



Химическая кинетика и катализ

Понятие о химической кинетике

Химической кинетикой называется учение о скорости химических реакций и ее зависимости от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов. Скорости химических реакций могут значительно различаться. Например, некоторые реакции совершаются в тысячные доли секунды (взрыв), другие же протекают в течение значительно более длительного времени.

- Вопрос о скорости химических реакций имеет исключительно большое практическое и теоретическое значение.
- От скорости реакции в различных технологических процессах зависят производительность и габариты заводской аппаратуры, течение тех или иных биологических процессов, эффективность действия на живой организм различных лекарственных препаратов.

- О скорости химической реакции судят по изменению концентрации реагирующих веществ в единицу времени. При этом учитывается изменение концентрации – исходных или продуктов, т.к. с какой скоростью расходуются исходные вещества, с той же скоростью и накапливаются продукты реакции.


- Различают два вида скоростей: среднюю и истинную. **Средняя скорость** представляет собой отношения изменения концентрации к промежутку времени:

- $$U_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_1 - \tau_2}$$

- где C_1 и C_2 – концентрации вещества в начальный (τ_1) и конечный (τ_2) момент времени.

Истинная скорость – это скорость химической реакции в данный момент времени и представляет собой первую производную концентрации по времени:

-
- $$u_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{d\tau}$$



Скорость всегда положительна, знак \pm относится к изменению концентрации, если концентрация в ходе процесса увеличивается, то знак «+», а если уменьшается то знак «-».

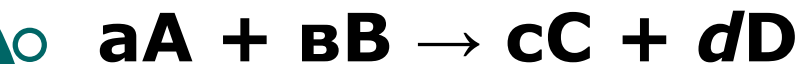
- За скоростью процесса можно следить по изменению концентрации хотя бы одного из реагентов, учитывая его стехиометрический коэффициент. Для реакции вида
- $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Факторы, влияющие на скорость химических реакций. Закон действующих масс

На скорость химических реакций оказывают влияние следующие факторы: природа и концентрации реагирующих веществ; температура, природа растворителя, присутствие катализатора и т.д.

- Зависимость скорости химических реакций от концентрации устанавливает **закон действующих (действия) масс**, сформулированный Гульдбергом и Вааге (1867), этот закон и является основным законом кинетики: скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов.

- Для гомогенной реакции общего вида



$$u_{\text{пр}} = k_1 C_A^a C_B^b,$$

$$u_{\text{обр}} = k_2 C_C^c C_D^d,$$

- где $u_{\text{пр}}$ – скорость прямой реакции;

- $u_{\text{обр}}$ – скорость обратной реакции;

- C_A, C_B, C_C и C_D – концентрации реагирующих веществ, например, моль/дм³;

- $a, b, c,$ и d – стехиометрические коэффициенты участников реакции;

- k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, названные **константой скорости химической реакции**.

- Для газов вместо концентрации можно использовать давления $u_{\text{пр}} = k_1 P_A^a P_B^b$.
Определим **физический смысл константы скорости**.

Примем концентрации веществ А и В равными 1 моль/дм³ ($C_A = C_B = 1$ моль/дм³), тогда

$$u_{\text{пр}} = k_1$$

- **Константа скорости** – это скорость реакции, если концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/дм³.
- **Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость, за исключением концентрации веществ.** Причем, чем больше величина константы скорости, тем больше скорость процесса. Константу скорости можно найти опытным путем или посчитать, используя уравнения, описывающие механизм химической реакции.

- Зависимость константы скорости (и скорости) процесса от температуры определяет **приближенное правило Вант-Гоффа**: увеличение температуры на каждые 10 °С увеличивает скорость процесса в 2 - 4 раза.
- Аналитическое выражение этого правила в общем виде:
$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$
- где k_1 и k_2 – константы скорости при температуре t_1 и t_2 ,
- γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа ($\gamma = 2 \div 4$).

- Правило Вант-Гоффа применяют при изменении температуры ниже 30 °С. При более высоких изменениях температуры используют **уравнение**

Аррениуса

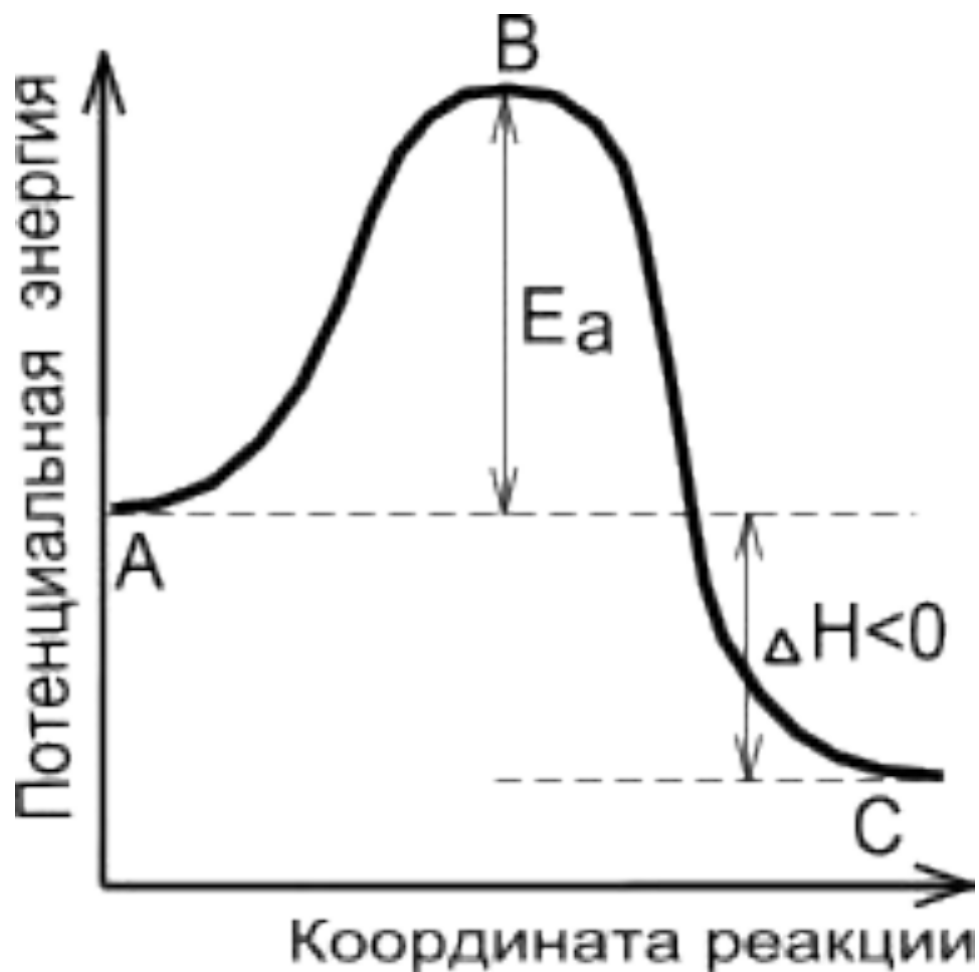
- $\ln k = B - \frac{A}{T}$ где A и B – постоянные величины для данной реакции.
- $k = k_0 e^{-E_a/RT}$
- $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$, (5.29)
- где k – константа скорости при обычных условиях;
- k_0 – константа скорости при условии, что все столкновения приводят к реакции.

Если реакция идет между атомами или свободными радикалами, то обычно **E_a** не превышает **40 кДж/моль**,
между молекулами – **150-250 кДж/моль**,
в полимерах – **400 кДж/моль**.

Если **E_a** выше наибольшей величины, то такая реакция **невозможна**.

Скорость химической реакции зависит от величины энергии активации: чем она больше, тем медленнее будет протекать данная реакция.

Энергетическая диаграмма химической реакции: уровень А – исходные реагенты, уровень В – активированный комплекс (переходное состояние), уровень С – продукты реакции. **Экзотермическая реакция**



Энергетическая диаграмма химической реакции: уровень А – исходные реагенты, уровень В – активированный комплекс (переходное состояние), уровень С – продукты реакции. **Эндотермическая реакция**



- **Скорость гетерогенных реакций**
- Поэтому **первой особенностью** кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции. Вместо концентрации твердой фазы в уравнение вводят площадь поверхности этого вещества (S)

- $$U_{\text{пр}} = k_1 C_A^a S_B$$

Классификация химических реакций по молекулярности и по порядку

Все кинетические реакции различают по молекулярности и по порядку реакции.

○ **Молекулярность реакции** определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции разделяют на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

- **Сложные реакции классифицируют по порядку**, то есть, по сумме стехиометрических коэффициентов при концентрации реагирующих веществ.
- В простейшем случае порядок и молекулярность совпадают.
- Например, для реакции окисления NO до NO₂ порядок и молекулярность совпадает и равны трем.
- Если $v = k_1 C^2(\text{NO})C(\text{O}_2)$, то порядок равен $n = 2 + 1 = 3$.

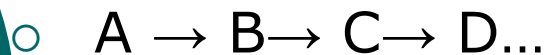
Сложные реакции

Сложные реакции описываются кинетическим уравнением, содержащим несколько констант скоростей.

- К сложным реакциям относятся **обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные, цепные** и другие реакции.

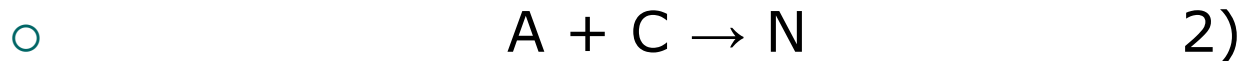
-
- **Параллельными реакциями** называют реакции, которые имеют вид
 - $A \rightarrow B + D$
 - $\square \rightarrow C + K$, т. е. при которых одни и те же исходные вещества, одновременно реагируя, образуют разные реакции. Например, при разложении бертолетовой соли возможны процессы
 - $6\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{O}_2$
 - \square
 - $3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$.

- **Последовательными** называют реакции, которые протекают через ряд последовательных стадий по схеме



- Примером служит гидролиз полисахаридов до моносахаридов.

- **Сопряженными** называют реакции, протекающие по схеме:



- Реакция 1) может протекать самостоятельно, а реакция 2) только при наличии реакции 1).

- Например, йодоводород окисляется пероксидом водорода только при окислении сульфата железа пероксидом водорода.

- Побочный процесс называют **химической индукцией**, вещество А – **актором**,

- **В – акцептором, С – индуктором.**

- **Обратимыми** называют реакции, скорость которых равна разности между прямой и обратной реакцией

$$\underline{\quad\quad\quad v_{\text{реакции}} = v_{\text{пр}} - v_{\text{обр}} \quad\quad\quad}$$

- Например, образование сложного эфира.

- **Цепные реакции** протекают путем образования цепи следующих друг за другом реакций, в которых участвуют активные частицы с насыщенными свободными валентностями – **свободными радикалами**.

- В целом скорость сложного процесса зависит от скорости самой медленной стадии, **лимитирующей**. Чаще всего, по какому механизму протекает самая медленная стадия, **таков и механизм процесса в целом**. Порядок реакции меняется от 0 до 3 и может быть так целым, так и дробным числом.

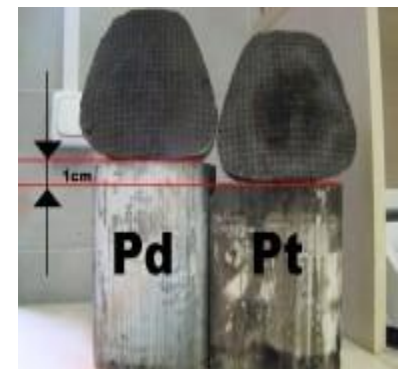
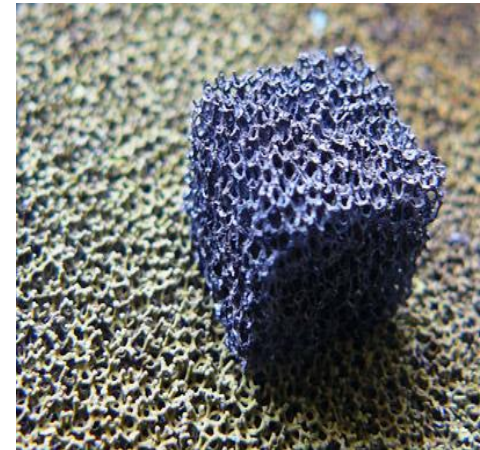
Особенности каталитических реакций. Теории катализа

Скорость химической реакции можно регулировать с помощью катализатора. Вещества, которые участвуют в реакциях и изменяют (чаще всего увеличивают) ее скорость, оставаясь к концу реакции в первоначальном виде и количестве, называются **катализаторами**.

- Само изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов получило название **катализа**.
- Если от добавления катализатора к реагирующей смеси скорость реакции увеличивается, катализ называют **положительным**, если же реакция замедляется, то катализ называют **отрицательными**, а катализатор **ингибитором**.

○ Катализаторами могут быть вещества : кислоты, соли, основания, оксиды, металлы, их атомы, молекулы или ионы, различные органические и органоминеральные соединения, газообразные вещества.

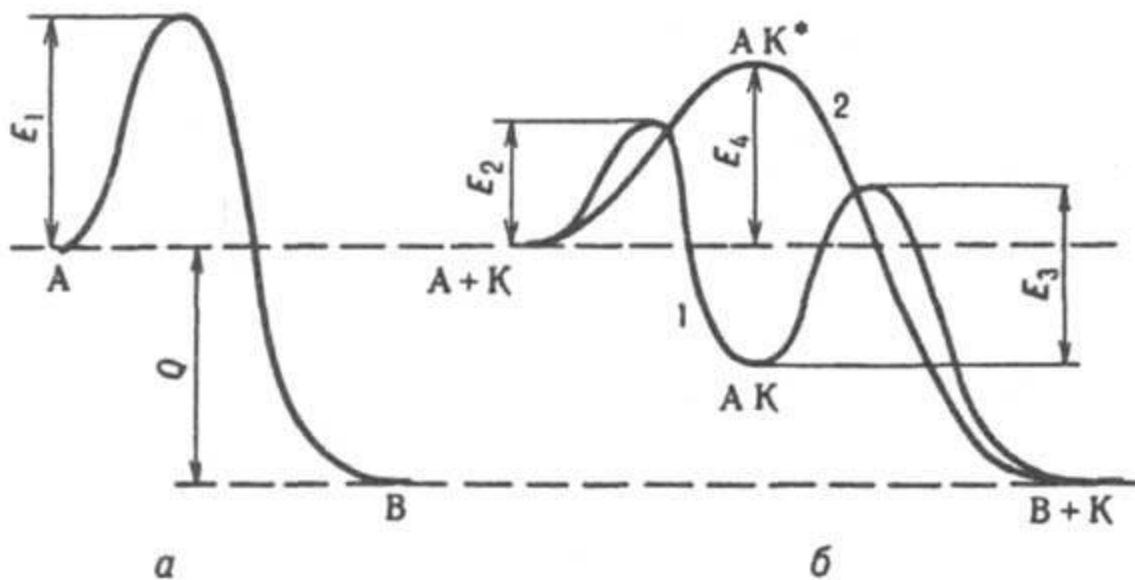
○ В ряде случаев - примеси (например, пыль), поверхность стенок сосуда, а также продукты реакции (в этом случае реакция называется ***автокаталитическая***).




Энергетическая диаграмма реакции типа $A : B$; а - без катализатора, б - с катализатором К;

1 - при стальнойном механизме, 2 - при ассоциативном механизме катализа: E_1, E_2, E_4, E_4 потенциальные барьеры, разделяющие исходное и конечное состояния системы,

Q - тепловой эффект р-ции.



- 
- В ряде случаев присутствие посторонних веществ изменяет действие катализаторов: те вещества, которые усиливают положительную активность катализаторов, сами по себе являясь неактивными, называются **промоторами** или **активаторами**; те вещества, которые замедляют или практически полностью подавляют действие катализатора, называются **каталитическими ядами**; существуют вещества, присутствие которых не влияет на активность катализаторов (**нейтральные**).

На скорость каталитических реакций влияет площадь поверхности катализатора или его степень дисперсности, температура (обычно увеличивает скорость процесса), давление (для реакций, идущих с изменением объема, увеличение давления обычно увеличивает скорость), природа растворителя (особенно его полярность).

В настоящее время наиболее распространенными промышленными катализаторами являются **Pt, Pd, Rh, Fe, Ni, CuO, RuO₂, V₂O₅, NiO, Fe₂O₃, ZnO, SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, Al₂Cl₃, Ag₂O, WO₃**, алюмосиликаты. Их используют при получении аммиака, азотной и серной кислот, метанола, водорода, хлора, этилена и других продуктов химической промышленности.

Обратимые и необратимые реакции. Признаки химического равновесия

Обратимые реакции не доходят до конца, до полного исчезновения исходных веществ и превращения их в продукты реакции.

Пределом протекания обратимых реакций при заданных условиях является достижение состояния химического равновесия, которое характеризуется следующими основными признаками:

1) в момент химического равновесия скорость протекания прямой реакции равна скорости протекания обратной реакции, а концентрации всех участвующих веществ в этой реакции достигают определенного значения и называются равновесными;

○ **2) химическое равновесие подвижно, т. е. незначительное изменение внешних условий (температуры, давления или концентрации) приводит к сдвигу химического равновесия;**

○ **3) к одному и тому же химическому равновесию можно подойти с двух сторон: осуществляя процесс слева направо и наоборот;**

○ **4) в момент достижения химического равновесия запас свободной энергии минимален, а энтропия достигает своего максимального значения, изменение этих функций будет равно нулю ($\Delta F = 0$ или $\Delta G = 0$, $\Delta S = 0$).**

Константа химического равновесия

- Рассмотрим обратимую химическую реакцию общего вида, в которой все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, например, жидком: **$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$** ,
- где A и B – исходные вещества прямой реакции; C и D – продукты прямой реакции; a, b, c, и d – стехиометрические коэффициенты.
- В начальный момент времени, когда концентрация веществ A и B наибольшая, скорость прямой реакции также будет наибольшей и по закону действующих масс равна
- $$v_{\text{пр}} = k_1 C_A^a C_B^b$$
- где k_1 – константа скорости прямой реакции.

- Скорость обратной реакции и она будет равна

$$u_{\text{обр}} = k_2 C_C^c C_D^d \quad (6.2)$$

где k_2 – константа скорости обратной реакции. В момент равновесия $u_{\text{пр}} = u_{\text{обр}}$

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d \quad (6.3)$$

- Перенесем константы скорости в одну сторону, а концентрации в другую:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

$$(6.4)$$

- Отношение двух постоянных величин есть величина постоянная, и называется она константой химического равновесия:

$$\frac{k_1}{k_2} = K$$

- **Константа равновесия показывает** во сколько раз скорость прямой реакции больше или меньше скорости обратной реакции.
- **Константа равновесия** – это отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов.



- Величина константы равновесия **зависит от природы реагирующих веществ и температуры**, и не зависит от _____ концентрации в момент равновесия, поскольку их отношение – всегда величина постоянная, численно равная константе равновесия.
- Если гомогенная реакция идет между веществами в растворе, то константа равновесия обозначается **K_c** , а если между газами, то **K_p** .

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b},$$

где P_C , P_D , P_A и P_B – равновесные давления участников реакции.

Используя уравнение Клапейрона-Менделеева, можно определить связь между K_p и K_C

$$pV = nRT$$

- где Δn – изменение числа молей газообразных участников реакции
 - $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ (6.11)
-

- $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ (6.12)

- Например, константа равновесия для реакции вида $2A + 3B = C + 4D$, при условии, что все вещества газы и имеет вид

$$K_p = \frac{C_C^1 C_D^4}{C_A^2 C_B^3},$$

- а если D – твердое, то

- $K_p = \frac{C_C^1}{C_A^2 C_B^3}.$

- **Константа равновесия имеет большое теоретическое и практическое значение.** Численное значение константы равновесия позволяет судить о практической возможности и глубине протекания химической реакции.
- **Если $K > 1$,** то данная реакция протекает со значительным выходом продуктов реакции; если **$K > 10^4$,** то реакция необратима;
- если **$K < 1$,** то такая реакция нетехнологична; если **$K < 10^{-4}$,** то такая реакция невозможна.
- Зная константу равновесия, можно определить состав реакционной смеси в момент равновесия и рассчитать константу выхода продуктов реакции. Константу равновесия можно определить, используя экспериментальные методы, количественный состав реакционной смеси в момент равновесия, или применяя теоретические расчеты. Для многих реакций при стандартных условиях константа равновесия – это табличная величина.

Факторы, влияющие на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

При воздействии на систему происходит смещение химического равновесия, т. е. изменяются равновесные концентрации веществ. Влияние факторов на смещение химического равновесия отражает **принцип Ле-Шателье** (1884):

если на систему, находящуюся в устойчивом химическом равновесии воздействовать извне, изменяя температуру, давление или концентрацию, то химическое равновесие смещается в том направлении, при котором этот эффект уменьшается.

Катализатор не смещает химическое равновесие, а только ускоряет его наступление.

Рассмотрим влияние каждого фактора на смещение химического равновесия для реакции общего вида:



Влияние изменения концентрации. Согласно принципу Ле-Шателье, увеличение концентрации одного из компонентов равновесной химической реакции приводит к сдвигу равновесия в сторону усиления той реакции, при которой происходит химическая переработка этого компонента. И наоборот. Схематично можно записать:



- **Влияние температуры.** Общее правило, определяющее влияние температуры на равновесие, имеет следующую формулировку: повышение температуры способствует сдвигу равновесия в сторону эндотермической реакции ($-Q$); понижение температуры способствует сдвигу равновесия в сторону экзотермической реакции ($+Q$).

- $+Q$ $\uparrow T \leftarrow;$ $\downarrow T \rightarrow;$
- $-Q$ $\uparrow T \rightarrow;$ $\downarrow T \leftarrow$

- **Влияние давления.** Давление оказывает заметное влияние на смещение только тех равновесных реакций, в которых участвуют газообразные вещества, и при этом изменение числа молей газообразных участников реакции (Δn) не равно нулю.
- При увеличении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается образованием меньшего количества молей газообразных веществ, а при понижении давления – в сторону образования большего количества молей газообразных веществ.
- **при $\Delta n = 0$ P не влияет;**
- **при $\Delta n < 0$ $\uparrow P \rightarrow$, $\downarrow P \leftarrow$;**
- **при $\Delta n > 0$ $\uparrow P \leftarrow$, $\downarrow P \rightarrow$**