

# Химическая кинетика

Скорость  
химических реакций.  
Химическое  
равновесие

# Основные понятия

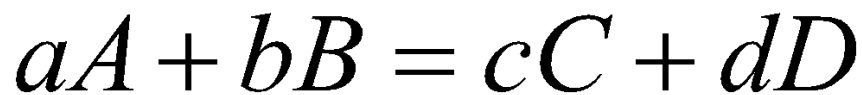
- ***Кинетика*** – наука о скоростях и механизмах процессов
- ***Химическая кинетика*** изучает скорости и механизмы химических реакций

# Скорость химической реакции

*Под скоростью химической реакции понимается число элементарных актов взаимодействия реагентов в единицу времени (сек., мин., час) в единице объема (мл, литр, м<sup>3</sup>) для гомогенных реакций или на единице поверхности для гетерогенных реакций.*

# Скорость химической реакции

На практике **скорость химической реакции** выражается изменением концентрации реагентов или продуктов в единицу времени.



$$V = \frac{-\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{-\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{\Delta C_C}{\Delta t} = \frac{\Delta C_D}{\Delta t}$$

Средняя скорость реакции  $v_{\text{ср}}$  в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  определяется соотношением

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — молярная концентрация любого участника реакции в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  соответственно. Знак «—» перед дробью относится к концентрации исходных веществ,  $\Delta c < 0$ , знак «+» — к концентрации продуктов реакции,  $\Delta c > 0$ .

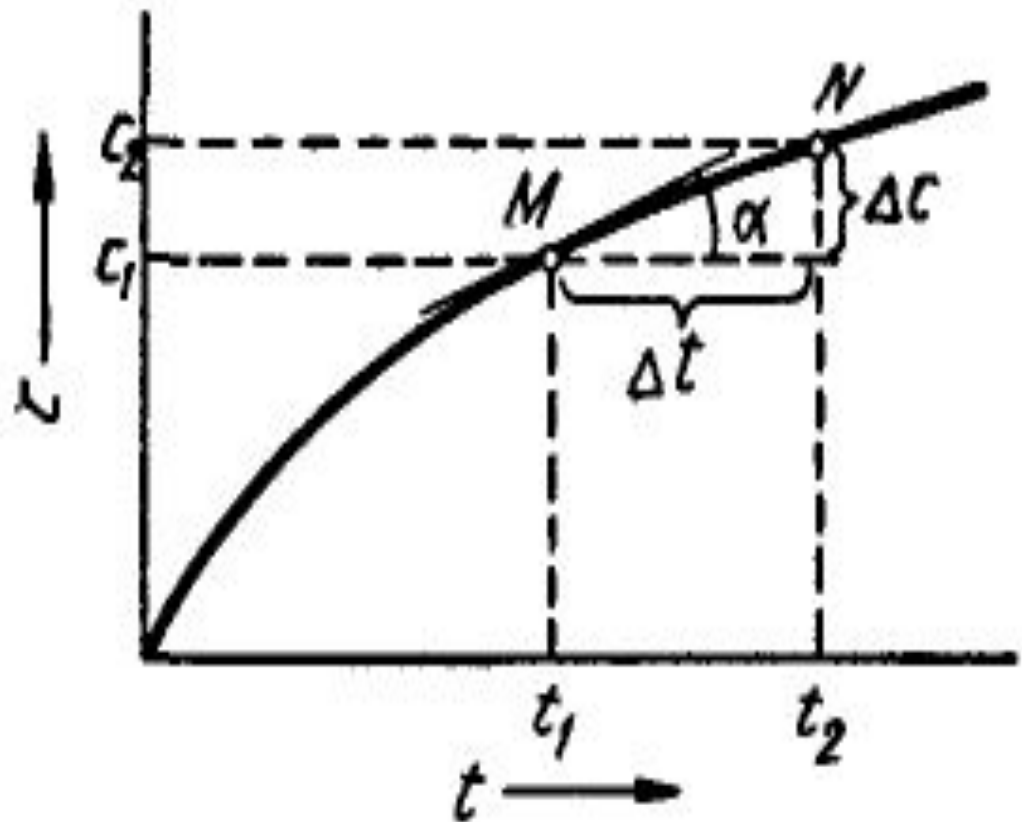
*Мгновенная скорость* — это скорость реакции в данный момент времени  $t$ . Она определяется производной от концентрации по времени:

$$v_t = \pm \frac{dc}{dt}$$

$$\frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha.$$

$$v_{cp} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

$$\frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha.$$

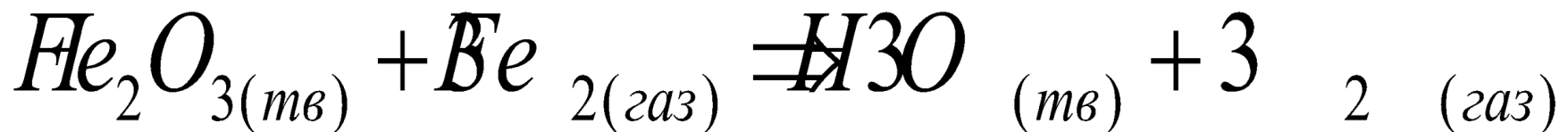


# Классификация химических реакций


а) **Гомогенные**- реакции в которых реагенты находятся в одном агрегатном состоянии



б) **Гетерогенные**- реакции в которых реагенты находятся в различных агрегатных состояниях.







# **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ**

# Классификация химических реакций



# Простые химические реакции

*Простая или элементарная реакция* протекает в одну стадию, без образования промежуточных веществ.

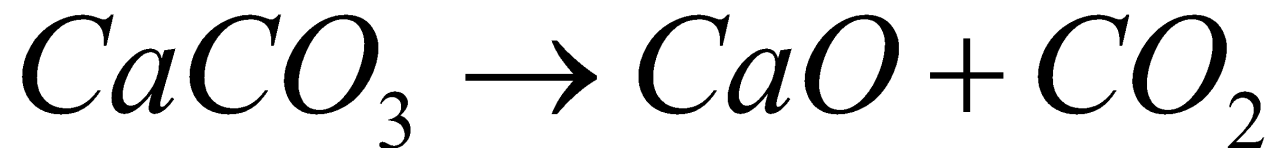
Простые реакции делятся на:

- мономолекулярные
- бимолекулярные
- трехмолекулярные

Понятие «молекулярность реакции» применимо только к простым реакциям. *Молекулярность реакции* характеризует число частиц, участвующих в элементарном взаимодействии.

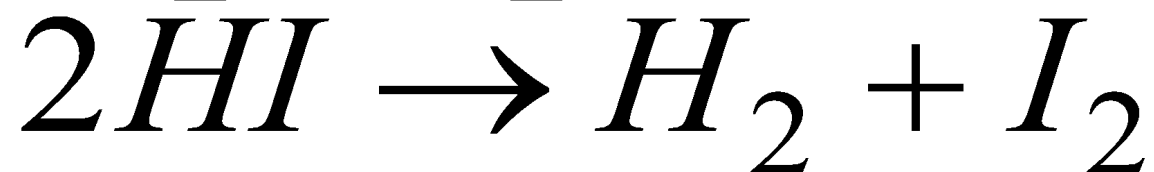
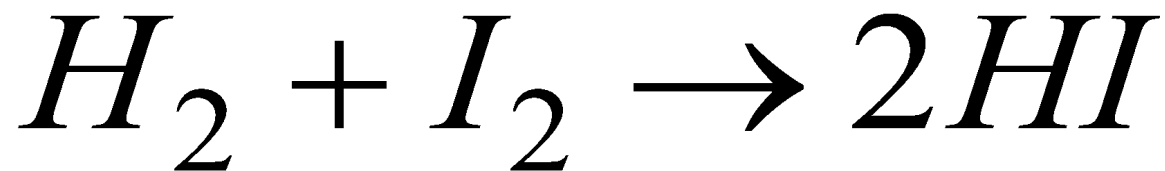
# Мономолекулярная реакция

– в элементарном акте участвует одна молекула (разложение)



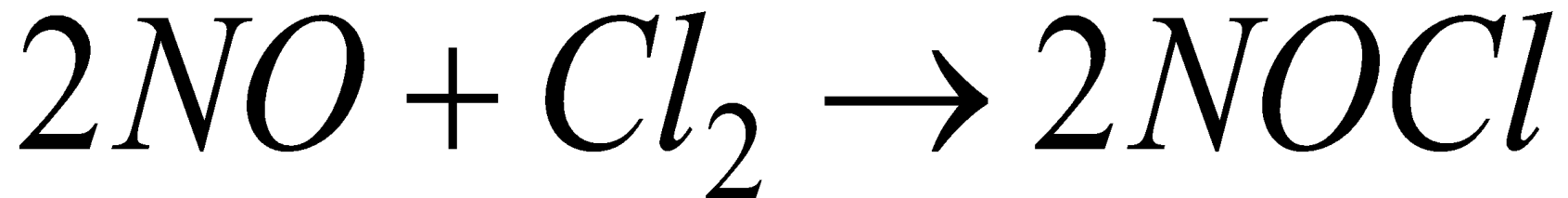
# Бимолекулярная реакция

- в элементарном акте  
участвуют 2 молекулы  
(столкновение двух молекул)



# Трехмолекулярная реакция

в элементарном акте участвуют три молекулы, вероятность их столкновения мала



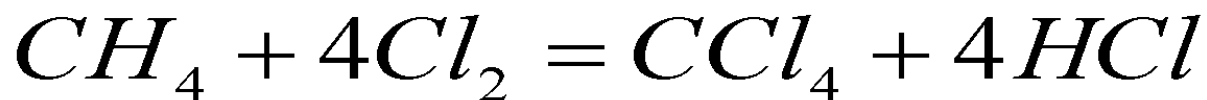
# Сложные реакции

*Сложные реакции* протекают в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов. Сложные реакции бывают:

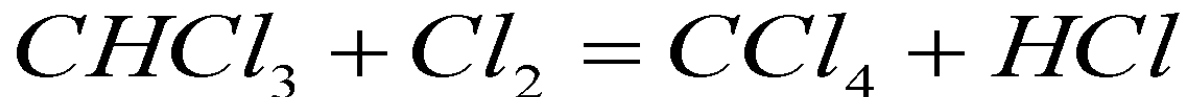
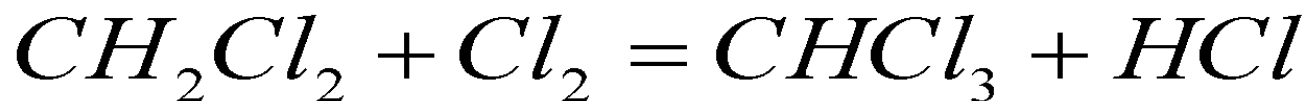
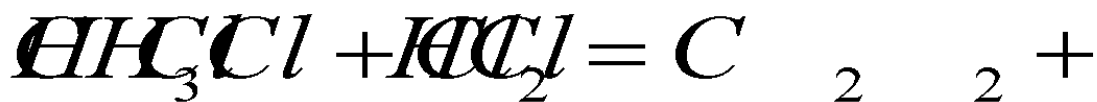
- последовательные
- параллельные реакции
- цепные реакции



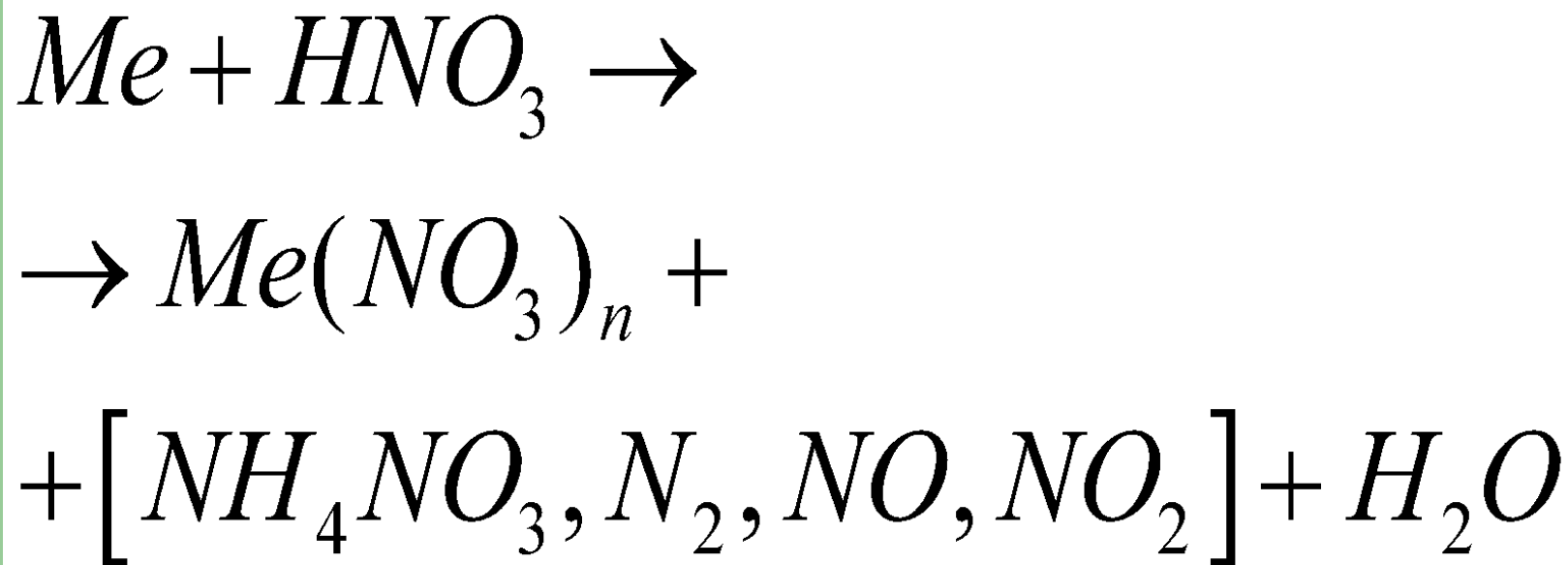
# Последовательные реакции



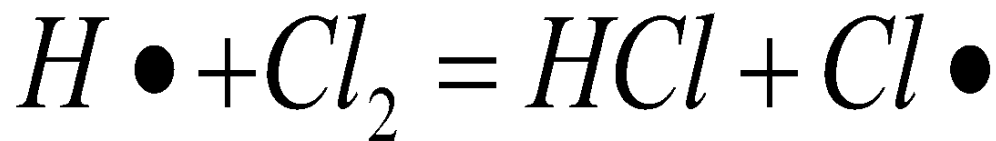
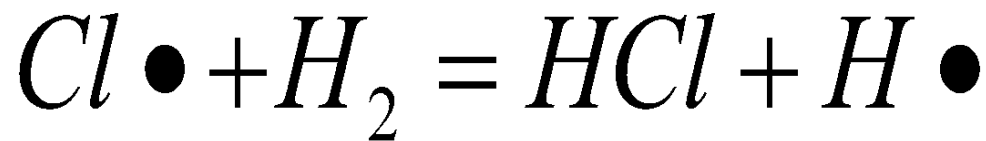
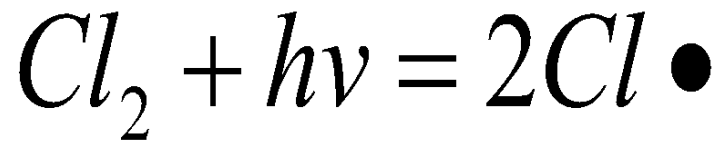
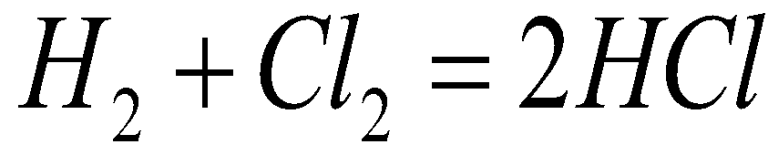
или



# Параллельные реакции

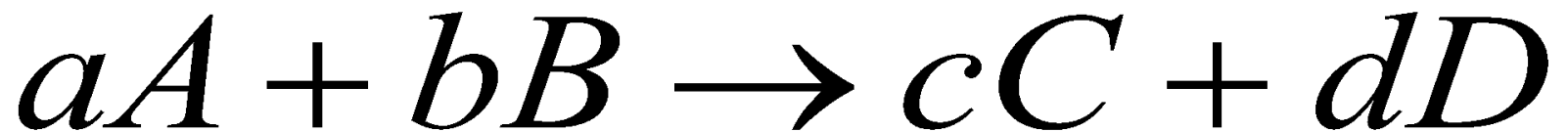


# Цепные реакции



## Закон действующих масс (Гульдберг и Вааге)

Скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

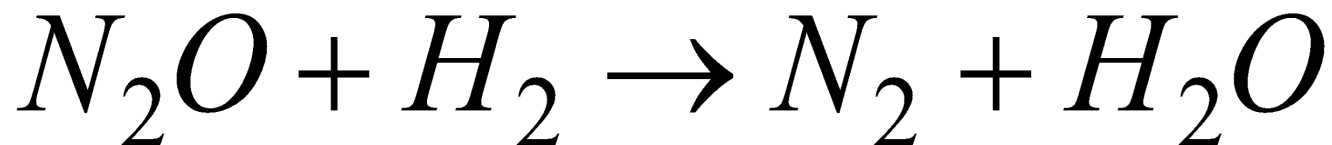


$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

# Где:

- $C_A, C_B$  – молярные концентрации реагентов в любой момент времени моль/л,
  - $k$  – константа скорости химической реакции, равная  $v$ , если  $c^0(A)=1$  и  $c^0(B)=1$ , и зависящая от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).
  - $a$  – порядок реакции по веществу А,
  - $b$  – порядок реакции по веществу В,
  - $a + b$  – общий кинетический порядок реакции.
- Общий порядок простой реакции совпадает с ее молекулярностью.*

# ПРИМЕР:



по  $N_2O$  первый порядок,

по  $H_2$  первый порядок, суммарный - второй.

Для простой реакции общий порядок равен сумме частных порядков.

$$V = k \cdot C_{N_2O} \cdot C_{H_2}$$

# Порядок реакции

- Если реакция сложная, то происходит ряд промежуточных превращений и порядок реакции равен порядку реакции лимитирующей стадии.
- В сложных реакциях порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью.
- Молекулярность - это число одновременно сталкивающихся молекул.

# ПРИМЕР:

Реакция образования воды, сложная цепная реакция:





# ПРИМЕР:

$$V = k \cdot C_{H_2}^{0,4} \cdot C_{O_2}^{0,3}$$

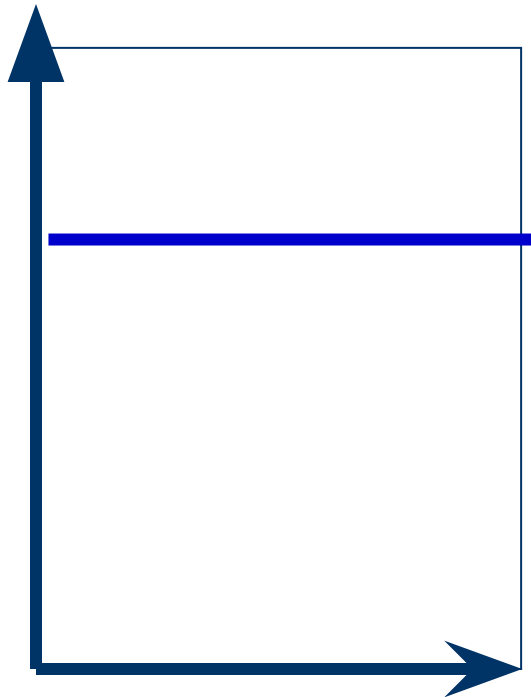
- порядок по водороду - 0,4
- порядок по кислороду – 0,3
- сумма равна 0,7
- порядок реакции не совпадает со стехиометрическими коэффициентами.
- Молекулярность равна трем.

## Графическое определение порядка реакции в координатах (С; t)

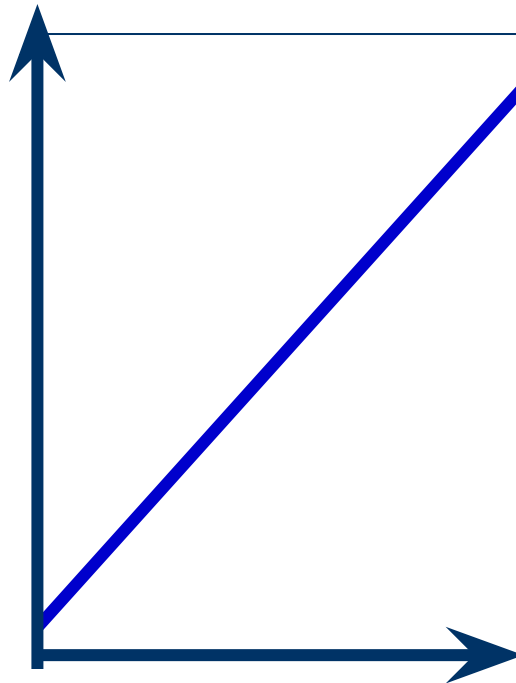
Если построить зависимость в координатах концентрация от времени, то можно определить как порядок реакции, так и константу.

# Графическое определение порядка реакции

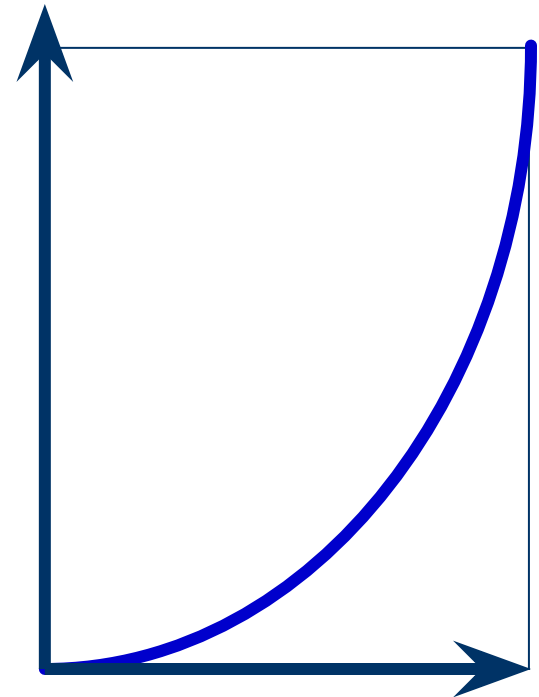
а)  $n=0$



б)  $n=1$



в)  $n>1$



# **Влияние температуры на скорость химической реакции**

- **Чем выше температура, тем больше скорость химической реакции. Почему?**
- **При повышении температуры увеличивается скорость движения молекул, возрастает число столкновений между ними и, соответственно этому доля активных молекул.**

# Влияние температуры на скорость химической реакции

Осуществить синтез воды

- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- при  $t = 20^\circ\text{C}$  - практически осуществить невозможно. Чтобы реакция прошла на 15% потребуется 54 миллиарда лет.
- При  $t = 500^\circ\text{C}$  - необходимо всего 50 минут.
- При  $t = 700^\circ\text{C}$  - реакция происходит мгновенно.

# Влияние температуры на скорость химической реакции

## *Правило Вант-Гоффа:*

- При увеличении температуры на каждые  $10^{\circ}$  скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

# Температурный коэффициент

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

- Где  $T_2 > T_1$

- $\gamma$  – температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывает во сколько раз возросла скорость химической реакции.

# Пример:

Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении  $T$  от 200 до 500 °С, если температурный коэффициент  $\gamma = 2$ ?



# Решение:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{500 - 200}{10}} = 2^{30}$$

# Пример:

При  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  реакция идет за 16 минут, сколько времени надо при  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температурный коэффициент равен 2?

# Решение:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{140 - 100}{10}} = 2^4 = 16$$

$$V_1 = \frac{\Delta C}{16}; V_2 = \frac{\Delta C}{X};$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\Delta C}{X} : \frac{\Delta C}{16} = \frac{\Delta C}{X} \frac{16}{\Delta C} = \frac{16}{X} = 16;$$

$$X = 1 \text{ мин.}$$

# Теория активации

- Увеличение скорости реакции с повышением температуры значительно больше, чем увеличение скорости движения молекул.
- Разъясняет действие другой причины увеличения скорости реакции с повышением температуры **теория активации.**

# Теория активации

- Во взаимодействие вступают только активные молекулы, энергия которых превышает среднюю энергию молекул данного вещества. Для активации остальных молекул им необходимо придать дополнительную энергию, что и может быть достигнуто повышением температуры.

# Энергия активации

- Энергия, которую надо придать молекулам реагирующих веществ, для того, чтобы сделать их активными, называется **энергией активации  $E_a$** . Она зависит от природы реагирующих веществ и является характеристикой любой реакции и обычно выражается в кДж/моль.
- Чем больше энергия активации, тем меньше активных молекул при данной температуре и тем медленнее идет реакция.

# Важно!

- Энергия активации характеристика реакции в целом, а не для вещества.
- Энергия активации - это наименьшая энергия необходимая для того, чтобы молекула прореагировала.

Реакция начинается только между теми частицами, которые обладают повышенной энергией. Такие частицы при столкновении сначала образуют активированный комплекс - промежуточное соединение, существующее в течение очень короткого времени. Затем активированный комплекс разрушается с образованием продуктов реакции. Образование активированного комплекса более энергетически выгодно, чем предварительный полный распад молекул, вступающих в реакцию.



# Образование активированного комплекса



# Пример:



Электронные облака не дают взаимодействовать молекулам, избыточная энергия нужна для разрыва связей и атомы взаимодействуют:



$E= 530 \div 550$  кДж/моль - теоретическая, а экспериментальная энергия активации – **198** кДж/моль. Почему такая разница? Как идет этот процесс?

Атомизация на самом деле не идет. Молекулы образуют промежуточные активированные комплексы



Для обратимых реакций активированный комплекс одинаков для прямой и обратной реакции.

# Образование активированного комплекса

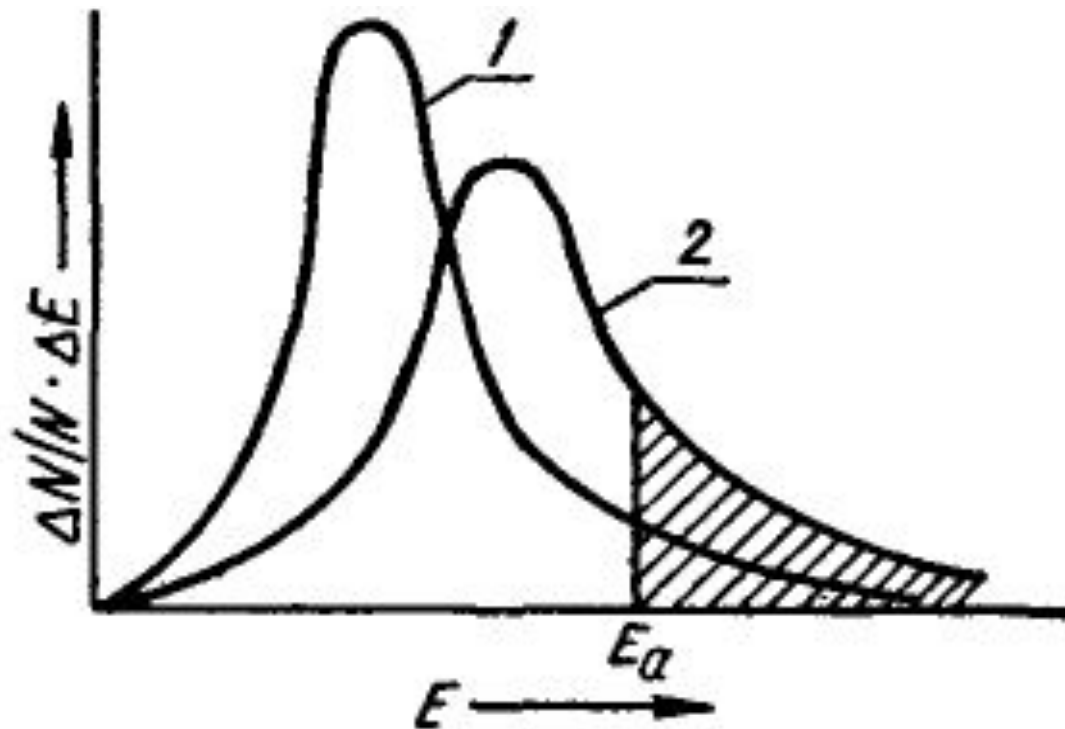


# Образование активированного комплекса

- В активированном комплексе происходит перераспределение электронной плотности между атомами: связи А-В начинают образовываться одновременно с разрывом связей А-А и В-В.
- Активированный комплекс существует очень короткое время (порядка  $10^{-13}$  сек).

# Распределение молекул газа по кинетической энергии ( $T_2 > T_1$ )

1 -  $T_1$ , 2 -  $T_2$ .



# Уравнение Аррениуса

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

$k$  – константа скорости реакции,

$e$  – основание натурального логарифма,

$T$  – температура, в К,

$R$  – молярная газовая постоянная 8,31 Дж/моль\*К

$E_a$  – энергия активации, Дж/моль,

$A$  – предэкспоненциальный множитель, показывает общее число столкновений.

- Из уравнения Аррениуса видно, что поскольку  $T$  входит в показатель степени, скорость химической реакции очень чувствительна к изменению температуры. Например, при повышении температуры на  $100^{\circ}\text{C}$  скорость реакции



возрастает примерно в 1000 раз.

# Графический метод определения энергии активации

Строят график в  
аррениусовских  
координатах ( $\ln k - 1/T$ )

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

и из графика находят  $k$  и  $E_a$



Скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Для подавляющего большинства реакций она лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Реакции для которых  $E_a > 150$  кДж/моль при комнатной температуре практически не протекают.

## Пример:

- Энергия активации некоторой реакции при 500 К равна 80 кДж/моль. Определить долю активных молекул.
- **Решение:**

$$e^{\frac{-E_a}{RT}} = 2,7^{-\frac{80000}{8,31 \cdot 500}} = 2,7^{-40} \approx 3 \cdot 10^{-18}$$

# Влияние давления на скорость химической реакции

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то повышение давления равносильно сжатию газа, т.е. увеличению его концентрации.

При увеличении концентрации газообразного компонента скорость реакции в соответствии с законом действующих масс возрастает.

При понижении давления газ расширяется, и его концентрация в системе падает, это вызывает уменьшение скорости реакции.

•  $\uparrow$  давления  $\rightarrow$   $\uparrow$  КОНЦ-ЦИИ

газа  $\rightarrow$   $\uparrow$   $\mathcal{V}$  х.р.

•  $\downarrow$  давления  $\rightarrow$   $\downarrow$  КОНЦ-ЦИИ

газа  $\rightarrow$   $\downarrow$   $\mathcal{V}$  х.р.

**Пример:**



- Как изменится скорость химической реакции при увеличении давления в 2 раза?
- Как изменится скорость химической реакции при уменьшении давления в 3 раза?

**Решение:**



1)  $V_1 = k \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2$

$$V_2 = k \cdot (2P_{\text{NO}})^2 \cdot (2P_{\text{H}_2})^2 = 16 \cdot k \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2$$

$$V_2 / V_1 = 16 .$$

- Ответ: скорость реакции возрастёт в 16 раз.

2)  $V_1 = k \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2$

$$V_2 = k \cdot (1/3 P_{\text{NO}})^2 \cdot (1/3 P_{\text{H}_2})^2 = 1/81 \cdot k \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2$$

$$V_2 / V_1 = 1/81.$$

- Ответ: скорость реакции уменьшится в 81 раз.

# КАТАЛИЗ





# Катализ

- это один из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций



# Катализаторы

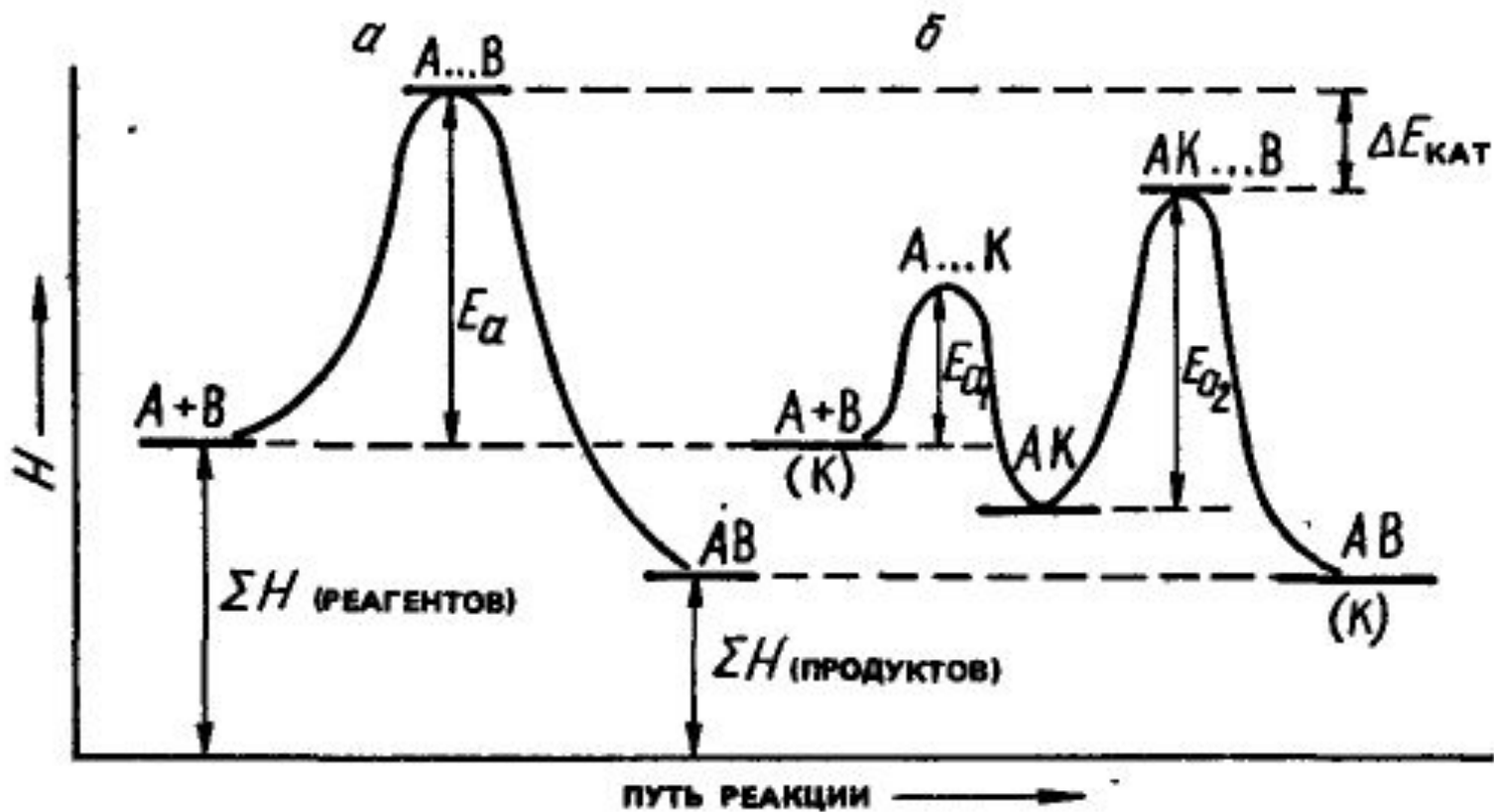
– это вещества, которые ускоряют химические реакции за счет участия в образовании промежуточных соединений, в состав продуктов они не входят и, следовательно, в реакции не расходуются.



В присутствии катализатора  
возникают другие активированные  
комплексы.

Для их образования требуется  
меньше энергии, чем для  
образования активированных  
комплексов возникающих без  
катализатора.

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА ХОДА РЕАКЦИИ A + B = AB без катализатора (а) и в присутствии катализатора (б)



- Т. о., в присутствии катализаторов энергия активации реакции понижается.
- Уменьшение энергии активации приводит к увеличению скорости реакции.

# Пример

Платина снижает значение  $E_a$  реакции

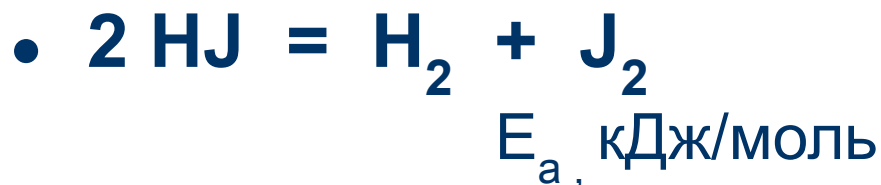


от  $E_a = 198$  кДж/моль до

$E_a = 109$  кДж/молью

# Пример

- Влияние катализатора на снижение энергии активации процесса  $E_a$  можно показать на следующих данных для реакции распада иодида водорода



- без катализатора 168
- катализатор Au 105
- катализатор Pt 59



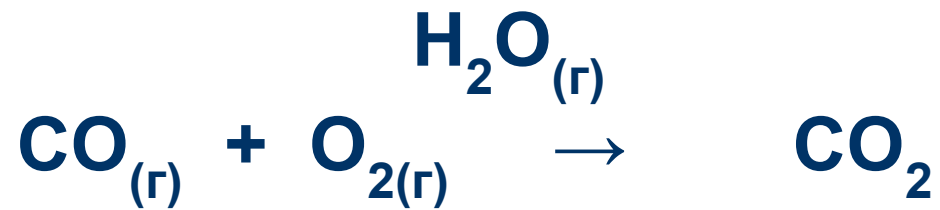
# Пример гомогенного катализа

*"нитрозный" способ*



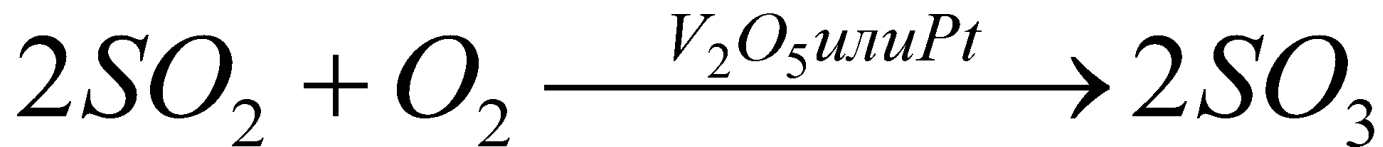


# Пример гомогенного катализа



# Пример гетерогенного катализа

*"контактный" способ*



# Пример гетерогенного катализа

- $$\text{H}_2\text{O}_{2(ж)} \xrightarrow{\text{MnO}_{2(Т)}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}$$
- $$\text{N}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \xrightarrow{\text{W}_{(Т)}} \text{NH}_3$$
- $$\text{CH}_2 = \text{CH}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \xrightarrow{\text{Ni}_{(Т)}} \text{C}_2\text{H}_6$$
-

- Эффективность гетерогенных катализаторов обычно намного больше чем гомогенных.
- Скорость реакций в случае гомогенного катализатора зависит от его концентрации, а в случае гетерогенного - от его удельной поверхности: чем она больше, тем больше скорость. Потому что каталитическая реакция идет на поверхности катализатора и включает в себя стадии адсорбции молекул реагентов на поверхности.

***Сорбция*** - поглощение  
газа или жидкого  
вещества твердым  
веществом -  
***сорбентом.***

Различают:

- **Адсорбция** – поглощение поверхностью
- **Абсорбция** – поглощение всем объемом, поглощение газа жидкостью, или твердым веществом.

На процессе сорбции основано создание противогоза с активированным углем.

# Пример

Энергия активации некоторой реакции в отсутствии катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость реакции

- в присутствии катализатора;
- без катализатора.

# Выводы:

1. Скорость химической реакции зависит от температуры, концентрации реагирующих веществ, их природы и наличия катализатора.
2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ представляется законом действующих масс, концентрация твердых веществ не записывается.
3. Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса.



# **Химическое равновесие и константа равновесия**

