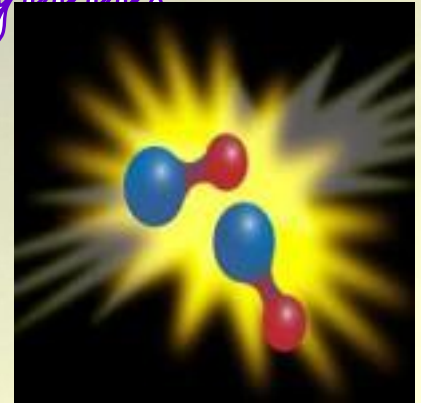


Кинетика химических реакций.

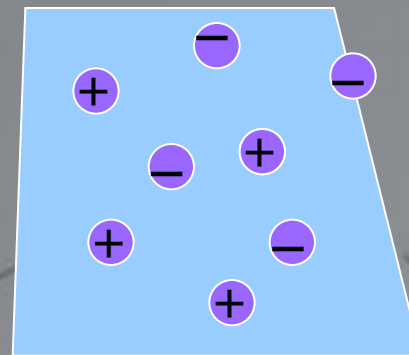
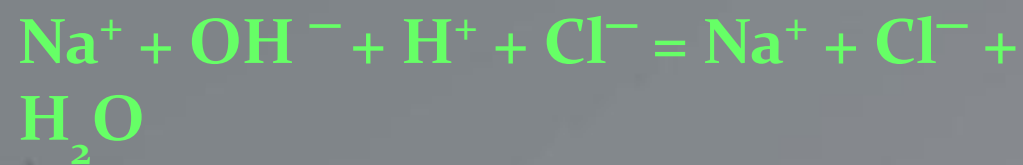
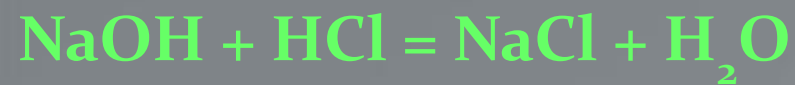
Химическое равновесие.



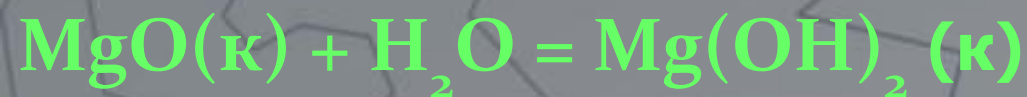
План

■

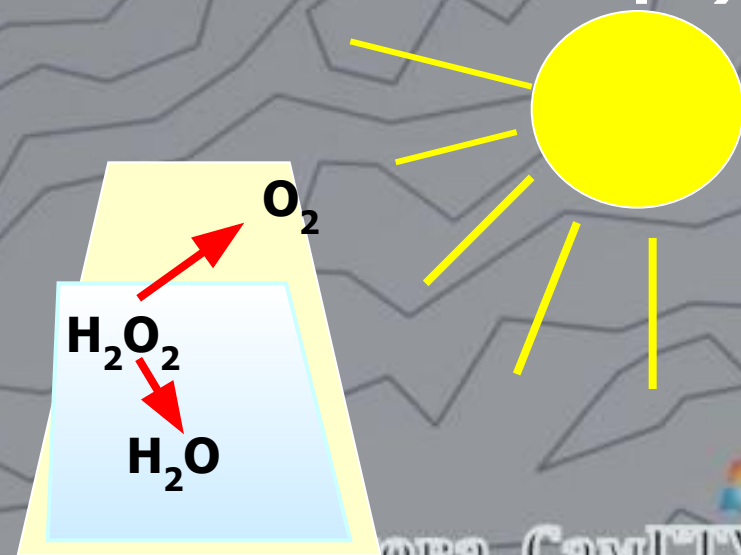
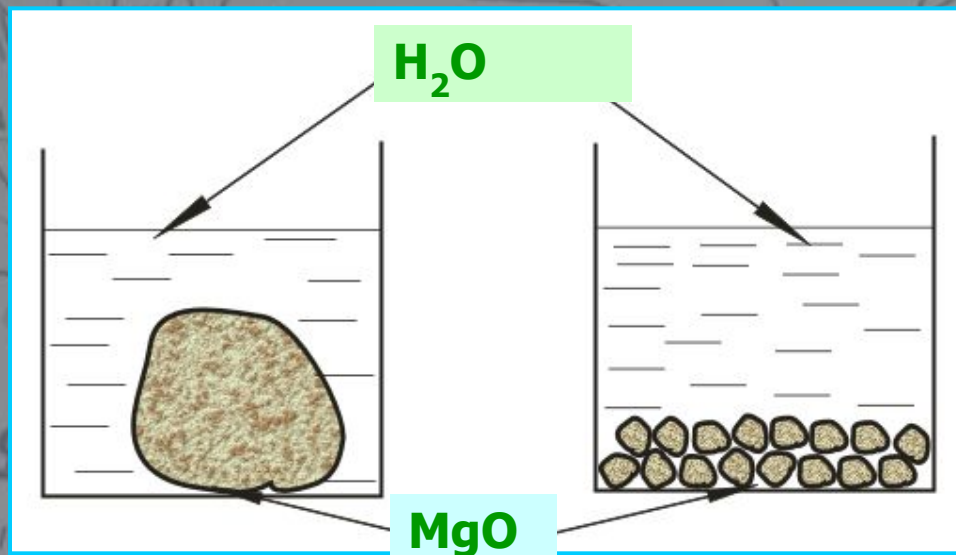
1. Введение. Основные термины.
2. Понятие о скорости гомогенных и гетерогенных реакций.
3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
4. Зависимость скорости реакции от температуры.
5. Катализ.
6. Химическое равновесие.



Секунды и доли секунд



при 25°C - 5 ÷ 6 месяцев (медленно)
при 50°C - 1 ÷ 2 недели (относительно быстро)



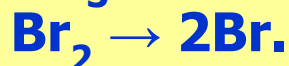
Время протекания реакции → скорость реакции →
кинетика

«kinētikos», что означает «движущийся».

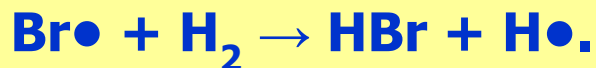
Кинетика – раздел физической химии, изучающий механизм и скорость протекания реакций

По количеству участвующих в реакции частиц:

Мономолекулярные реакции полимеризации либо разложения:



Бимолекулярные реакции:



Тримолекулярные реакции встречаются очень редко:



где $\text{I}\bullet$ - свободный радикал йода – активная частица, имеющая неспаренный электрон.

Скорость химической реакции – изменение концентрации исходных реагентов или продуктов за единицу времени:



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов соответственно. В замкнутом постоянном объеме реагенты A и B будут исчезать со скоростью

$$v = - \Delta C_A / \Delta t \text{ и } v = - \Delta C_B / \Delta t,$$

а продукты C и D будут накапливаться со скоростью

$$v = \Delta C_C / \Delta t \text{ и } v = \Delta C_D / \Delta t.$$

Δ – изменение, t – время, C_A, C_B, C_C, C_D – молярные концентрации веществ, моль/л, знак минус в этих уравнениях означает уменьшение концентрации, скорость реакции можно выразить по любому реагенту или продукту:

$$v = - \Delta C_A / \Delta t = - \Delta C_B / \Delta t = \Delta C_C / \Delta t = \Delta C_D / \Delta t, \\ \text{моль/л}\cdot\text{с}$$

Гомогенные реакции – реакции, в которых все реагенты находятся в одном агрегатном состоянии



Гетерогенные реакции – реакции, в которых реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях:



Для гомогенных реакций

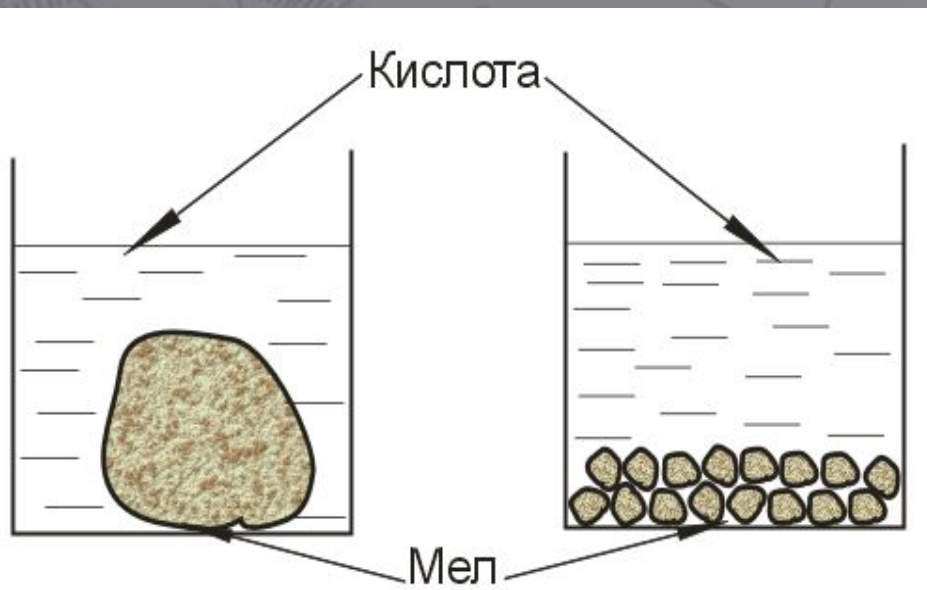
$$v = - \Delta C / \Delta t$$

ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ:

$$v = \Delta n / S \Delta t,$$

где S – площадь поверхности фазы; Δn – количество вещества, вступающего в реакцию на данной поверхности; Δt – промежуток времени, в течение которого происходит взаимодействие.

И чем больше площадь реакционной поверхности, тем выше скорость реакции



Скорость химической реакции определяют экспериментально. По полученным результатам эксперимента строят кинетическую кривую - график изменения концентрации реагирующего вещества (или образующегося продукта) во времени, за которое протекает реакция:

Средняя скорость за период 3,5 минуты равна

$$v_{\text{ср}} = \Delta C / \Delta t = \frac{(1 - 0,25)}{3,5}$$

$$= 0,0036 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$$

Истинная скорость (мгновенная):

$$\lim(\Delta C / \Delta t) \text{ при } \Delta t \rightarrow 0$$

$$dC / dt = \text{tg } \alpha = 0,25 / 3,5$$

$$= 0,0012 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$$

Концентрация реагентов влияет на скорость реакции:

Для реакции: $A + 2B = 3C$

$$v = -\frac{dC(A)}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC(B)}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC(C)}{dt}$$

Для реакции: $H_2 + I_2 = 2HI$

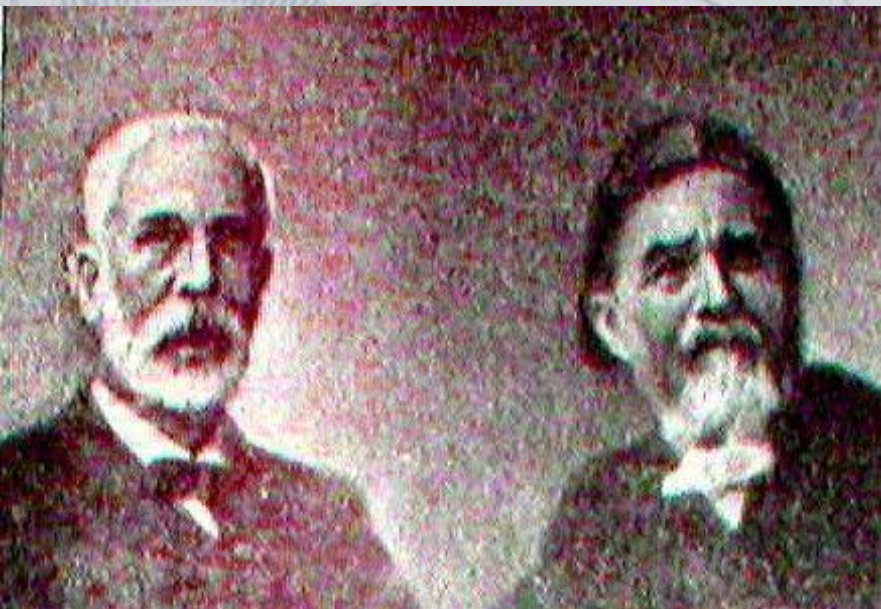
$$v = \frac{dC(HI)}{dt} = -2 \frac{dC(H_2)}{dt} = -2 \frac{dC(I_2)}{dt}$$

Факторы, влияющие на скорость реакции:

- концентрация реагентов,
- температура,
- физическое состояние реагентов,
- наличие катализаторов.

1. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ выражается законом действующих масс (ЗДМ)

В 1864 – 1867 годах норвежские ученые Като Максимилиан Гульдберг и Петер Ваге для расчета скорости химической реакции предложили *закон действующих масс*, который был установлен экспериментальным путем для многих реакций.



Для реакции вида $aA + bB = cC$

закон действующих масс выражается формулой

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

k – константа скорости реакции, C_A и C_B – молярные концентрации реагентов, моль/л,

a – порядок реакции по реагенту А, b – порядок реакции по реагенту В,

$n = a + b$ – общий порядок реакции

Размерность константы скорости зависит от порядка реакции:

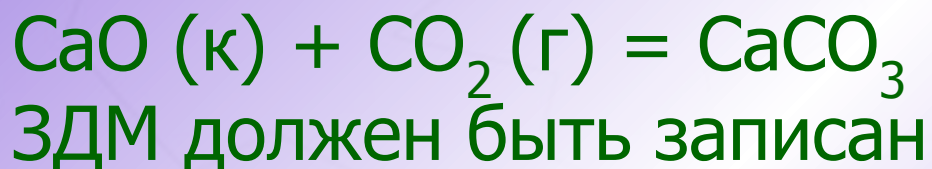
$n=0$, $[k] = [\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})]$

$n=1$, $[k] = [1/\text{с}]$,

$n=2$, $[k] = [1/(\text{с}\cdot\text{моль})]$

Важное замечание! Концентрация конденсированной фазы не включается в выражение ЗДМ, т.к. она является постоянной величиной.

Пример:

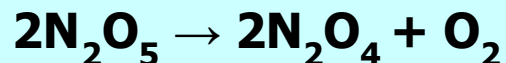


$$U = k \cdot C_{\text{CO}_2} .$$



СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МОЖЕТ ЗАВИСЕТЬ ОТ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОБОИХ РЕАГЕНТОВ, ИЛИ ТОЛЬКО ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОДНОГО РЕАГЕНТА, А МОЖЕТ И ВОВСЕ НЕ ЗАВИСИТЬ ОТ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ, ТОГДА ПОРЯДОК БУДЕТ РАВЕН 0.

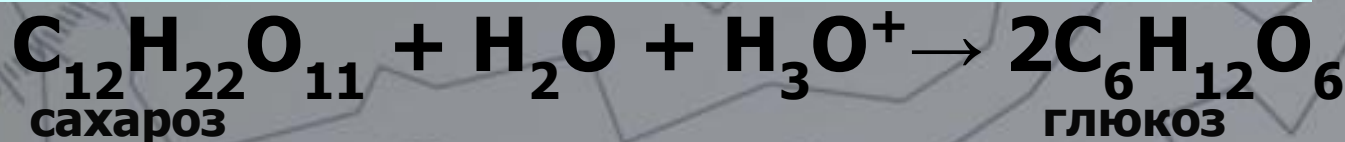
Порядок реакции указывает на сложность ее механизма: чем больше порядок, тем сложнее механизм. При этом его величина иногда бывает равна стехиометрическому коэффициенту, но чаще всего она с ним не совпадает. Например, для реакции



по ЗДМ порядок должен быть равен 2. Однако экспериментальные данные о скорости данной реакции дают порядок 1

$$v = k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Поэтому порядок реакции всегда определяют только экспериментально.

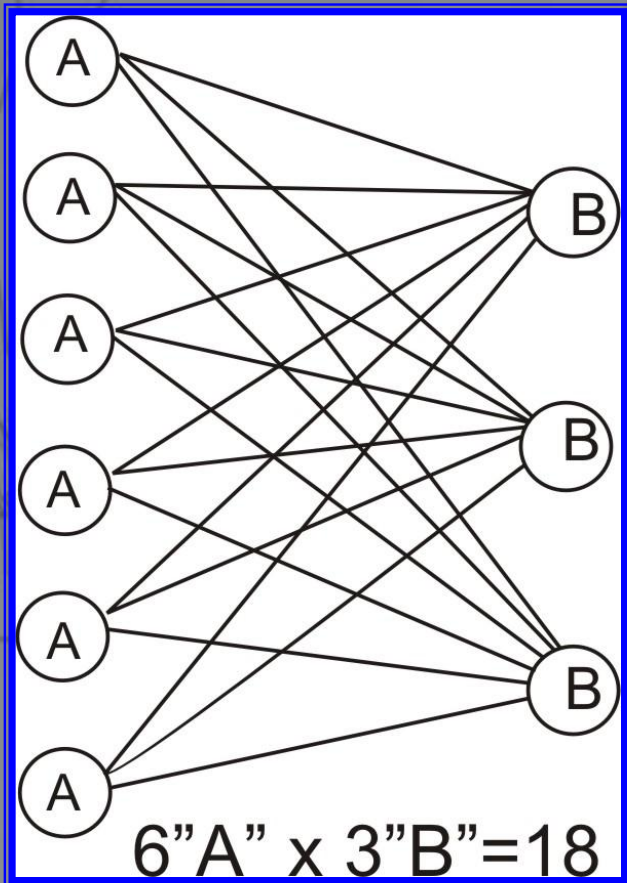


$$v = k \cdot C(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$$

ТЕОРИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ:

- ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ ЧАСТИЦ (МОЛЕКУЛ, ИОНОВ, РАДИКАЛОВ) В ЕДИНИЦУ ВРЕМЕНИ

- ЧИСЛО ЭФФЕКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ (ПРИВОДЯТ К ХИМИЧЕСКОМУ ПРЕВРАЩЕНИЮ).



Количество возможных столкновений =
= произведение количества частиц \approx
произведение молярных концентраций.

Скорость реакции всегда меньше этого произведения, т.к. не все столкновения являются эффективными;

Константа скорости k как раз и есть доля эффективных столкновений в данных условиях

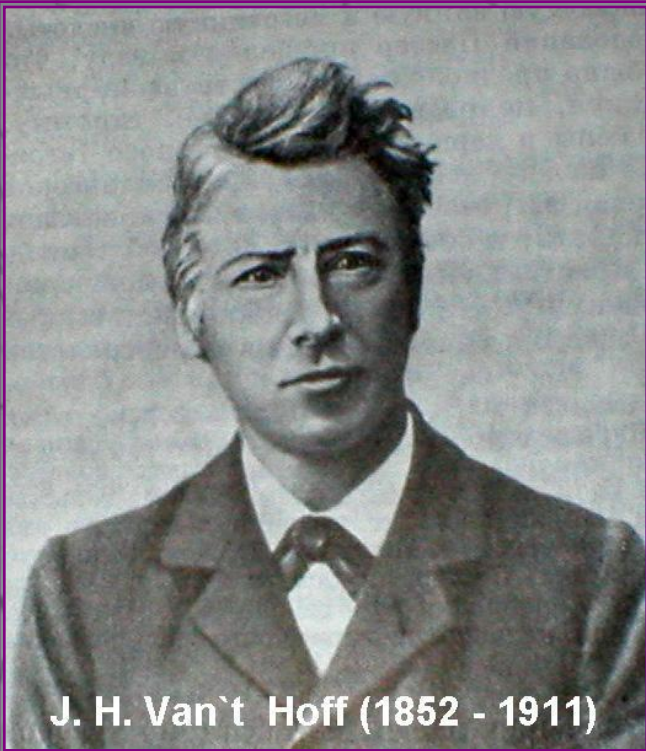
простая реакция $A + B = C$

$$U = k \cdot 18$$

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ: ЭМПИРИЧЕСКОЕ ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

$$v_2/v_1 = \gamma^{\Delta t/10}, \quad \Delta t = T_2 - T_1$$

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}, \quad \text{где } \gamma = 2 \div 4$$



J. N. Van't Hoff (1852 - 1911)

**Данное правило применимо
только для областей низких
температур!!!**

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ: СВАНТЕ АРРЕНИУС

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

$$k = A e^{-E^*/RT}$$

A – частотный фактор (связывает частоту столкновений частиц с вероятностью того, что столкновения будут эффективными), **e** – основание натурального логарифма,

E* - энергия активации, Дж\моль, **R** – универсальная газовая постоянная, **T** – температура, при которой идет реакция, К.

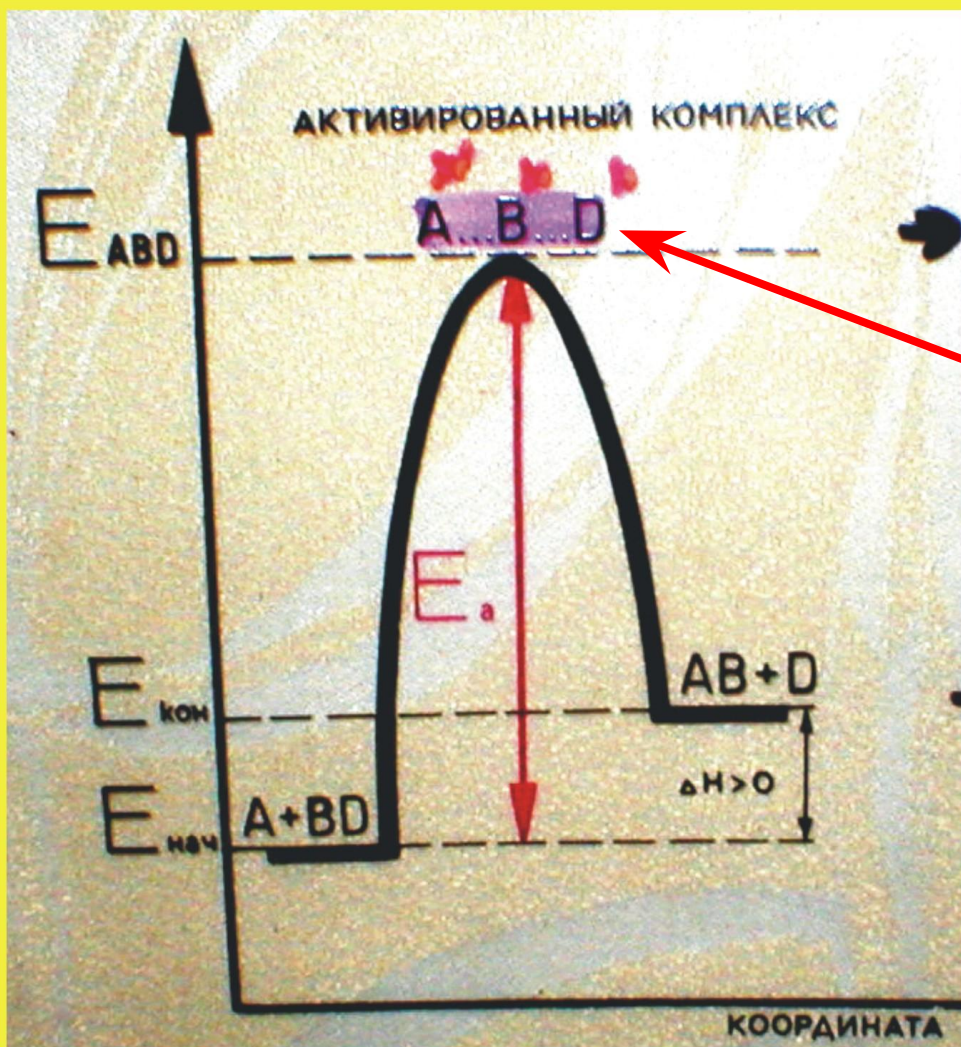
КОНСТАНТА СКОРОСТИ ЗАВИСИТ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Чем выше температура, тем выше кинетическая энергия частиц, тем быстрее они движутся и чаще сталкиваются друг с другом

тем больше эффективных столкновений, т.е. величина k

Энергия активации – это минимальная энергия, которая необходима молекулам, чтобы вступить

в химическое взаимодействие.



Она необходима для образования активированного комплекса

Разрушить химические связи в молекулах исходных реагентов

Схема активации частиц реакции

Согласно простой теории столкновений:

Скорость = частота столкновений • Вероятность, что $E \geq E_a$

Математически:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (Z \cdot C_A \cdot C_B) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

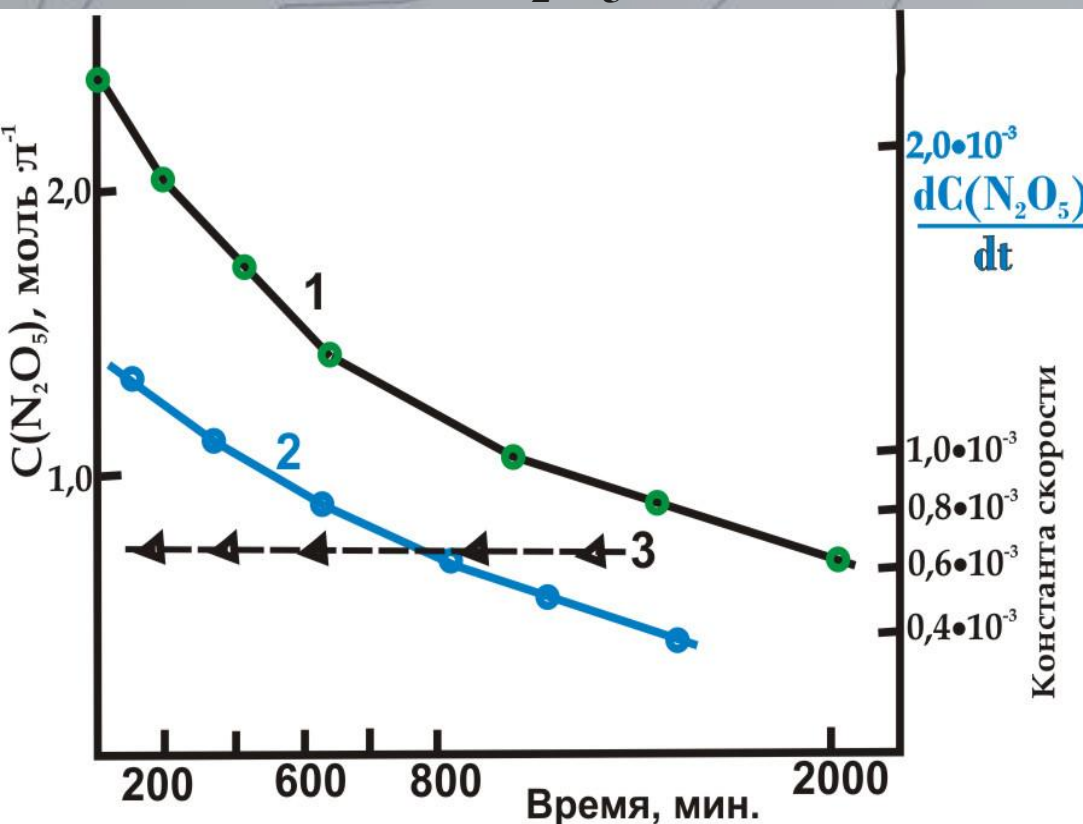
Скорость реакции \uparrow при $\uparrow T$, т.к. столкновения происходят чаще и вероятность того, что энергия сталкивающейся пары $> E_a$, тоже \uparrow .

Кинетика реакций 1 порядка:



Р-р в CCl_4 , 45°C

Измеряли полный объем O_2 , который пересчитали в концентрации N_2O_5 .



$$v = kC(\text{N}_2\text{O}_5)$$

$$k = - \frac{1}{C(\text{N}_2\text{O}_5)} \cdot \frac{\Delta C(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}$$

$$k = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

Данные, получаемые в эксперименте: время, $C(\text{N}_2\text{O}_5)$;
расчетные данные: Δt , $\Delta C(\text{N}_2\text{O}_5)$, $\Delta C(\text{N}_2\text{O}_5)/\Delta t$, k .

В общем случае в теории:

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC \quad \rightarrow \quad -\frac{dC}{C} = kdt \quad \rightarrow \quad \int -\frac{dC}{C} = \int kdt$$

$$-\ln C = kt + \text{const}$$

Строится график зависимости $\ln C$ от t по экспериментальным данным (прямая линия)!

$$t=0, C=C_0, \text{const} = -\ln C_0$$

$$-\ln C = kt - \ln C_0$$

Тангенс угла наклона прямой

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

Кинетическое уравнение р-ции 1 порядка

Реакции 0 порядка – скорость не зависит от концентрации:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0$$

интегрирование

$$C = -k_0 t + \text{const}$$

$$t = 0, C = C_0 = \text{const}$$

$$C = C_0 - k_0 t \quad \text{Линейная зависимость } C \text{ от } t, k_0 = -\text{tg } \alpha$$

Кинетическое уравнение:

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C)$$

Реакции 2 порядка:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1C_2$$

C_1 и C_2 – концентрации реагентов в момент времени t .

Если $C_1 = C_2$:

$$-dC/dt = kC^2$$

$$\frac{1}{C} = kt + const$$
$$const = \frac{1}{C_0}$$

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

Если $C_{01} \neq C_{02}$:

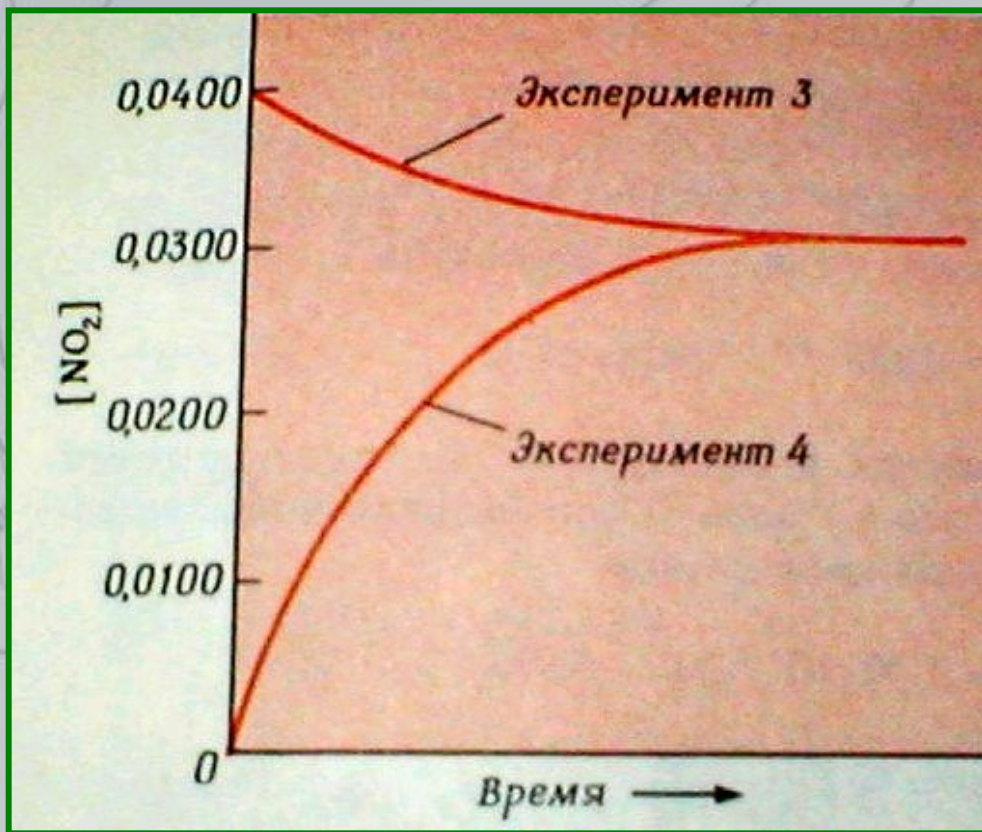
$$-\frac{dC}{dt} = kC_1C_2$$

$$k = \frac{1}{t(C_{01} - C_{02})} \ln \frac{C_{02}C_1}{C_{01}C_2}$$

Линейная зависимость $1/C$ от t , k – $\text{tg } \alpha$

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ – СКОРОСТЬ ПРЯМОЙ РЕАКЦИИ РАВНА СКОРОСТИ ОБРАТНОЙ

➔ Только для обратимых реакций!!!!



$$v_1 = k_1 [N_2O_4],$$
$$v_2 = k_2 [NO_2]^2.$$

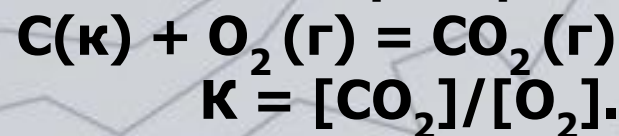
в равновесии

$$v_1 = v_2 = k_1 [N_2O_4] = k_2 [NO_2]^2$$

Константа равновесия

$$K = k_2 / k_1 = [NO_2]^2 / [N_2O_4].$$

Важное замечание! В выражении константы равновесия гетерогенных реакций концентрация конденсированной фазы не включается! Пример:



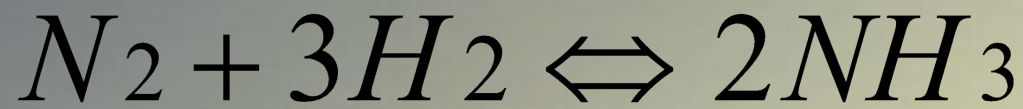
Зависимость скоростей реакции разложения $N_2O_4 = 2 NO_2$ от времени. (бесцветный ↔ бурый газы)

Для прогнозирования направления смещения равновесия реакций используется принцип Ле Шателье:

Изменение любого фактора, могущего влиять на состояние химического равновесия, вызывает в системе реакцию, стремящуюся противодействовать производимому изменению: 1) Повышение температуры вызывает реакцию, стремящуюся понизить ее;

2) повышение давления вызывает реакцию, сопровождающуюся уменьшением давления;

3) увеличение концентрации веществ вызывает реакцию, стремящуюся уменьшить ее.



Давление P

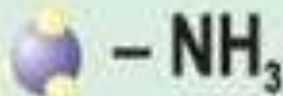
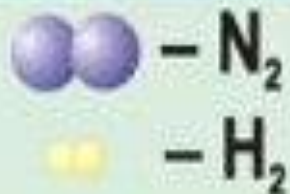


Увеличение давления



Уменьшение давления

Повышение давления (P) смещает равновесие в сторону процесса, протекающего с уменьшением объема и числа молекул

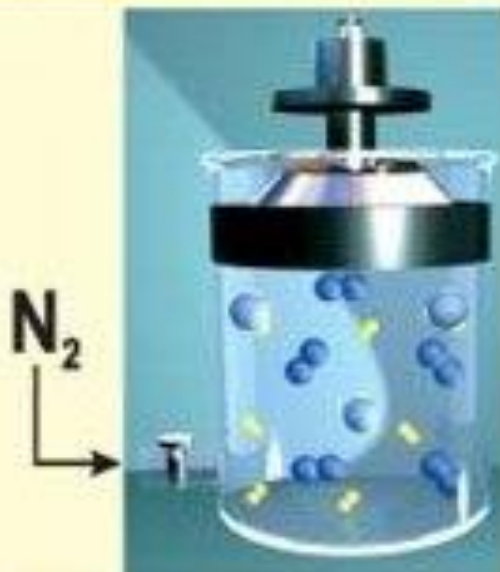


Концентрация С



Увеличение $[\text{N}_2 \text{ и } \text{H}_2]$

$$V_{\text{пр}} > V_{\text{обр}} \rightarrow$$



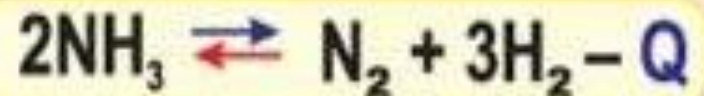
Увеличение $[\text{NH}_3]$

$$\leftarrow V_{\text{пр}} < V_{\text{обр}}$$

Температура T



$+Q$ — экзотермический процесс



$-Q$ — эндотермический процесс

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса

Катализатор (по определению В. Оствальда 1905г.) – вещество, которое изменяет скорость химической реакции, не изменяя ее суммарного энергетического баланса, при этом само не подвергается химическому превращению в данном процессе. Катализ – это процесс.

**некаталитическая
реакция**

Катализ:



**каталитическая
реакция**

**положительный: E_a
уменьшается, скорость
увеличивается**

**отрицательный
(ингибирование): E_a
увеличивается,
скорость уменьшается**

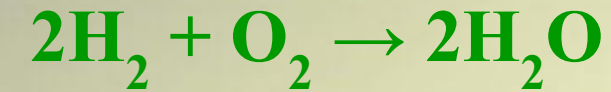
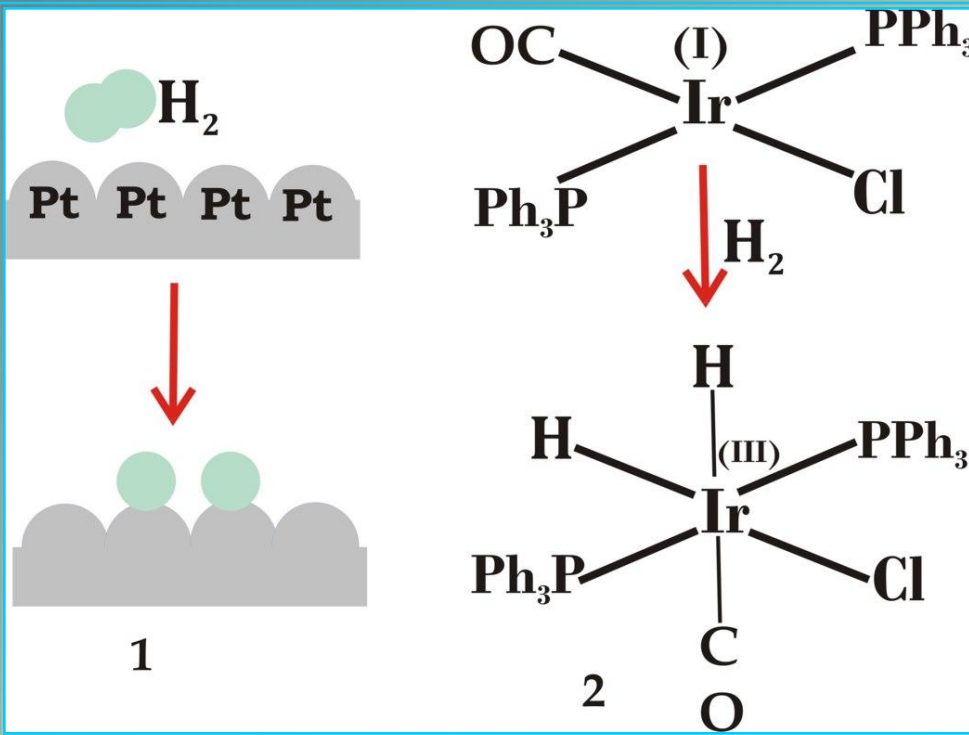
Энергетическая кривая (профиль)
каталитической (с активатором) и
некаталитической реакции

Катализатор ускоряет и прямую и обратную реакции.

Катализатор не влияет на условия Р/В, а только на скорость его достижения!!!

гомофазный (гомогенный)
(гетерогенный)

гетерофазный



Kat = Pt

H₂ → 2H – очень активны

Фиолетовые вулканы

