

Лекция 4

Скорость химических реакций

Рассматриваемые вопросы:

1. Химическая кинетика и её основные задачи.
2. Классификация типов реакций.
3. Энергия активации. Энергетическая кривая реакции.
4. Почему идут химические реакции?
5. Основные законы и принципы химической кинетики.
6. Механизм реакции. Лимитирующая стадия.
7. Скорость реакции. Закон действующих масс. Факторы, влияющие на скорость.
8. Порядок и молекулярность реакции.
9. Зависимость скорости реакции от температуры и природы веществ. Уравнение Аррениуса. Правило Вант-Гоффа.
10. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье.

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий **скорости и механизмы** химических реакций.

Основные задачи химической кинетики:

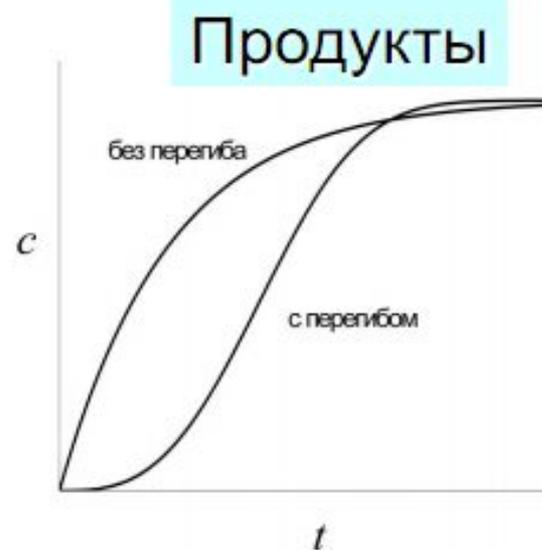
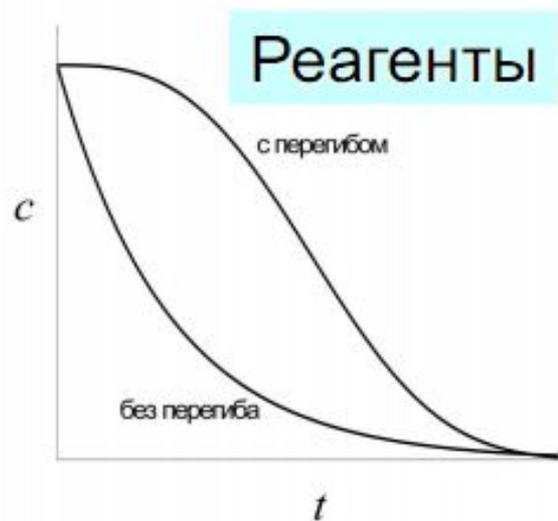
1) **Прямая задача** – расчет или измерение зависимости концентраций веществ от времени (кинетических кривых).

Дано: механизм, $k_i(T)$. Найти: $c_i(t)$.

2) **Обратная задача** – определение механизмов реакций и констант скорости по экспериментальным данным (кинетическим кривым).

Дано: $c_i(t)$. Найти: механизм, $k_i(T)$.

Основные типы кинетических кривых



Кинетика и термодинамика

Химическая кинетика	Химическая термодинамика
Изучает изменяющиеся во времени системы	В равновесной термодинамике нет времени
Скорость реакции зависит только от состояния реагентов (левая часть уравнения реакции)	Термодинамические функции реакции зависят от состояния как реагентов, так и продуктов (начало и конец реакции)

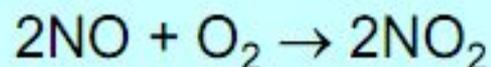
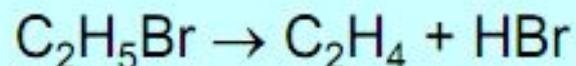
Химическая кинетика. Время в химии

Характерные времена химических реакций:

- 10^{-14} – 10^{-11} с – **элементарные реакции** образования и разрыва химических связей
- 10^{-6} с – **взрывные реакции** и реакции ионного обмена в растворе
- 10^0 – 10^4 с – **органические** реакции
- $> 10^{12}$ – образование и разрушение горных пород

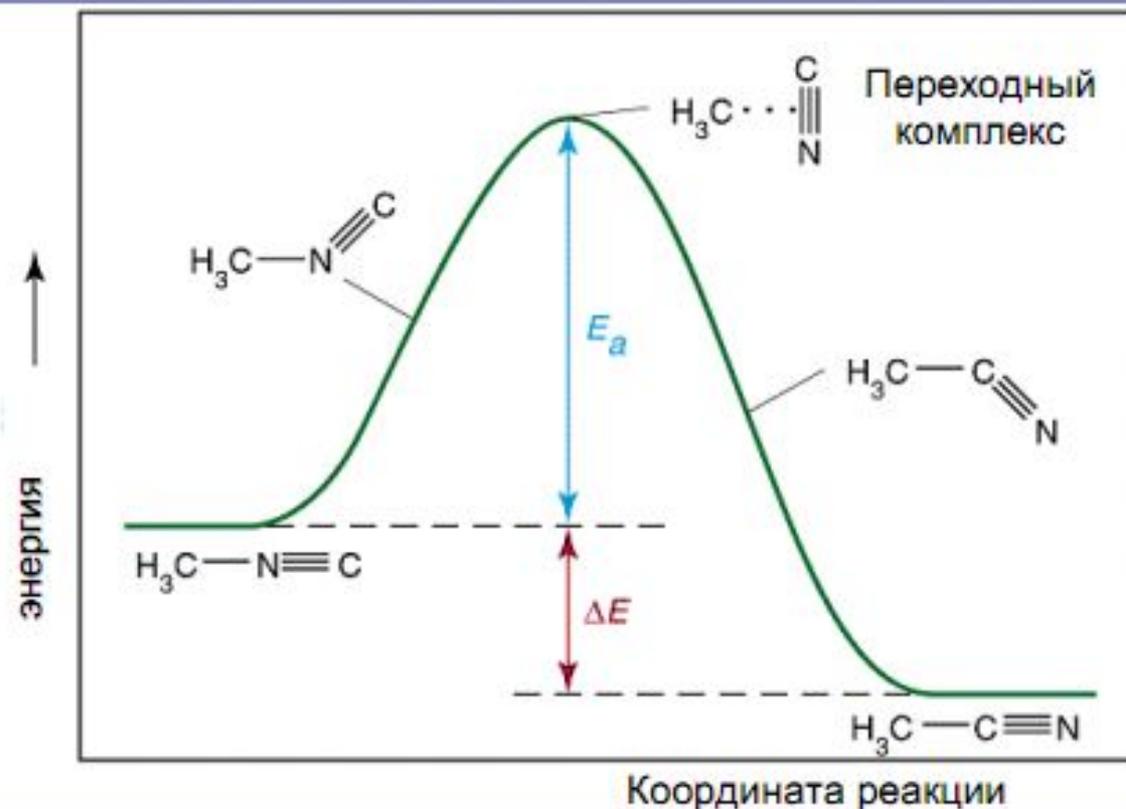
Классификация типов реакций

- **элементарная реакция** – единичный акт образования и/или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса (один максимум на энергетической кривой).
- **сложные реакции** представляют собой совокупность двух или более элементарных реакций
- **простые реакции** – одностадийные реакции, реагенты и продукты которых термодинамически устойчивы



Энергетическая кривая

Сечение полной поверхности потенциальной энергии ядер вдоль пути наименьшей энергии



Переходный (активированный) комплекс – конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам.

Энергия активации E_a — это энергия, которую надо сообщить 1 моль вещества, чтобы его молекулы стали активными, [кДж/моль].

Это энергетический барьер, который должны преодолеть молекулы реагентов, чтобы превратиться в молекулы продуктов.

Чем больше E_a , тем меньше в системе активных молекул.

В большинстве случаев

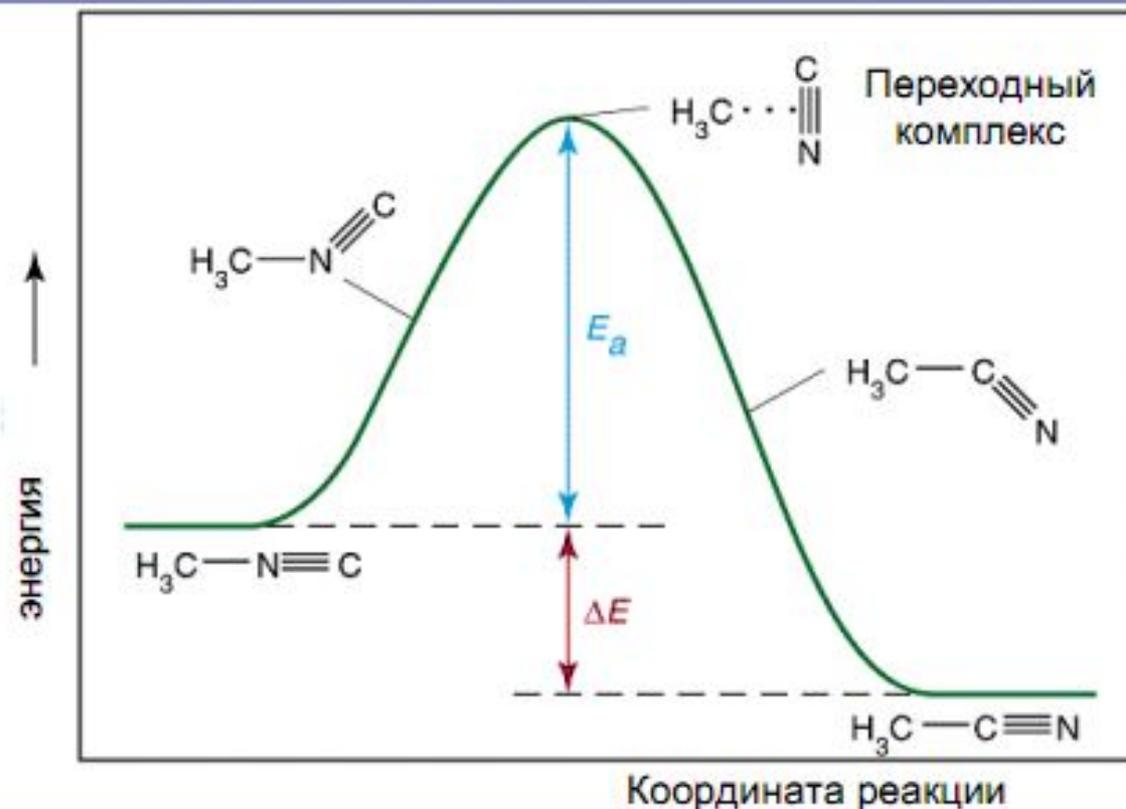
$50 \text{ кДж/моль} > E_a > 100 \text{ кДж/моль}$

Если $E_a > 120 \text{ кДж/моль}$ — процесс идет годами.

Если $E_a = 0$, то?

Энергетическая кривая

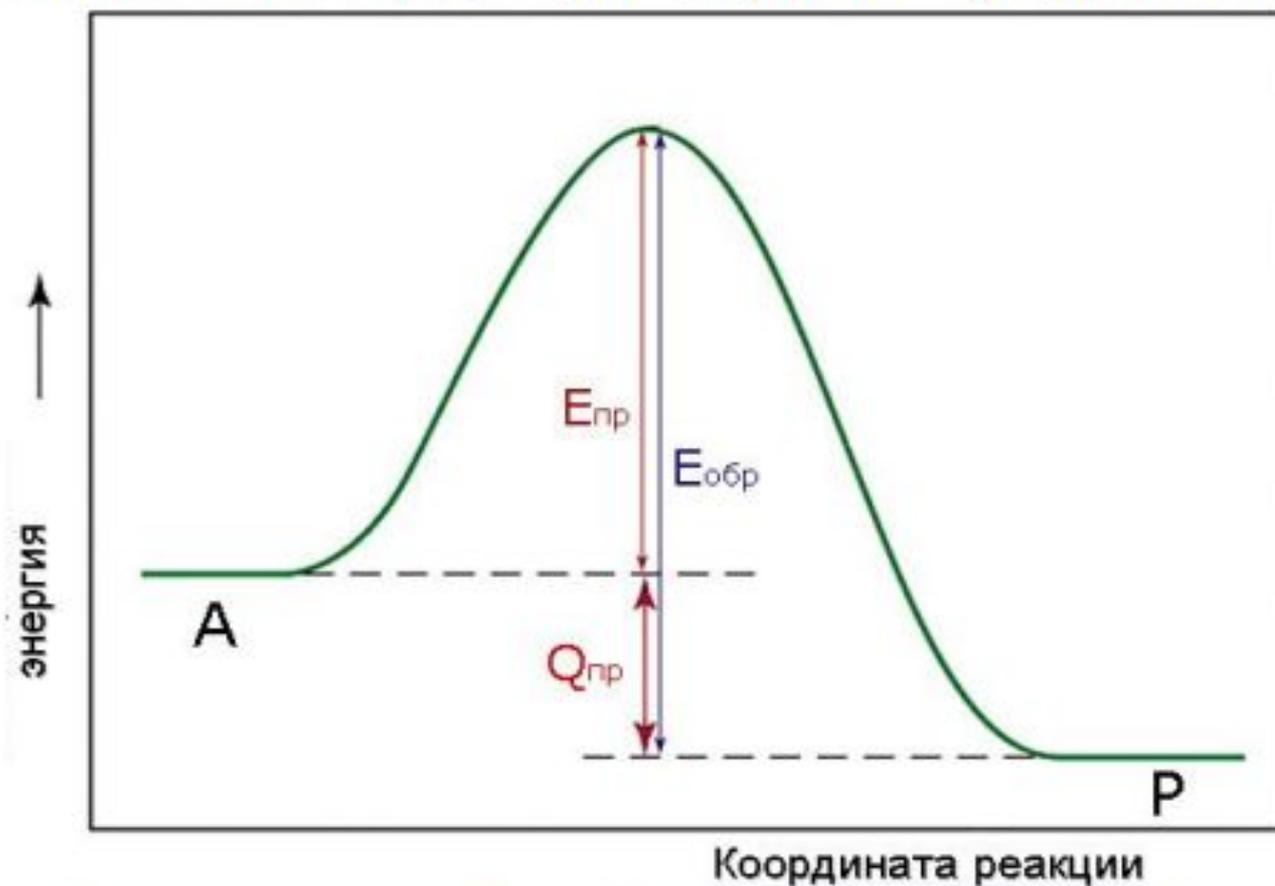
Сечение полной поверхности потенциальной энергии ядер вдоль пути наименьшей энергии



Переходный (активированный) комплекс – конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам.

Прямая и обратная реакции

Теоретически все реакции обратимы, практически – нет



$$Q_{\text{обр}} = -Q_{\text{пр}}$$

$$E_{\text{обр}} = E_{\text{пр}} + Q_{\text{пр}}$$

Некоторые качественные принципы

- Узнать, пойдет реакция или нет, можно **ТОЛЬКО экспериментально**.
- Как правило, хорошо реагируют друг с другом **вещества разной природы**:
 - металл + неметалл
 - кислота + основание
 - окислитель + восстановитель
- Во многих необратимых реакциях **продукты уходят** из сферы реакции:
 - а) выделяются в виде газа
 - б) выпадают из раствора в виде осадка
 - в) ионы связываются в молекулы слабого электролита

Почему идут химические реакции

- **Общий принцип – термодинамический:**
самопроизвольные реакции увеличивают общую энтропию Вселенной
- **Необходимое условие – кинетическое:**
надо преодолеть энергетический барьер между реагентами и продуктами.
Способы:
 - а) нагревание;
 - б) действие света;
 - в) использование катализатора;
 - г) подбор растворителя.

Основные законы и принципы химической кинетики

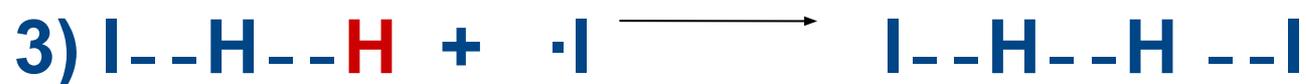
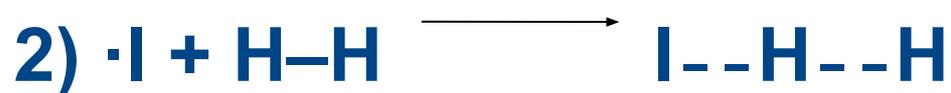
- Закон действующих масс
- Принцип независимости химических реакций
- Принцип лимитирующей стадии
- Принцип детального равновесия

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)

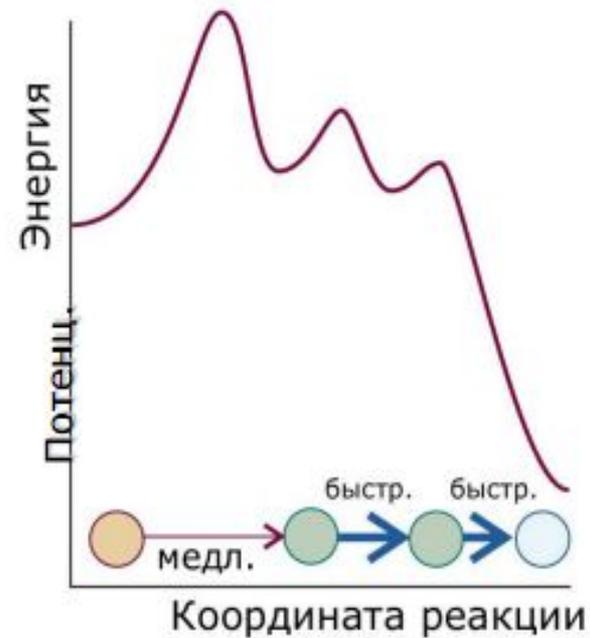
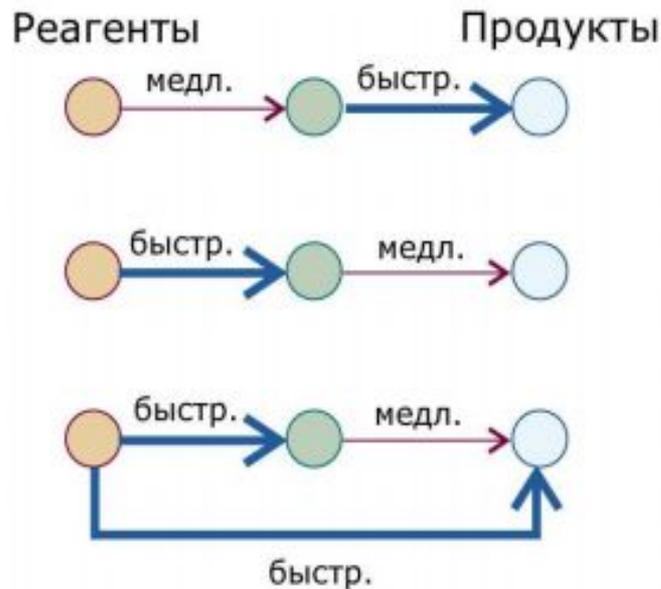
Механизм реакции. Лимитирующая стадия.



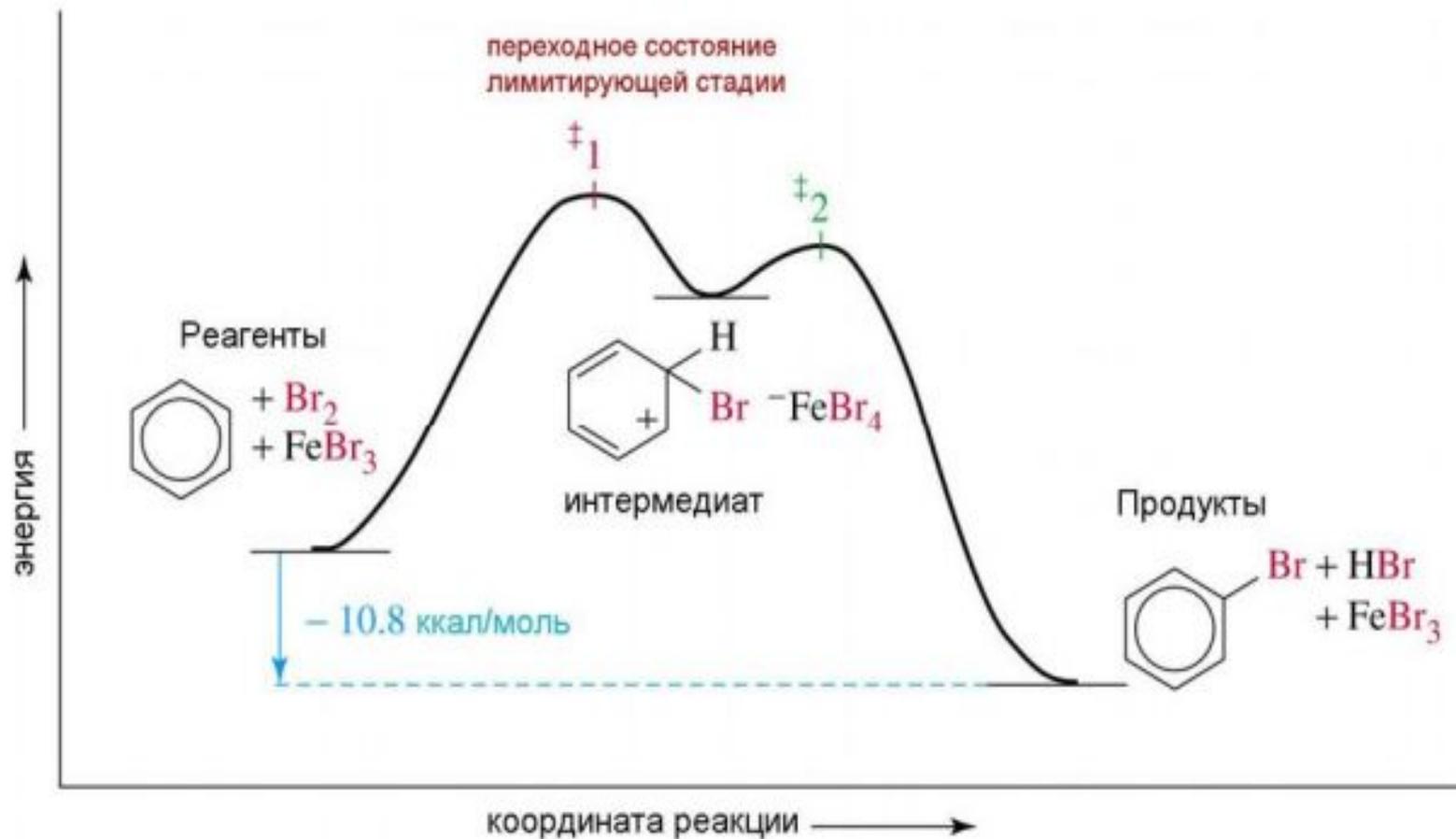
Какая из стадий будет самой медленной?

Принцип лимитирующей стадии

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



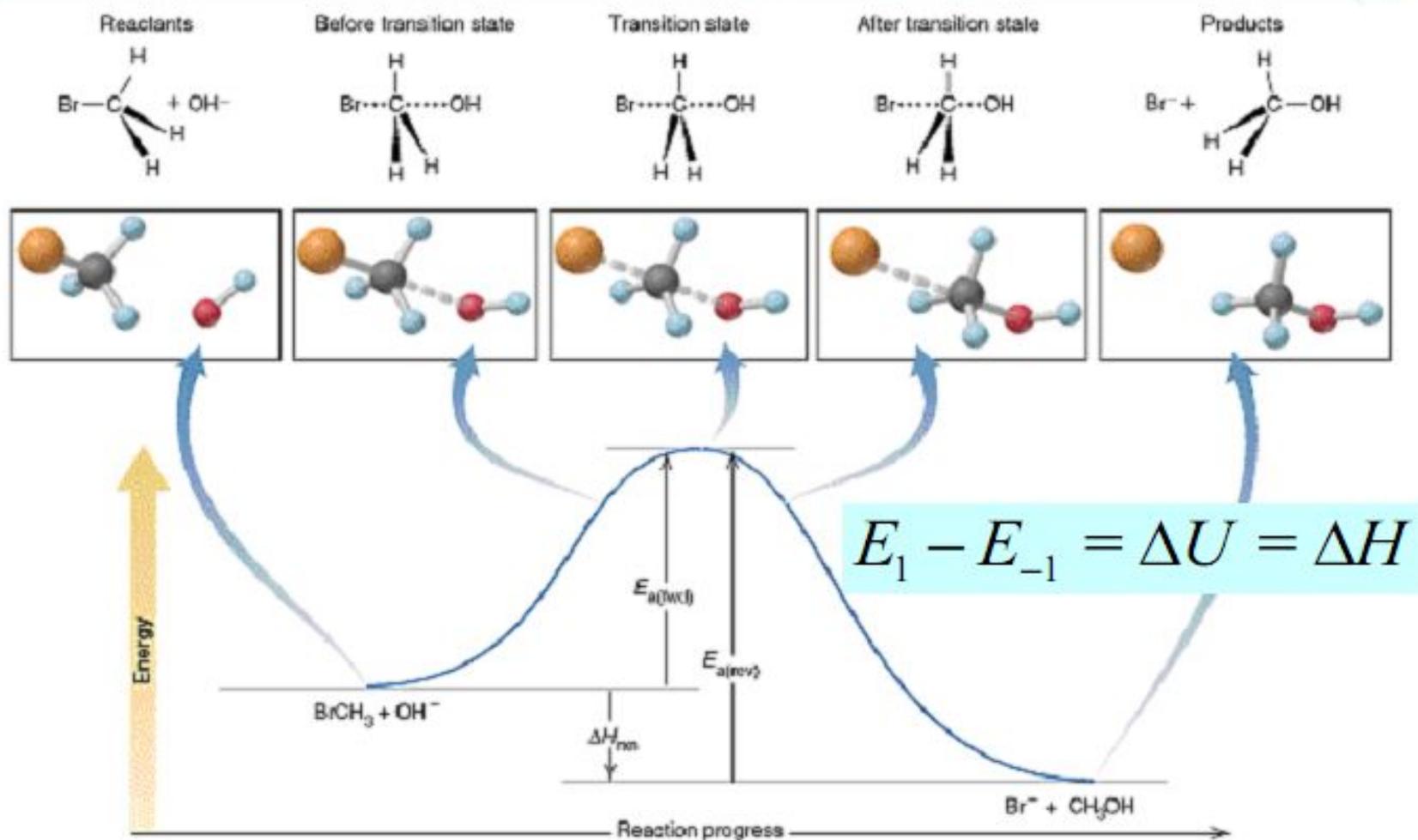
Двухстадийная реакция



Принцип независимости химических реакций

- 1) Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.
- 2) Константа скорости элементарной реакции не зависит от наличия других реакций.

Связь кинетики и термодинамики



Скорость реакции

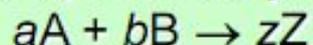
Скорость химической реакции r – число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице объема [моль/л·с ($M \cdot c^{-1}$)]

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$$

Скорость реакции по веществу r_i – изменение количества частиц i -го вещества в единицу времени в единице объема

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \stackrel{V=\text{const}}{=} \frac{dc_i}{dt}$$

Общая скорость реакции и скорость по веществу:



$$r = -\frac{1}{a}r_A = -\frac{1}{b}r_B = \frac{1}{z}r_Z$$

Скорость реакции

Скорость реакции по веществу, r_i – изменение количества частиц i -го вещества в единицу времени в единице объема

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \stackrel{V=\text{const}}{=} \frac{dc_i}{dt}$$



От чего зависит скорость реакции?

- От **концентрации** (**поверхности**) – закон действующих масс
- От **температуры** – уравнение Аррениуса
- От **катализатора** – уравнение Аррениуса

Способы активации реагентов:

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

Кинетический закон действующих масс

Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций каждого из реагентов в степенях, равных молекулярности по данному веществу $aA + bB \rightarrow zZ$

$$r = k c_A^a c_B^b$$

Кинетическое уравнение

Константа скорости, $k(T)$

Скорость сложной реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в некоторых степенях

$$r = k_{\text{эксп}} c_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

Порядки реакции по веществам – n_A, n_B (могут быть положительными, отрицательными, нулевыми, дробными)

Общий порядок реакции: $n_A + n_B$

Порядок реакции — это сумма степеней в кинетическом уравнении **для элементарной стадии** процесса.

Формальным порядком реакции называется показатель степени в кинетическом уравнении реакции, определяемый экспериментально.

Два способа экспериментального определения порядка реакции:

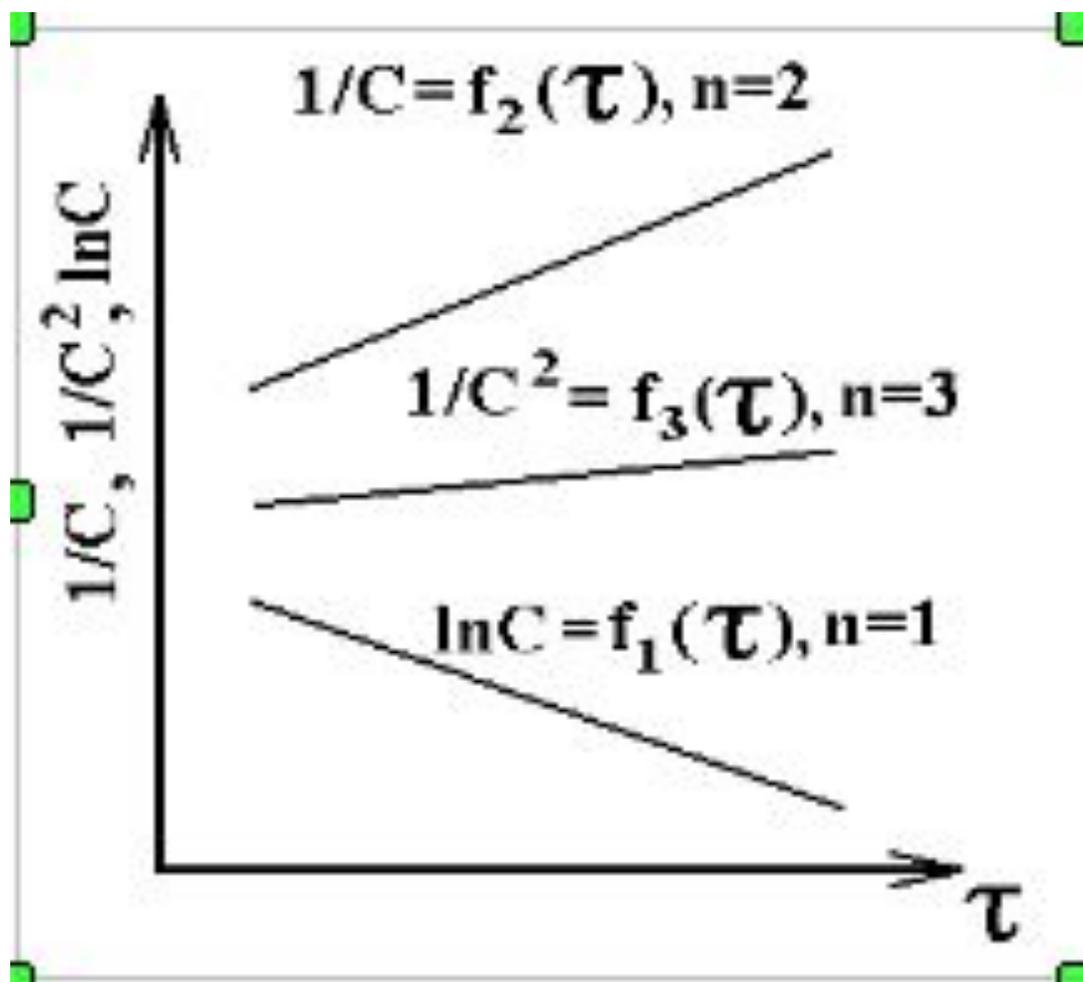
1) составляются кинетические уравнения для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков. После интегрирования и преобразования получаем выражения:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_\tau}, \quad [c^{-1}],$$

$$k_{II} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c_\tau} - \frac{1}{c_0} \right) \quad [л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}]$$

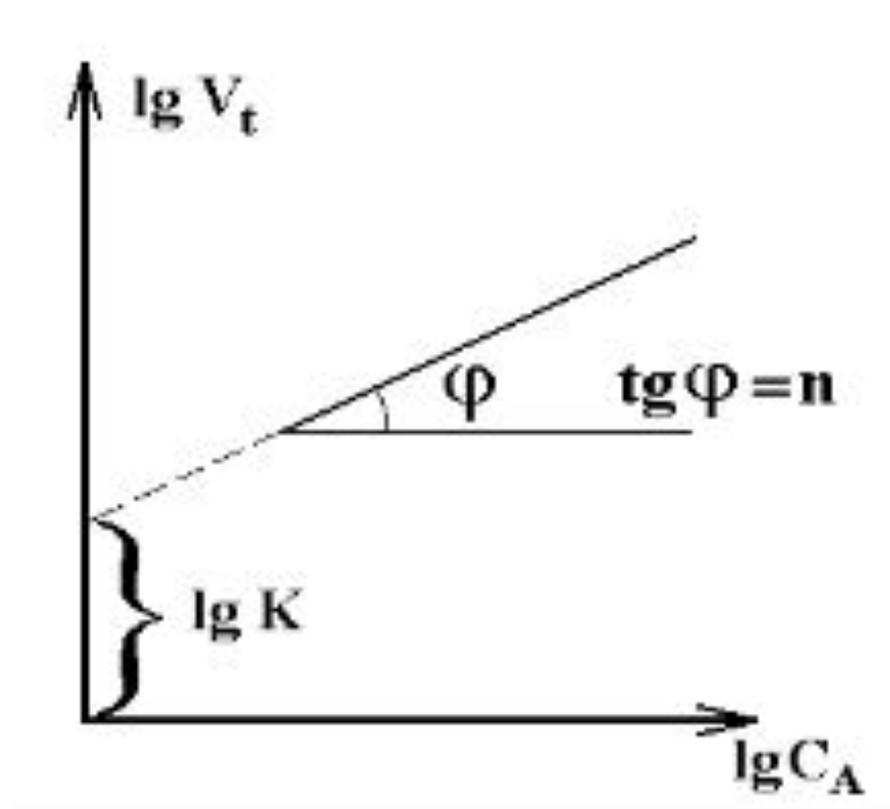
$$k_{III} = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c_\tau^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \quad [л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}]$$

Изменение функции концентрации исходных веществ во времени для реакций различных порядков



2) Используя логарифмическую форму кинетического уравнения $r = k \cdot c^n$,

$\lg r = \lg k + n \cdot \lg c$ из линейной зависимости получаем $\lg k$ и $n = \operatorname{tg} \varphi$.



Молекулярность реакции — число молекул, принимающих участие **в элементарном акте** химического превращения.

Существуют одно-, двух- и трехмолекулярные реакции.

Молекулярность и порядок реакции не совпадают если:

- уравнение реакции описывает процесс в целом и не отражает истинного механизма реакции;



Молекулярность равна 2, порядок 1.

- концентрация одного из реагентов много больше концентрации другого.

Зависимость скорости реакции от температуры и природы реагирующих веществ описывает уравнение Аррениуса:

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

k — константа скорости реакции

A — предэкспоненциальный множитель, отражающий ОБЩЕЕ число соударений в системе

E_a — энергия активации

R — универсальная газовая постоянная

T — температура, К

e — ДОЛЯ активных соударений в системе

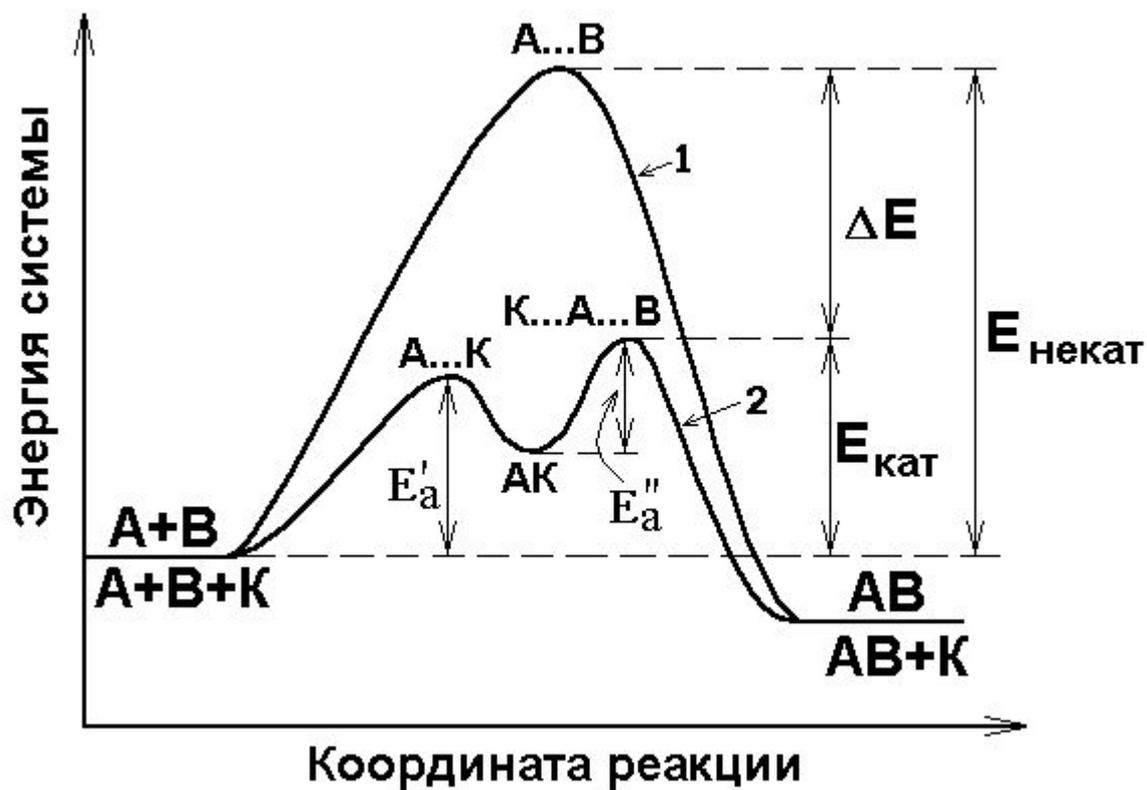
Каким образом можно ускорить реакцию?

- увеличить температуру**
- снизить энергию активации**

Катализаторы — вещества, участвующие в реакции, но не расходующиеся в ней.

Катализаторы бывают положительными и отрицательными (ингибиторы).

Энергетическая диаграмма реакции без катализатора и с катализатором.



Энергия активации количественно характеризует природу вещества:

Калий в воде



Ложка из нержавеющей стали в воде



Определение энергии активации по константам реакции, определенным при двух температурах:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{R T_2 \cdot T_1} \cdot E_a \cdot$$

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(k_{T_2} / k_{T_1})}{T_2 - T_1} \cdot$$

Если E_a лежит в диапазоне 50-100 кДж/моль, то влияние температуры на скорость можно оценить по эмпирическому правилу Вант-Гоффа:

увеличение температуры реакции на каждые 10 градусов ускоряет реакцию в 2-4 раза.

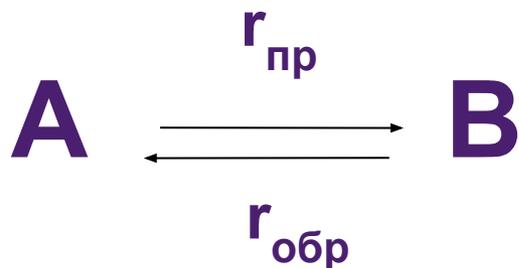
$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = (2 - 4),$$

$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{(t_2 - t_1)/10}, \quad \lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \cdot \lg \gamma,$$

Химическое равновесие

Принцип детального равновесия

В системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия при данной температуре, скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса.

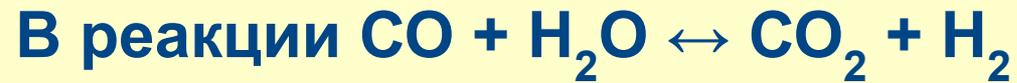


В состоянии равновесия
при $T = \text{const}$,
 $r_{\text{пр}} = r_{\text{обр}}$

Принцип Ле-Шателье

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие (T , p , C), равновесие системы смещается в сторону той, из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Задача:



Исходные концентрации реагентов составляли по 1 моль/л. Константа равновесия равна 4. Определить все равновесные концентрации.

**В лекции использованы материалы профессора
химического факультета МГУ им. Ломоносова
Еремина Вадима Владимировича**

**Спасибо
за внимание!**