



Донской государственный технический университет
Кафедра «Химия»

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ



ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Химическая кинетика - раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических процессов, а также зависимость их от различных факторов.

Механизм реакции – это последовательность отдельных простейших (элементарных) стадий реакции, в результате которых происходит образование конечных веществ.

Теоретическое значение кинетики состоит в том, что она позволяет проникнуть в сущность механизма химического взаимодействия.

Прикладное значение кинетики определяется тем, что для практического использования какой-либо реакции необходимо управлять ею, т.е. знать скорость ее протекания в данных условиях и способы изменения этой скорости.



КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

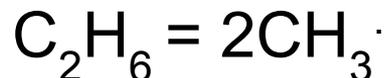
- по числу частиц, участвующих в элементарном акте реакции (молекулярность)
- по числу фаз, участвующих в реакции
- по применимости катализаторов
- по степени сложности
- по механизму протекания



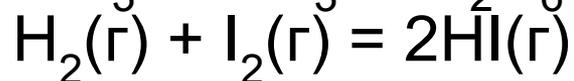
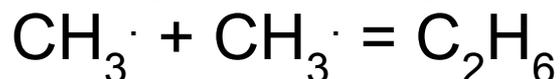
МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ

Молекулярность реакции – это минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе.

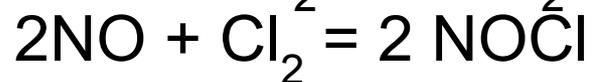
Мономолекулярные реакции:



Бимолекулярные реакции:



Тримолекулярные реакции:





ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Гомогенные реакции – это реакции, протекающие в однородной среде (в одной фазе). Например, в газообразной фазе или жидком растворе. Гомогенные реакции протекают равномерно во всем объеме реакционного пространства.

Гетерогенные реакции – это реакции, протекающие в неоднородной среде, т.е. между веществами, которые находятся в разных фазах (твердой и жидкой, газообразной и жидкой и т.д.). Гетерогенные реакции идут на границе раздела фаз.



КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Каталитические реакции – это реакции, протекающие под действием катализаторов.



Автокаталитические реакции – это реакции, в которых катализатором является один из продуктов реакции.

Например, при разложении перманганата калия образуется оксид марганца (IV), который является катализатором для данного процесса:





ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

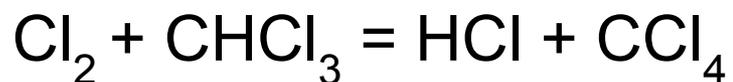
Простые реакции - это реакции, протекающие в одну стадию, в них участвуют только частицы, входящие в уравнение реакции.

Сложные реакции – это реакции, идущие в несколько стадий, которые идут последовательно, либо параллельно, либо последовательно-параллельно.

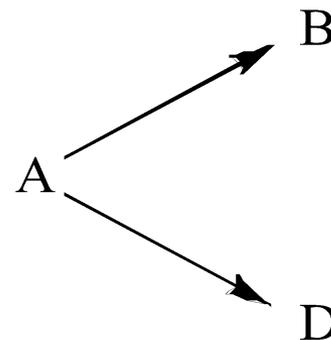
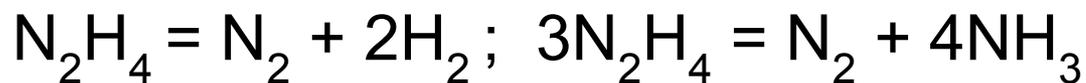


ПРИМЕРЫ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

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



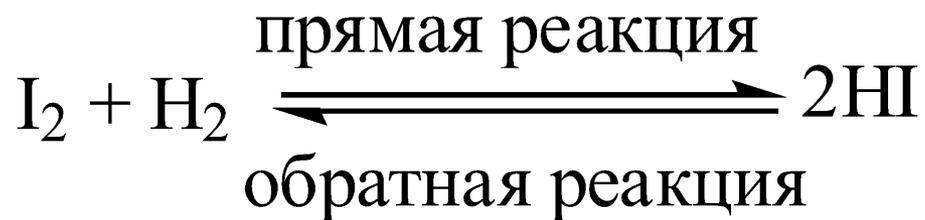
Параллельными реакциями называют реакции, в которых исходные вещества способны образовывать разные продукты реакции или одно вещество одновременно способно реагировать с несколькими веществами.





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.





СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

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

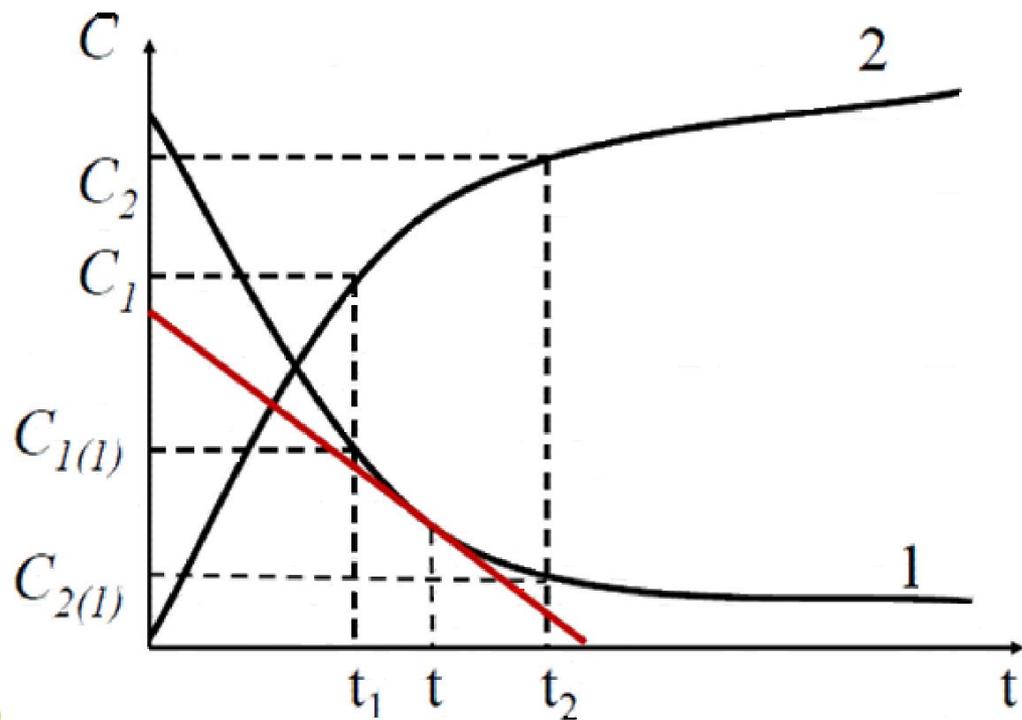
$$v_{\text{гомоген}} = \frac{\Delta n}{\tau \cdot V}$$

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)

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



Изменение концентрации исходного вещества (1) и продукта реакции (2) во времени

Средняя скорость реакции – конечное изменение концентрации $C_2 - C_1$, относящееся к промежутку времени $t_2 - t_1$

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

Истинная (мгновенная) скорость реакции определяется тангенсом угла наклона касательной в точке, соответствующей данному моменту времени

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



ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

- природа реагирующих веществ
- концентрация реагирующих веществ
- физическое состояние веществ
- температура
- катализатор
- стерический фактор



ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Открыт в 1867 г. норвежскими учеными математиком Като Максимилианом Гульдбергом и химиком Петером Вааге.

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

Математическое обоснование закона действующих масс для реакции $A + B = C$

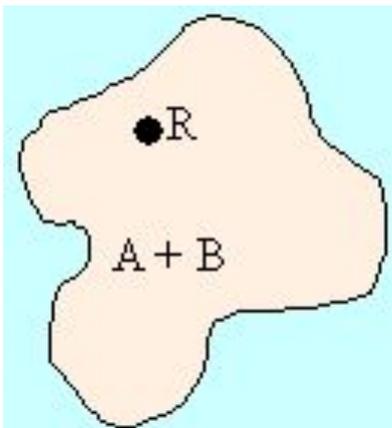
Вероятность нахождения молекул A и B в точке R зависит от их концентраций

$$\omega_A = \alpha[A] \quad \omega_B = \beta[B]$$

Вероятность сложного события (т.е. их столкновения) равна произведению вероятностей простых событий

$$\omega_{AB} = \omega_A \cdot \omega_B = \alpha[A] \cdot \beta[B] \quad \alpha \cdot \beta = k$$

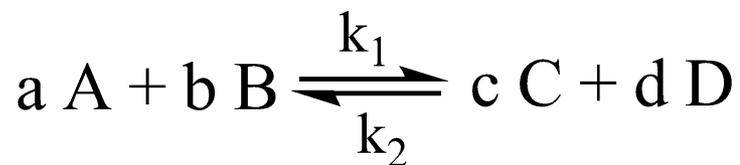
$$V_{AB} = k [A] \cdot [B]$$





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

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



КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

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

физический смысл

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

k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции

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



ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

При повышении температуры на 10° скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза



Якоб Хендрик
Вант-Гофф

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}} = v_1 \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

v_1 - скорость реакции при температуре t_1^0 ;

v_2 - скорость реакции при температуре t_2^0 ;

γ - температурный коэффициент, принимает значения от 2 до 4



ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Теория активных столкновений позволяет вывести математическое соотношение между скоростью реакции, частотой столкновений и вероятностью того, что энергия молекул превосходит величину E_A .



Сванте Август
Аррениус

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

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

k – постоянная скорости реакции;

z – число столкновений;

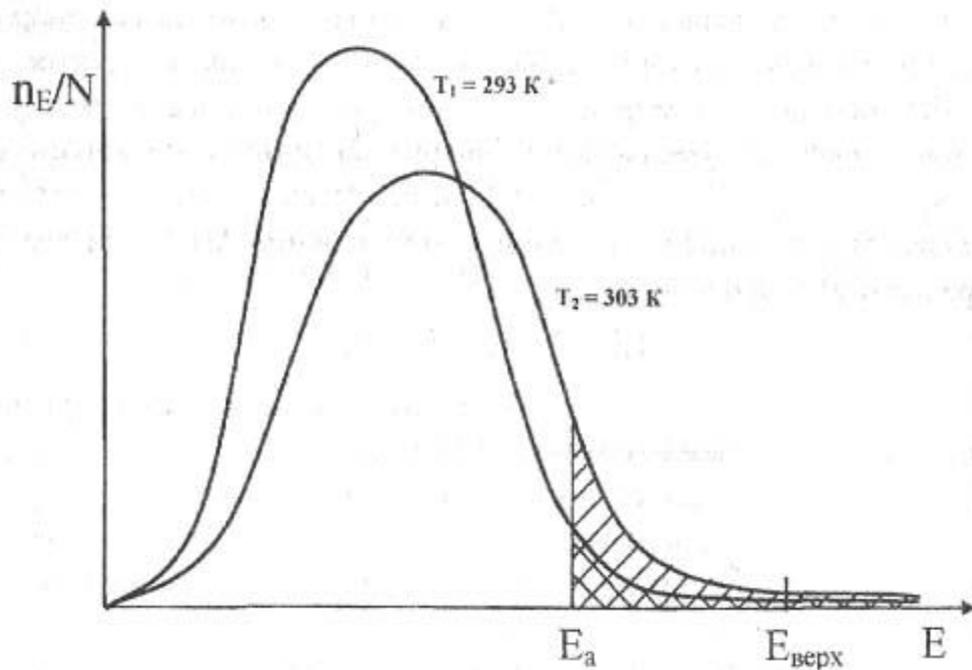
R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

E_a – энергия активации.



ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ



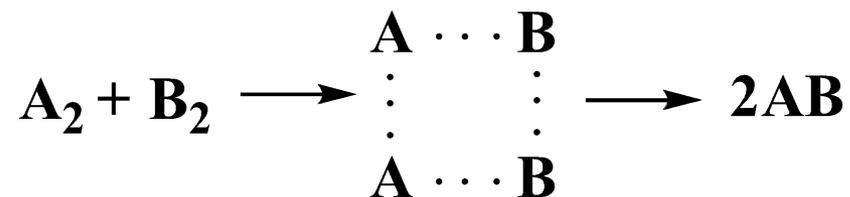
Распределение молекул по кинетической энергии

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

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

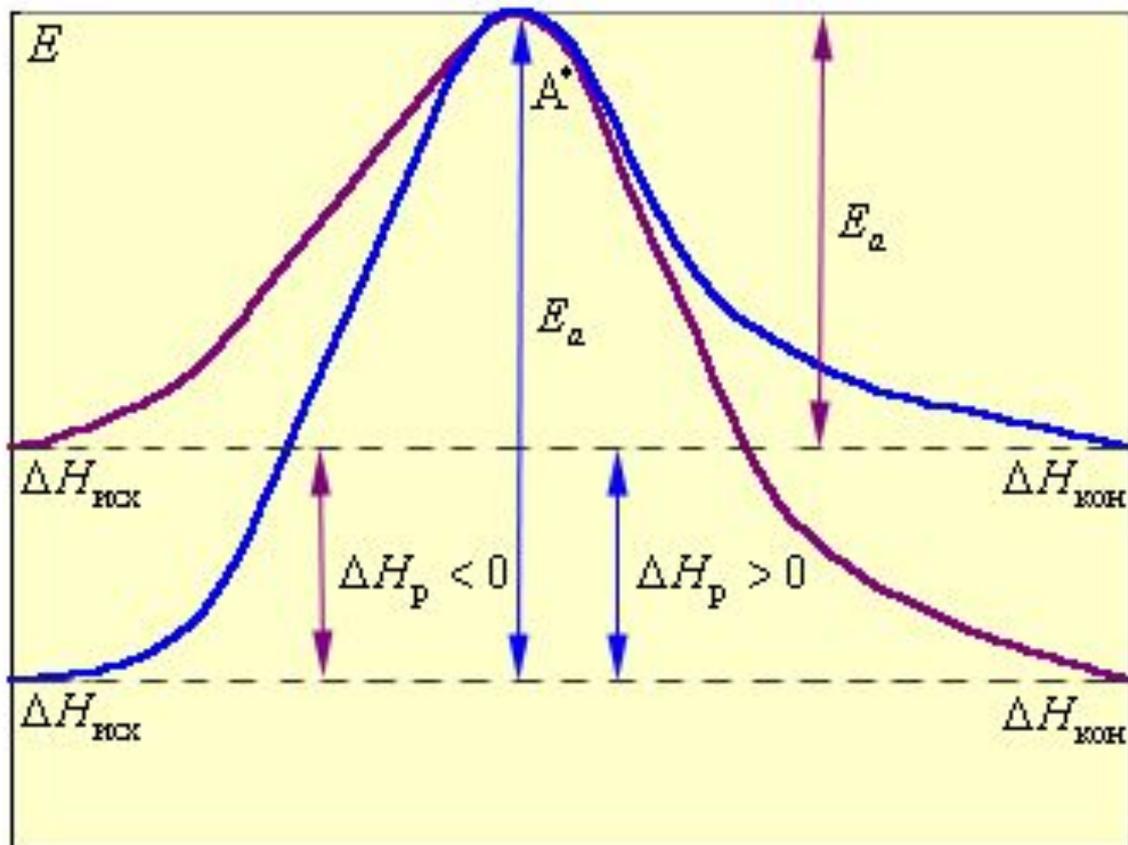


ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ





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

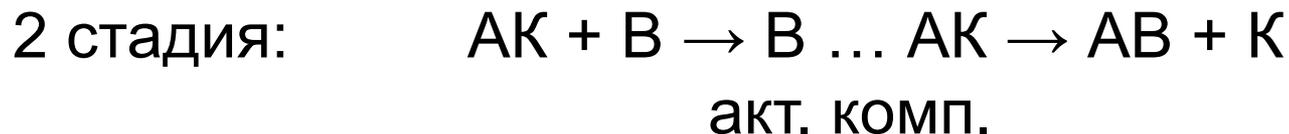
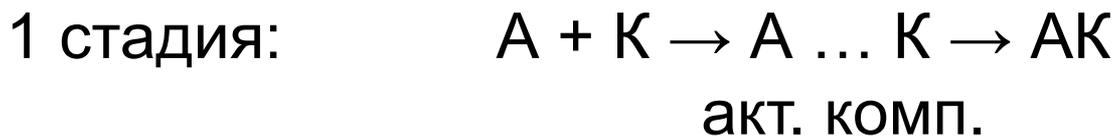


КАТАЛИЗАТОР

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

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

Механизм действия катализатора:

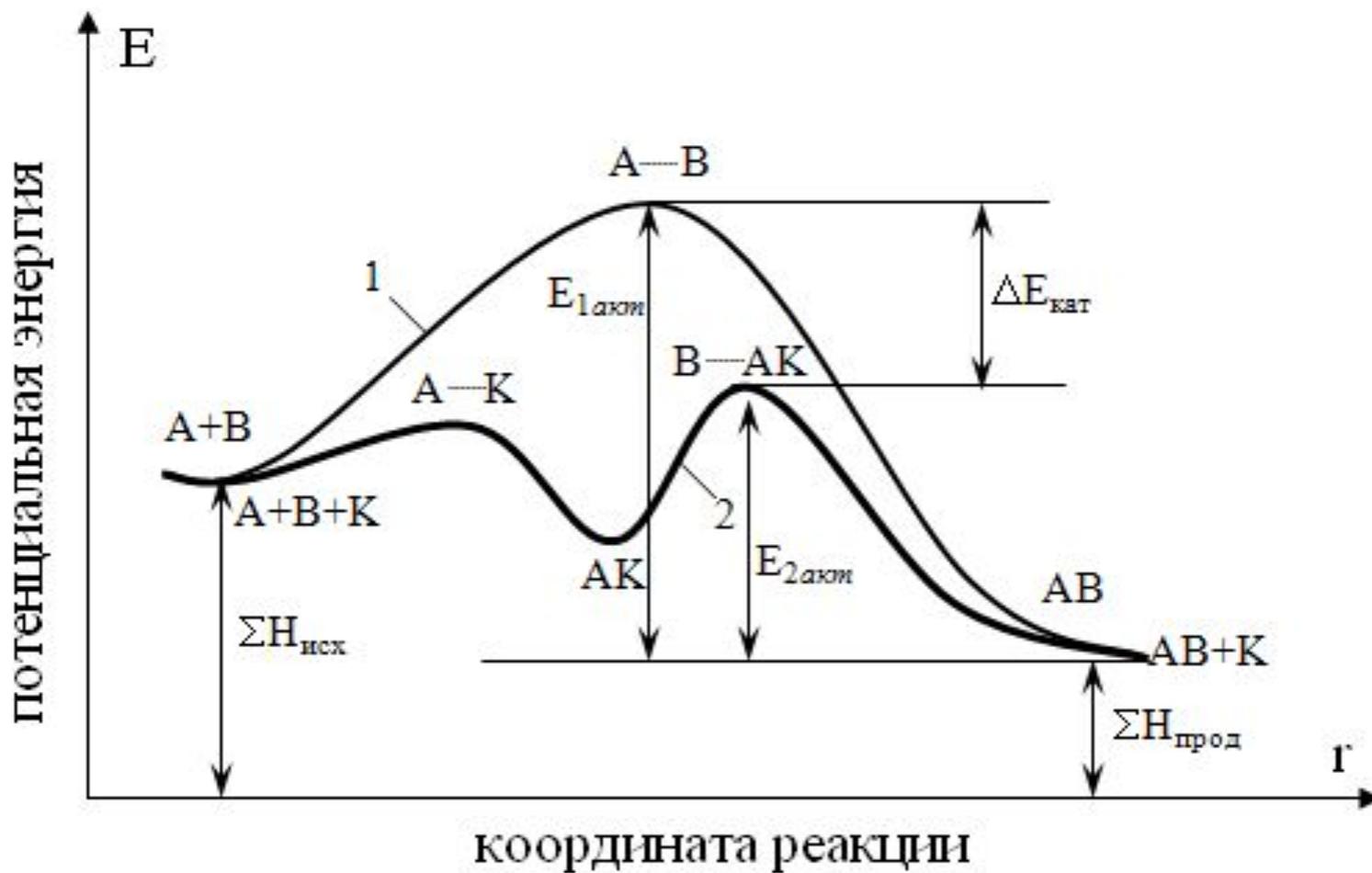


В ходе реакции катализатор не расходуется

Катализатор изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации



ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



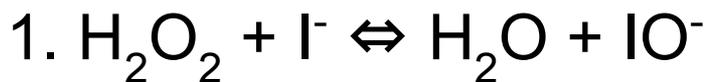
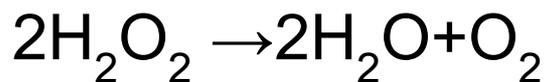


ТИПЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

При гомогенном катализе - катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе

I⁻

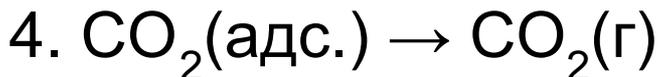
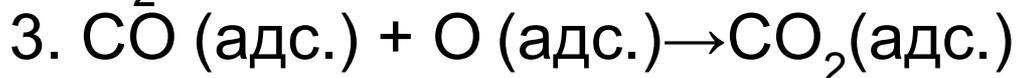
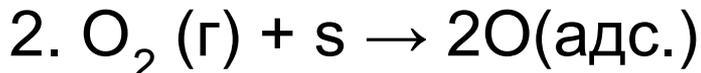
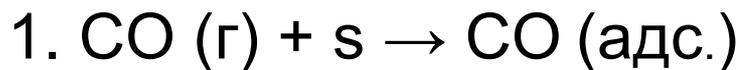
схема реакции:



При гетерогенном катализе - катализатор и реагенты находятся в разных фазах

Pt

схема реакции:

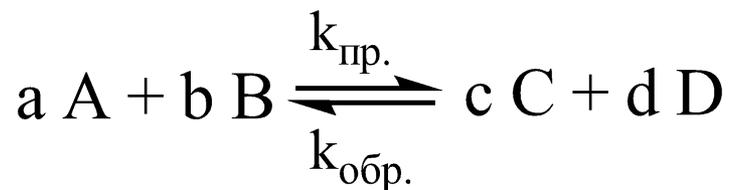
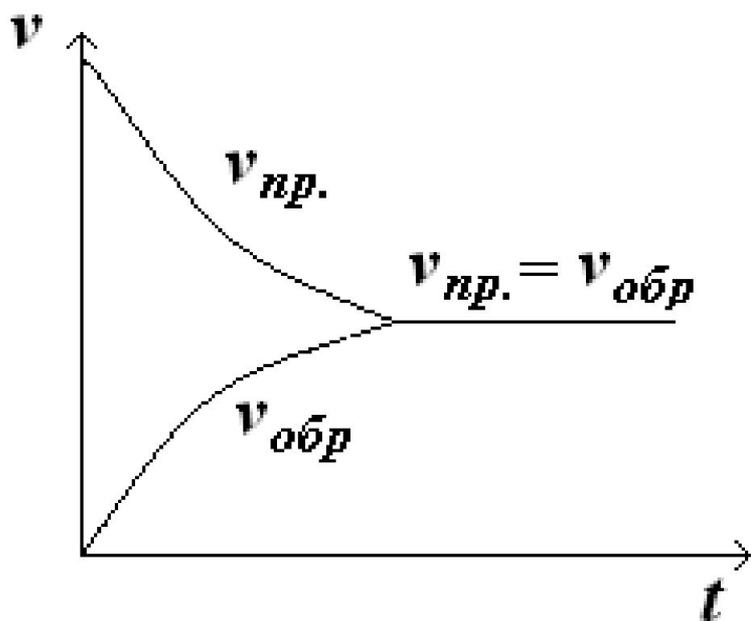


При ферментативном катализе - катализатором являются сложные белковые молекулы (энзимы)



ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

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



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

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

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

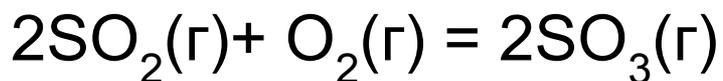


КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

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.

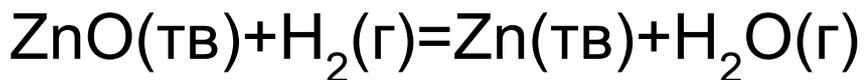
$$K_p = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b}$$

Для гомогенных реакций:



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

Для гетерогенных реакций:



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



ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Химическое равновесие является подвижным. При изменении внешних условий скорости прямой и обратной реакций могут стать неодинаковыми, что обуславливает смещение (сдиг) равновесия.



Анри Луи
Ле Шателье

В 1884 г. французский химик Анри Луи Ле Шателье сформулировал принцип.

Если на равновесную систему оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая противодействует этому воздействию.



ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- 1. Концентрация.** При увеличении (уменьшении) концентрации реагирующих веществ и при уменьшении (увеличении) концентрации продуктов реакции химическое равновесие смещается вправо (влево).
- 2. Давление.** При увеличении (уменьшении) давления равновесие смещается в сторону уменьшения (увеличения) числа молекул (молей) газообразных веществ.
- 3. Температура.** Повышение (понижение) температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону эндотермической (экзотермической) реакции.