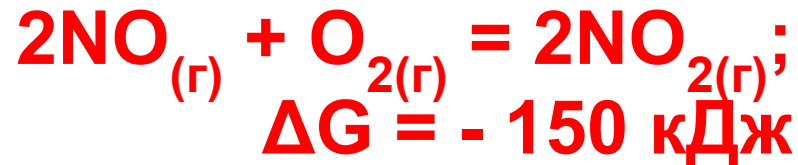
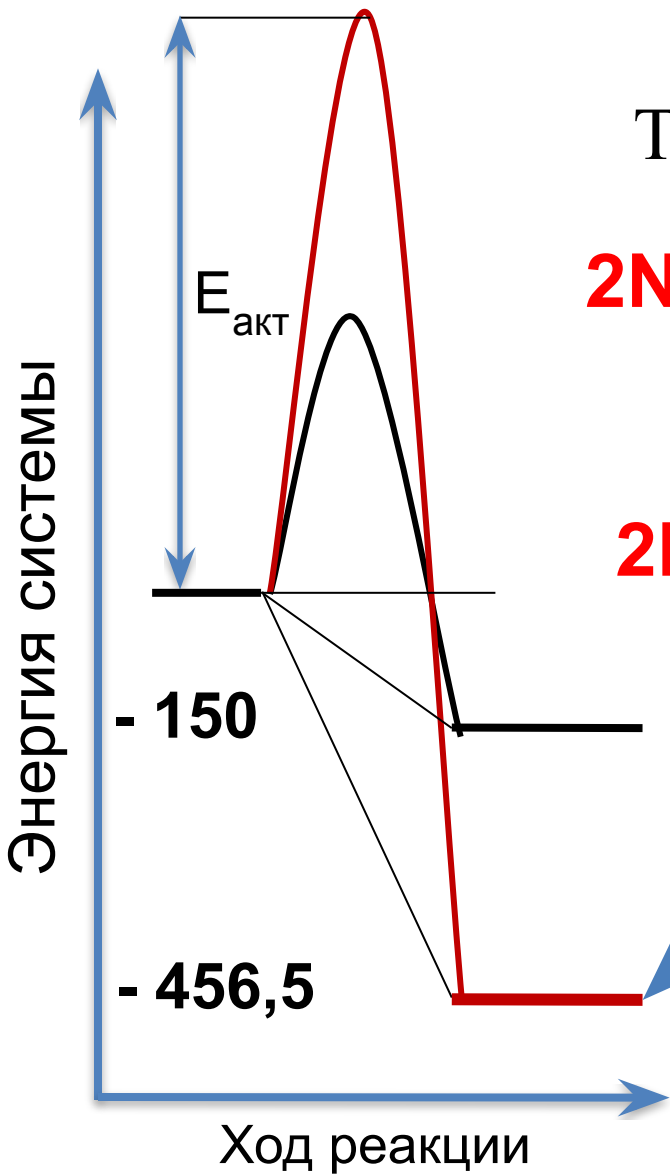


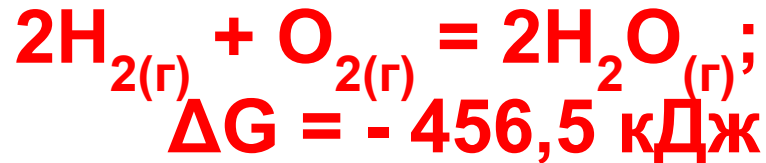
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

- изучение закономерностей протекания химической реакции **во времени**, её **механизма** и **скорости**.

Термодинамика Кинетика



идёт
быстро



практ. не
идёт

А как идёт реакция?

Механизм химической реакции

- совокупность элементарных стадий, из к-рых складывается хим. реакция

Большинство р-ций осуществляется не **одноактно** путём прямого перехода реагентов в продукты, а состоит из нескольких **элементарных стадий** (*элементарных актов*).

Причина – вероятность одновременного столкновения молекул. Уже для трёх ч-ц она очень мала, а элементарные р-ции, в к-рых принимали бы участие сразу четыре ч-цы, вообще неизвестны. Обычно сталкиваются две мол-лы, реже одна или три ч-цы.

По **числу** ч-ц или мол-л, участвующих в элем. акте, судят о **молекулярности** реакции.



может протекать по разным механизмам:

простому и **сложному**

простой мех-зм (одноактно): $A + A + B = A_2B$

реакция **тримолекулярна** и протекает в **1** стадию

сложный мех-зм: р-ция протекает в неск. стадий

Например: 1. $A + B \rightarrow AB,$

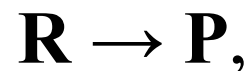
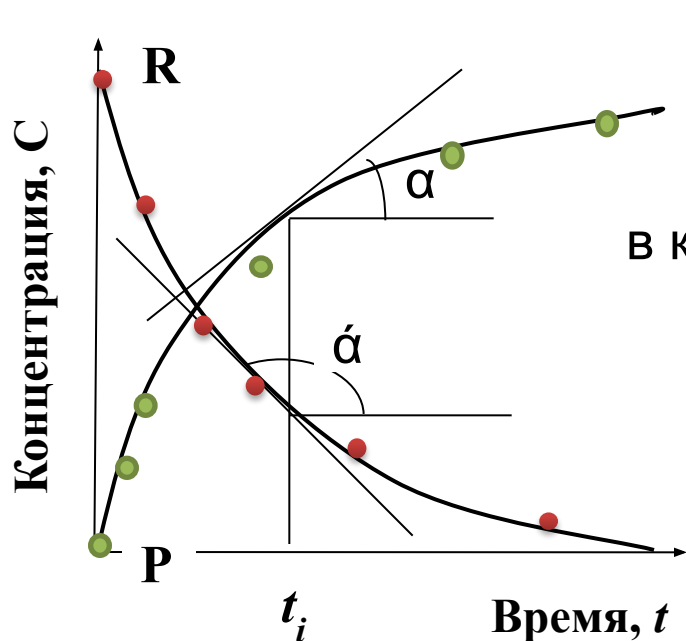
2. $AB + A \rightarrow A_2B.$

AB - промежуточная частица или в-во.

Установление детального механизма хим. р-ции явл-ся сложной задачей и основано, в 1-ую очередь, на изучении **скорости реакции**.

Скорость химической реакции

Скорость р-ций изучают по **кинетическим кривым**.



(где R - реагенты, P - продукты).

в каждый момент времени t_i скорость р-ции ϑ

$$\vartheta = dP/dt = - dR/dt$$

$$\vartheta = \operatorname{tg} \alpha = - \operatorname{tg} \acute{\alpha}.$$

Рис. Построение кинетических кривых по экспериментальным точкам.

при $V = \text{Const}$:

$$\vartheta = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \pm \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt} = \pm \frac{dC}{dt}$$

где C – конц-ция.

Влияние концентрации реагентов.

Основной закон кинетики

Давно известно, что с ростом конц-ции реагентов скорость р-ции растёт.

Для большинства хим. р-ций эта зав-сть составляет суть основного закона кинетики:

Скорость р-ции в каждый момент времени пропорц-на произведению конц-ций взаимодействующих в-в, возведённых в некоторую степень.

Математически ОЗК даётся в виде **кинетическо-го ур-ния р-ции**:

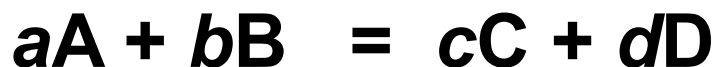
$$v = k \cdot [A_1]^p \cdot [A_2]^q \cdot \dots \cdot [A_\ell]^r.$$

k - константа скорости р-ции, не зависит от конц-ции, но зависит от природы реагентов и т-ры.
p, q, r – **порядок р-ции** по в-ву A_1, A_2 и A_ℓ , или частный порядок.

Сумма частных порядков – **общий порядок р-ции**: $n = p + q + r \leq 3$.

Для простых (1стадийных) р-ций частные порядки совпадают со **стехиометрическими** коэф-тами, и хар-ют её **молекулярность**. Иногда это справедливо и для заведомо сложных р-ций.

Для них кинетич. ур-ние р-ции выражает сущность основного постулата хим. кинетики – **закона действия (действующих) масс ЗДМ**, (1864 – 1867 г.г. К.М.Гульдберг и П.Вааге).

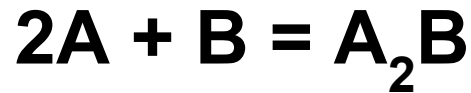
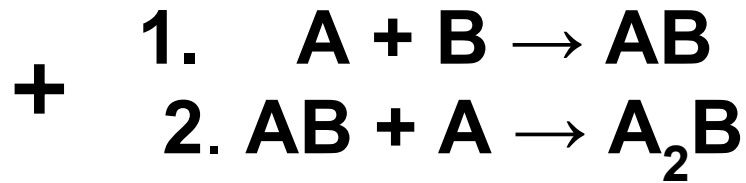


$$v_p = k[A]^a[B]^b$$

В сложных р-циях как частные, так и общий порядок **редко** совпадают со стехиом. коэф-ми.

Их скорость опр-ся скоростью наиболее медленной (**лимитирующей**) стадии.

Её установление явл-ся одной из наиболее важных практических задач кинетического исследования.



1. если $\vartheta_1 < \vartheta_2$, то стадия 1 - лимитирующая

$$\vartheta_{p-ции} = \vartheta_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

2. если $\vartheta_1 > \vartheta_2$, то стадия 2 - лимитирующая

$$\vartheta_{p-ции} = \vartheta_2 = K_2 \cdot [A] \cdot [AB] \sim K_3 [A]^p \cdot [B]^q \sim K_4 \cdot [A]^p$$

3. если мех-зм простой (одна стадия), то

$$\vartheta_{p-ции} = K \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

Влияние т-ры. Энергия активации процесса.

Впервые количественная зав-сть скорости р-ции от т-ры была дана \approx в 1884 г. и известна, как правило Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 10 градусов, скорость реакции возрастает от двух до четырёх раз.

Математически эта зав-сть даётся в виде:

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где ϑ_2 и ϑ_1 – скорость р-ции при т-рах T_2 и T_1 , соот-но;
 γ - температурный коэф-нт р-ции (значения от 2 до 4).

В чём причина зависимости?

Впервые это сделал Аррениус (1889 г).

Суть гипотезы Аррениуса: в эффективном столкновении принимают участие лишь **активные молекулы** - энергетический запас которых превышает некоторую минимальную величину, характерную для данной реакции. Эта величина – **энергия активации реакции** $E_{\text{акт}}$.

Природа активационного барьера связана с преодолением **отталкивания электронных оболочек** атомов и молекул, необходимостью **разрыва** или **ослабления старых связей**, а также **ориентацией** частиц в момент соударения.

R(реагенты) → **P**(продукты)

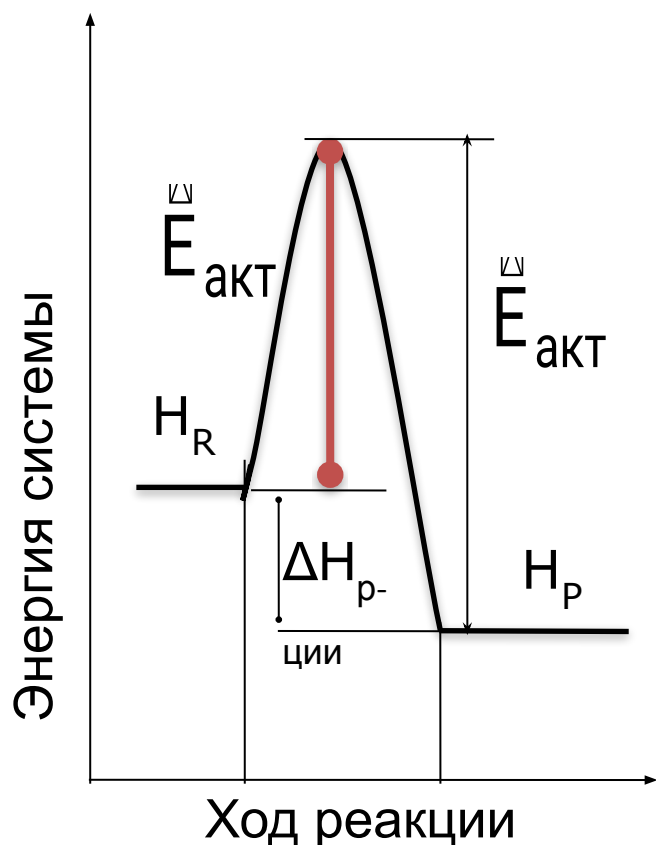


Рис. Изм-ние энергии в ходе реакции: R → P

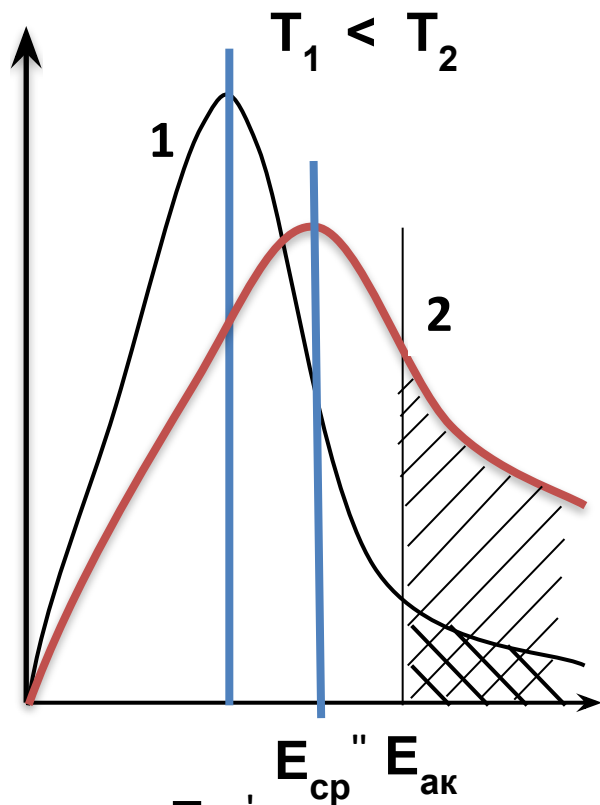
Величина $E_{акт}$ зависит от природы в-в и мех-зма р-ции (от 0 до 500 кДж/моль).

Преодолеть барьер способны лишь **активные** мол-лы с энергией $E > E_{акт}$.

Чем меньше $E_{акт}$, тем больше число эфф-ных столкновений и тем выше скорость реакции.

В большинстве случаев $E_{акт} > E_{ср}$ мол-л реагирующих в-в, иначе р-ции протекали бы практически мгновенно.

закон Максвелла-Больцмана



Энергия молекул,
 E

Рис. Распределение молекул газа по кинетической энергии при температуре T_1 и T_2 .

В газовой смеси мол-лы обладают различной энергией. Наибольшая часть мол-л газа имеет энергию, близкую к E_{cp} . Но есть также мол-лы, энергия к-рых больше или меньше E_{cp} .

Общая площадь под кривой соответствует всем молекулам газа.

Доля активных мол-л - это отношение площади заштрихованного участка к общей площади под кривой.

При $T_2 > T_1$ доля активных молекул увеличивается.

Т.о., увеличение скорости химических реакций с ростом температуры объясняется **увеличением доли активных молекул и числа эффективных столкновений**.

Зав-сть константы скорости реакции от температуры представляется в виде уравнения Аррениуса:

$$K = Z \cdot e^{-E_{акт} / RT}$$

где K – константа скорости реакции;

T – абсолютная температура, К;

R – универс-ная газ. постоянная, 8,31 кДж/моль·К;

Z – предэкспоненциальный множитель или частотный фактор, зависящий от числа столкновений молекул в единицу времени;

$E_{акт}$ – энергия активации процесса, кДж/моль.

Влияние катализатора. Понятие о катализе

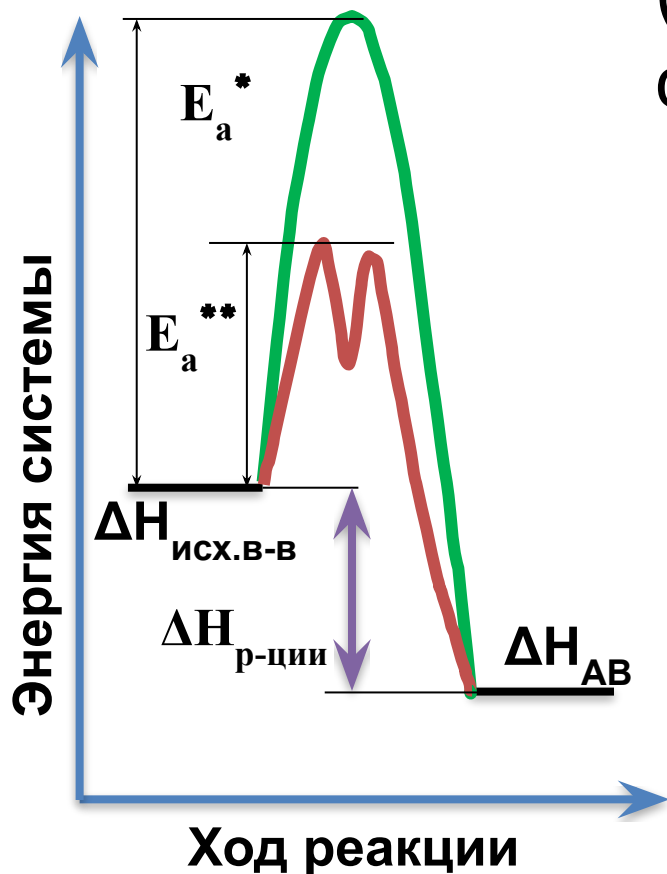
Катализатор – это в-во, ув-щее скорость хим. р-ции и остающееся после её окончания химически неизменным.

Поскольку кат-р после р-ции остаётся в неизменном состоянии и количестве, то он не явл-ся источником свободной энергии и потому изменяет скорость **только термодинамически возможных реакций** ($\Delta G < 0$).

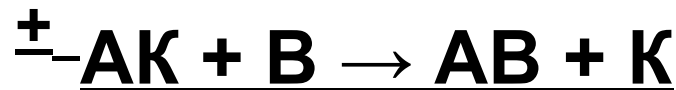
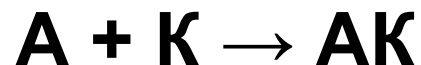
Сущность катализа состоит в **снижении** общего энергетического барьера процесса. Р-ция с кат-ром идёт по пути (мех-зму) с меньшей энергией активации, а потому с большей скоростью.



чем меньше энергия акт-ции ($E_{\text{акт}}^{**} < E_{\text{акт}}^*$), тем выше скорость р-ции.



Мех-зм действия кат-ра:



ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

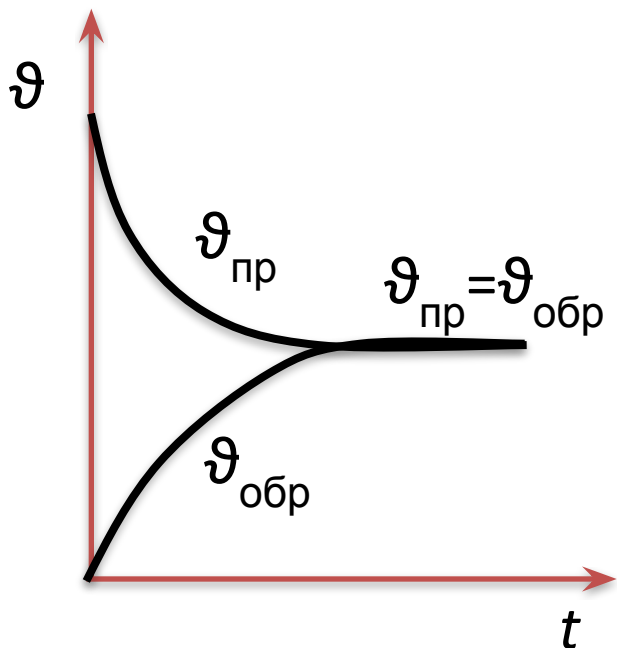


Рис. Изменение скорости прямой (ν_1) и обратной (ν_2) реакций во времени (t).

$$[C]_p = const, [D]_p = const, \\ [A]_p = const, [B]_p = const$$

$$\nu_{пр} = K_{пр}[A]^a[B]^b$$

$$\nu_{обр} = K_{обр}[C]^c[D]^d$$

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

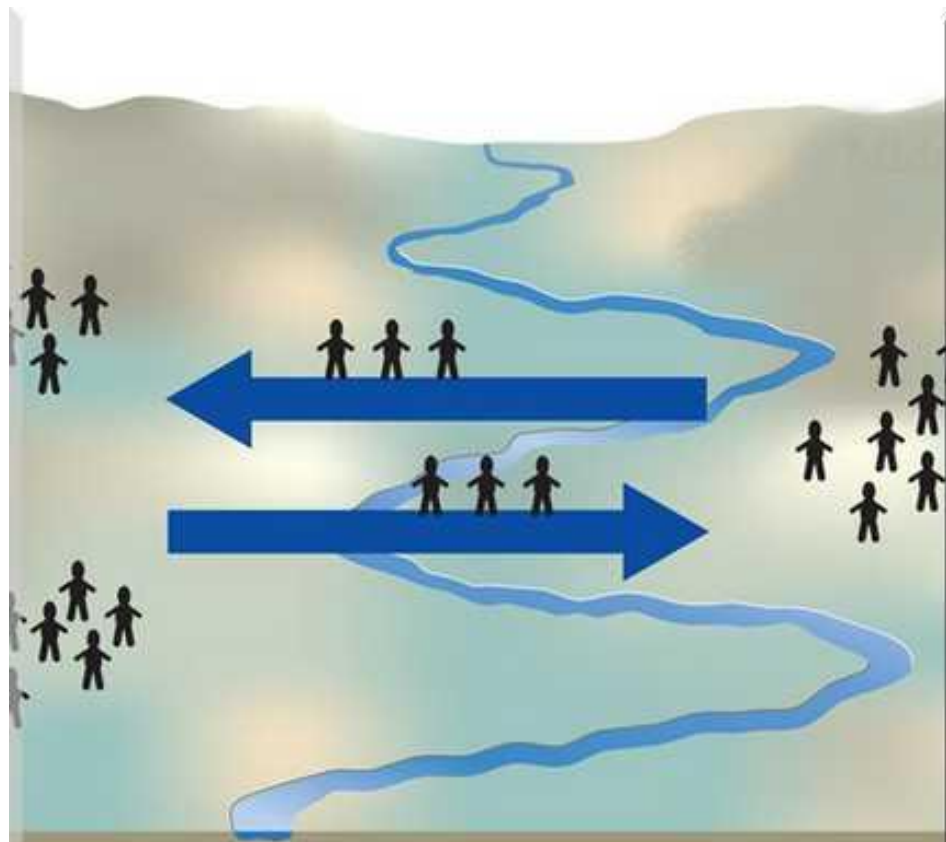
$$\frac{K_{пр}}{K_{обр}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K = \frac{K_{пр}}{K_{обр}} = const$$

K – константа равновесия

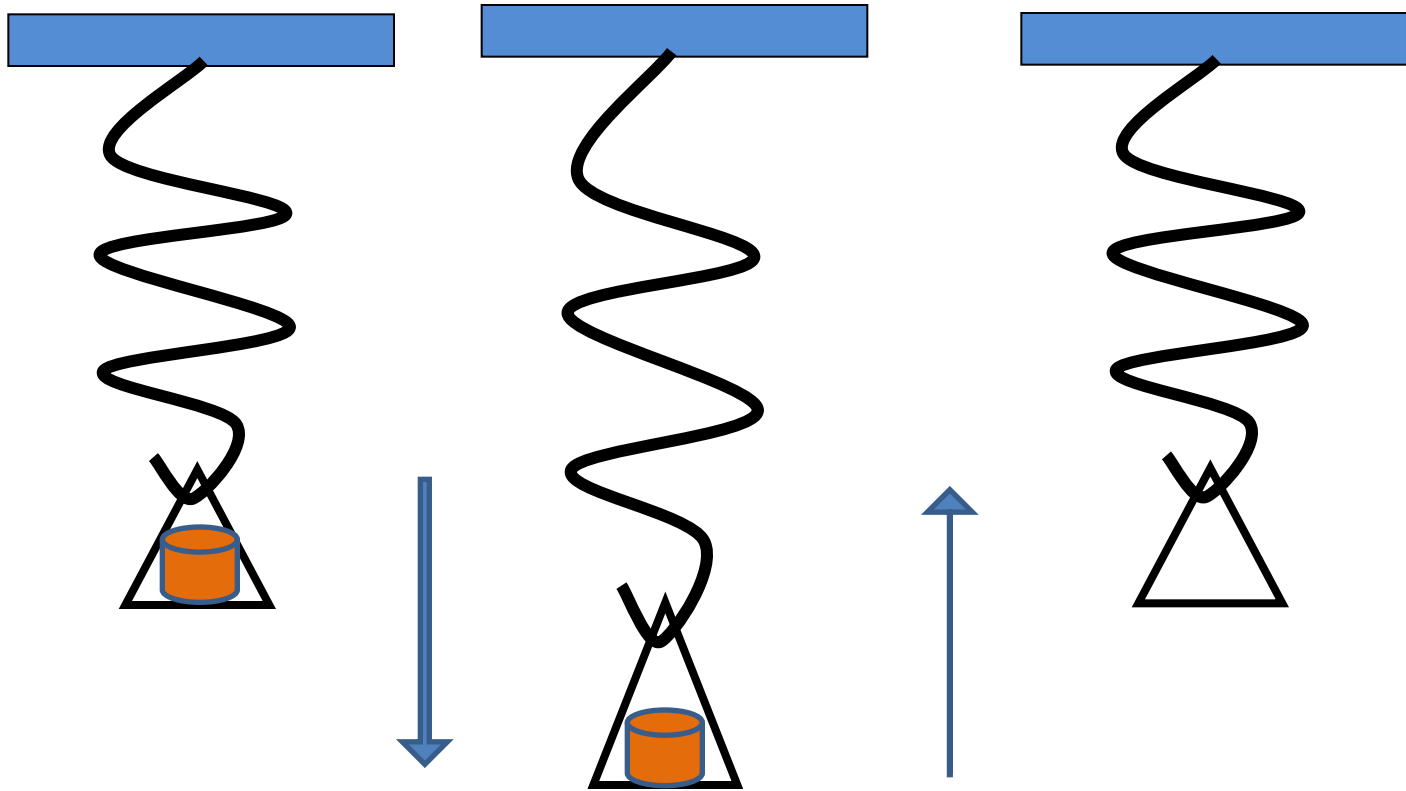
$$K = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b}$$

МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ



$$\mathcal{Q}_{\text{пр}} = \mathcal{Q}_{\text{обр}} \text{ или } \mathcal{Q}^{\text{V}} = \mathcal{Q}^{\text{V}}$$

Смещение равновесия



Принцип Ле Шателье

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказано внешнее воздействие, то равновесие сместится таким образом, чтобы уменьшить оказанное воздействие.

Смещение химического равновесия

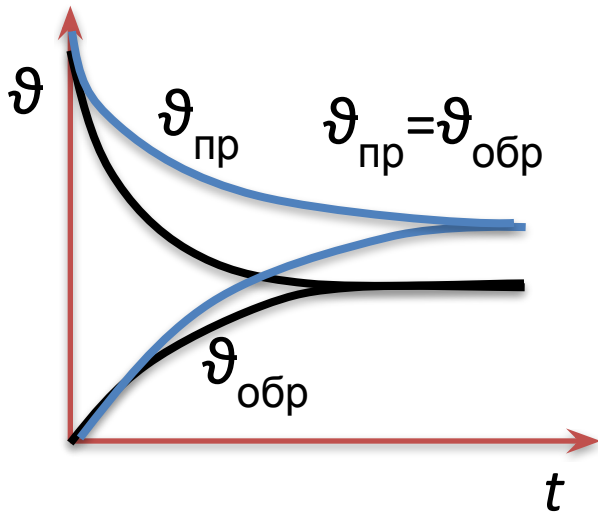


Рис. Изменение скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций во времени (t).

Изменение условий равновесия приводит к нарушению состояния равновесия. Это связано с изменением скорости прямой и обратной реакции.

Основные факторы, влияющие на нарушение равновесия:

- концентрация веществ
- давление
- температура

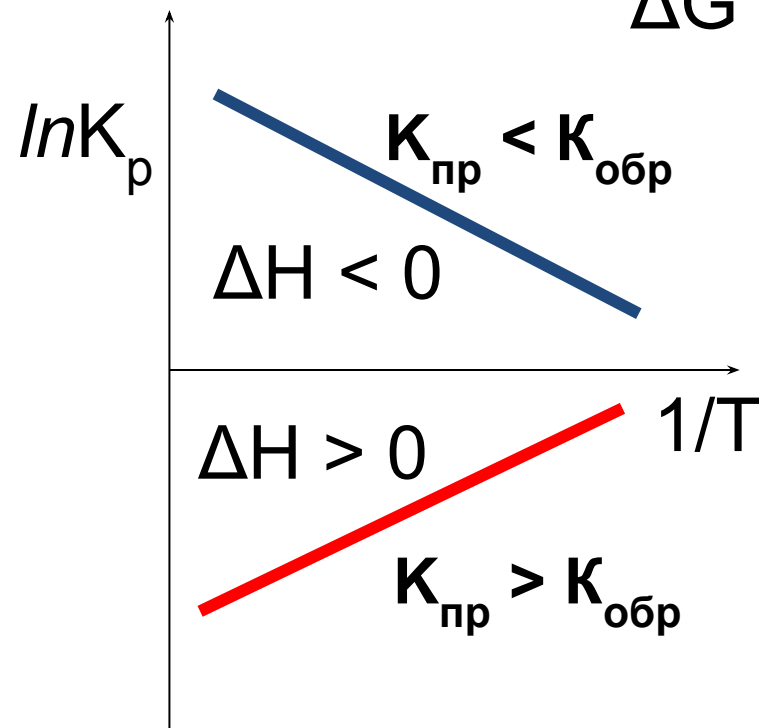
Изменение скорости прямой и обратной р-ции сопровождается изм-нием конц-ции всех веществ.

Процесс изменения конц-ций, вызванный нарушением равновесия, наз-ся смещением (сдвигом) равновесия.

Влияние температуры

Ур-ние изотермы хим. р-ции (Я.Вант-Гофф) для стандартных условий имеет вид:

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_p(T).$$



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_p$$

$$R \ln K_p = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

$$K = \frac{K_{\text{пр}}}{K_{\text{обр}}}$$

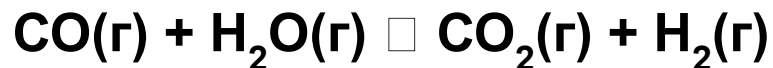
При **ув-нии** т-ры равновесие смещается в сторону *эндотермической* р-ции, а при **понижении** т-ры – в сторону *экзотермической* р-ции.

Принцип Ле Шателье

Закономерности сдвига равновесия в химических системах есть частный случай общего принципа поведения равновесных систем. Это принцип Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказано внешнее воздействие, то равновесие сместится таким образом, чтобы уменьшить оказанное воздействие.

Пример. В гомогенной системе:



при 850°C константа равновесия равна 1.

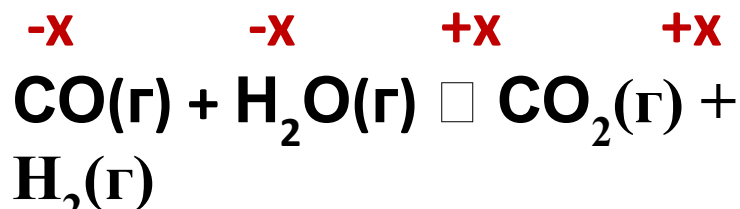
Вычислите равновесные концентрации всех веществ, если исходные концентрации составляли:

$[\text{CO}]_0 = 3$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 2$ моль/л.

Решение. При равновесии $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$:

$$v_{\text{пр}} = K_1[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]; \quad v_{\text{обр}} = K_2[\text{CO}_2][\text{H}_2]; \quad K_1[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] = K_2[\text{CO}_2][\text{H}_2];$$

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$



След-но: $[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = x$; $[\text{CO}]_p = (3 - x)$; $[\text{H}_2\text{O}]_p = (2 - x)$
моль/л.

При $K = 1$: $1 = \frac{x^2}{(3 - x)(2 - x)}$;

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; \quad 5x = 6, \quad x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Равновесные концентрации всех веществ:

$$[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = 1,2; \quad [\text{CO}]_p = 3 - 1,2 = 1,8;$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л.}$$