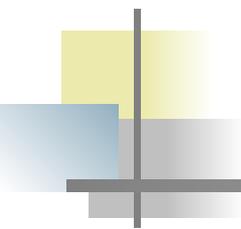
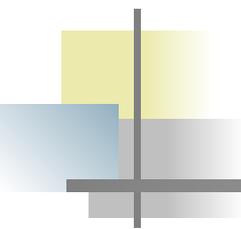


Вероятность протекания химических реакций. Скорость химических реакций.



Казань 2017г.

Скорость химических реакций



Химическая кинетика изучает скорость и механизмы химических реакций

Гомогенные и гетерогенные системы



(a)

(b)

Гетерогенные системы



Фаза — совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела.

Гомогенные системы состоят из одной фазы.

Сущность химических реакций сводится к разрыву связей в исходных веществах и возникновению новых связей в продуктах реакции. При этом общее число атомов каждого элемента до и после реакции остается постоянным.

Поскольку образование связей происходит с выделением, а разрыв связей — с поглощением энергии, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Очевидно, если разрушаемые связи в исходных веществах менее прочны, чем образующиеся в продуктах реакции, то энергия выделяется, и наоборот. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты.

Со скоростью химических реакций связаны представления о превращении веществ, а также экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. Учение о скоростях и механизмах химических реакций называется химической кинетикой.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

Рассмотрим в общем виде скорость реакции, протекающей по уравнению:



По мере расходования вещества А скорость реакции уменьшается (как это показано на рис. 4.1). Отсюда следует, что скорость реакции может быть определена лишь для некоторого промежутка времени. Так как концентрация вещества А в момент времени Т1 измеряется величиной с1, а в момент Т2 — величиной с2, то за промежуток времени изменение концентрации вещества составит $\Delta C = c_2 - c_1$, откуда определится средняя скорость реакции (и):

$$\bar{v} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (4.1)$$

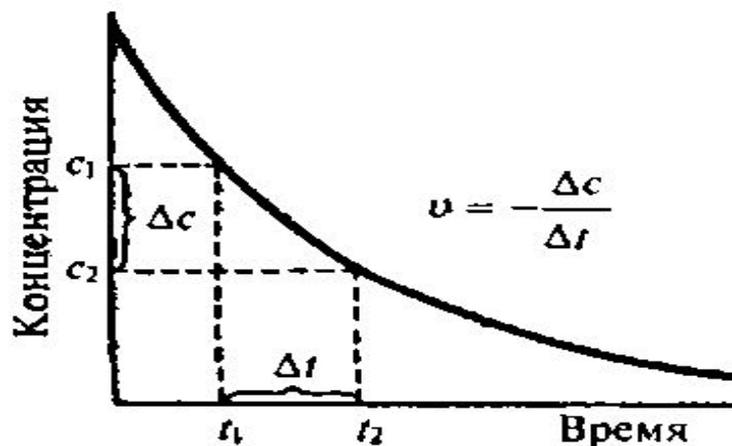


Рис. 4.1. Изменение концентрации реагирующего вещества во времени

Скорость химических реакций

$$v = \frac{\Delta v}{V \Delta t}$$

(для гомогенных систем)

$$\frac{v}{V} = c \longrightarrow v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$



$$\Delta t = 10 \text{ с} \quad \begin{array}{l} C_0 = 0,5 \text{ моль/л} \\ C_1 = 5 \text{ моль/л} \end{array}$$

$$v = \frac{5 - 0,5}{10} = 0,45 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$$

Скорость химических реакций



$$C_0 = 2 \text{ моль/л}$$

$$\Delta t = 10 \text{ с}$$

$$C_1 = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$v = \frac{0,5 - 2}{10} = -0,15 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$$

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

(для гомогенных систем)

$$v = -\frac{0,5 - 2}{10} = +0,15 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$$

$$v = \pm \frac{\Delta \nu}{S \Delta t}$$

(для гетерогенных систем)

Факторы, от которых зависит скорость реакции

- Природа реагирующих веществ
- Концентрация веществ в системе
- Площадь поверхности (для гетерогенных систем)
- Температура 
- Наличие катализаторов

1. Влияние концентраций реагирующих веществ.

Чтобы осуществлялось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ:

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции (I) этот закон выразится уравнением

$$v = kC_A \cdot C_B,$$

где C_A и C_B — концентрации веществ А и В, моль/л; k — коэффициент пропорциональности, *называемый константой скорости реакции*. Основной закон химической кинетики часто называют *законом действующих масс*.

2. Влияние температуры



Якоб Вант-Гофф
(1852-1911)



Правило Вант-Гоффа

При нагревании системы на **10 °C** скорость реакции возрастает в **2-4** раза

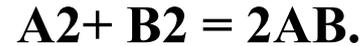
γ - температурный коэффициент Вант-Гоффа.

$$V = V_0 \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется **энергией активации**

E_a – кдж /моль

На примере реакции в общем виде:



Ось ординат характеризует потенциальную энергию системы, ось абсцисс — ход реакции: исходное состояние —* переходное состояние —* конечное состояние.

Чтобы реагирующие вещества A_2 и B_2 образовали продукт реакции AB , они должны преодолеть энергетический барьер C (рис. 4.2).

На это затрачивается энергия активации E_a , на значение которой возрастает энергия системы.

При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая *переходным состоянием* или *активированным комплексом* (в точке C), последующий распад которого приводит к образованию конечного продукта AB .

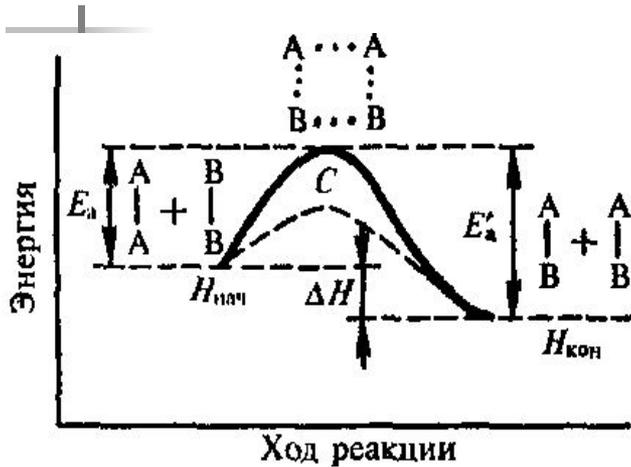
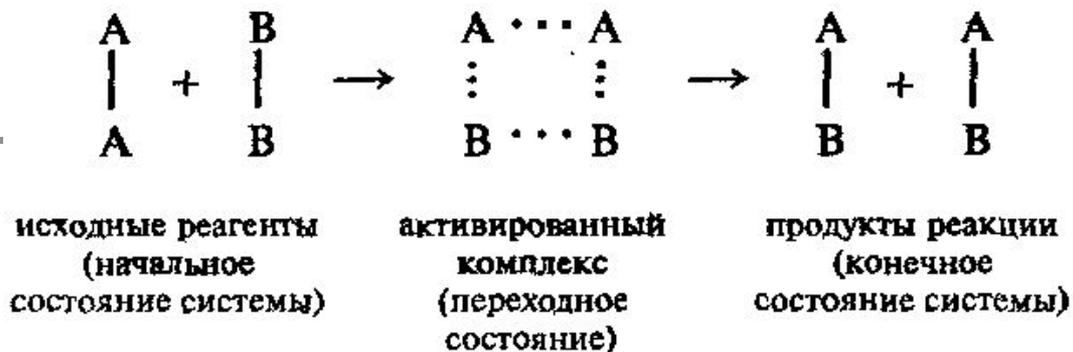


Рис. 4.2. Изменение энергии реагирующей системы:

$H_{нач}$ — энергия исходного состояния (исходные вещества); $H_{кон}$ — энергия конечного состояния (продукты реакции); E_a — энергия активации прямой реакции; E'_a — энергия активации обратной реакции;

$\begin{matrix} A \cdots A \\ \vdots \\ B \cdots B \end{matrix}$ — активированный комплекс; ΔH — тепловой эффект реакции

Механизм реакции можно изобразить схемой



Если при распаде активированного комплекса выделяется больше энергии, чем это необходимо для активации частиц, то реакция **экзотермическая**.

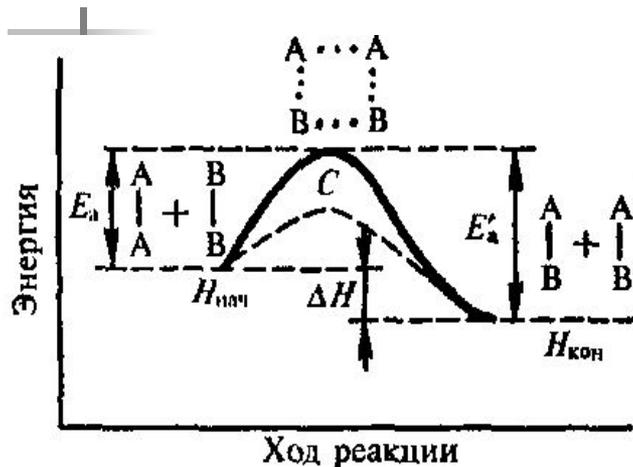


Рис. 4.2. Изменение энергии реагирующей системы:

$H_{нач}$ — энергия исходного состояния (исходные вещества); $H_{кон}$ — энергия конечного состояния (продукты реакции); E_a — энергия активации прямой реакции; E'_a — энергия активации обратной реакции;

$\begin{matrix} A \cdots A \\ \vdots \\ B \cdots B \end{matrix}$ — активированный комплекс; ΔH — тепловой эффект реакции

❖ Как видно из рис. 4.2, разность энергий конечного состояния системы и начального равна тепловому эффекту реакции.

❖ Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации: если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно.

❖ При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и ионные реакции протекают с очень большой скоростью (практически мгновенно).

Катализ

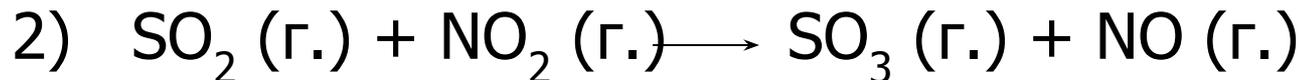
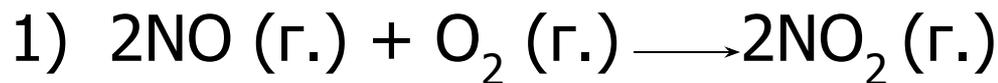
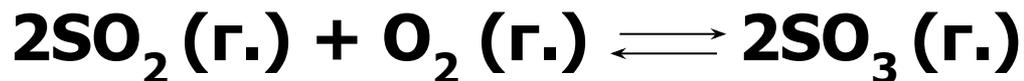


Вильгельм Оствальд
1909 г. – Нобелевская премия
«в признание работ по катализу»

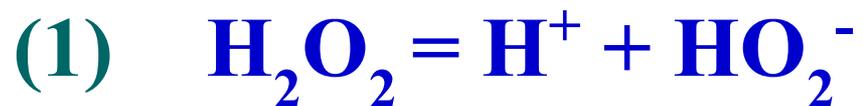


Йенс Якоб Берцелиус
ввел термин «катализ»
в 1835 г.

Катализатор – вещество, изменяющее скорость реакции, участвует в промежуточных стадиях реакции, но не входит в состав продуктов реакции.



Механизм разложения пероксида водорода



Разложение H_2O_2 в присутствии Fe^{3+}

- $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$
- $\text{HO}_2^- + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot$
- $\text{HO}_2^\cdot + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$
- $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\cdot + \text{OH}^-$
- $\text{OH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$
- $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot = \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$
- $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$



Благодарю за
внимание!!!