

Химическая кинетика



- Термодинамика рассматривает только энергетическую возможность протекания процесса и не дает информацию о том, как быстро он протекает:
 - $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$ $\Delta G < 0$
 - реакция при комнатной температуре **не протекает**,
 - при внесении пламени протекает со взрывом!!
- **Химическая кинетика** – это наука, изучающая скорости и механизмы химических реакций.

Скорость химической реакции



- Скорость химической реакции - это количество вещества, которое реагирует за единицу времени, в единице объема реакционной среды.

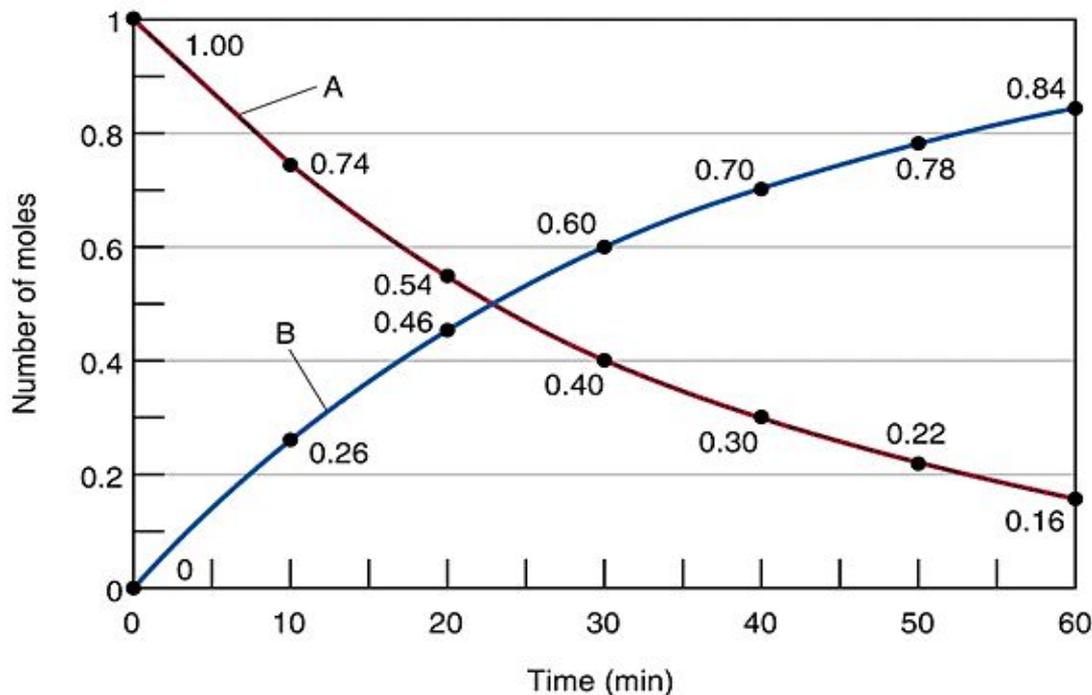
$$v = \frac{C - C_0}{t - t_0} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

По реагирующему веществу

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

По продукту реакции

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



Механизм химической реакции



- **Механизм химической реакции** – это последовательность и количество элементарных актов взаимодействия реагентов (стадий), через которые протекает процесс.
- **Простые реакции** протекают в одну стадию.
- **Сложные реакции** протекают в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции



- Природа реагирующих веществ.
- Размер частиц реагирующих веществ.
- Концентрация реагирующих веществ.
- Температура.
- Присутствие катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации



- Основным постулатом химической кинетики или закон действующих масс: скорость химической реакции прямопропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.



$$v = k C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z \dots$$

- Константа скорости реакции, k (удельная скорость) равна скорости реакции при $C_A = C_B = C_C = 1$ моль/л.

Порядок реакции



$$v = k C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z \dots$$

- Показатели степеней x, y, z, \dots называют **частными порядками реакции** по веществам A, B, C, \dots
- Их сумма $n_o = x + y + z + \dots$ называется **общим порядком реакции** или просто **порядком реакции**.
- Для простых реакций частные порядки реакции совпадают со стехиометрическими коэффициентами: $x = a, y = b, z = c$ и тп.
- Для сложных не совпадают и **определяются экспериментально**.

Молекулярность реакции



- **Молекулярность реакции** – число молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения.
- **Мономолекулярные** реакции: $A \rightarrow B$
- **Бимолекулярные** реакции: $A + B \rightarrow C + D$
- **Тримолекулярные** реакции: $A + B + C \rightarrow D + E + F$
- Участие в элементарном акте более трех молекул одновременно маловероятно.
- В отличие от молекулярности, порядок реакции, может быть нулевым, целочисленным и дробным.

Зависимость скорости реакций от температуры



- **Эмпирическое Правило Вант-Гоффа:**
при повышении температуры на каждые 10 °С константа скорости реакции возрастает в 2 – 4 раза:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$$

- При повышении на n десятков градусов

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n10}}{k_T} \quad \text{или} \quad k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

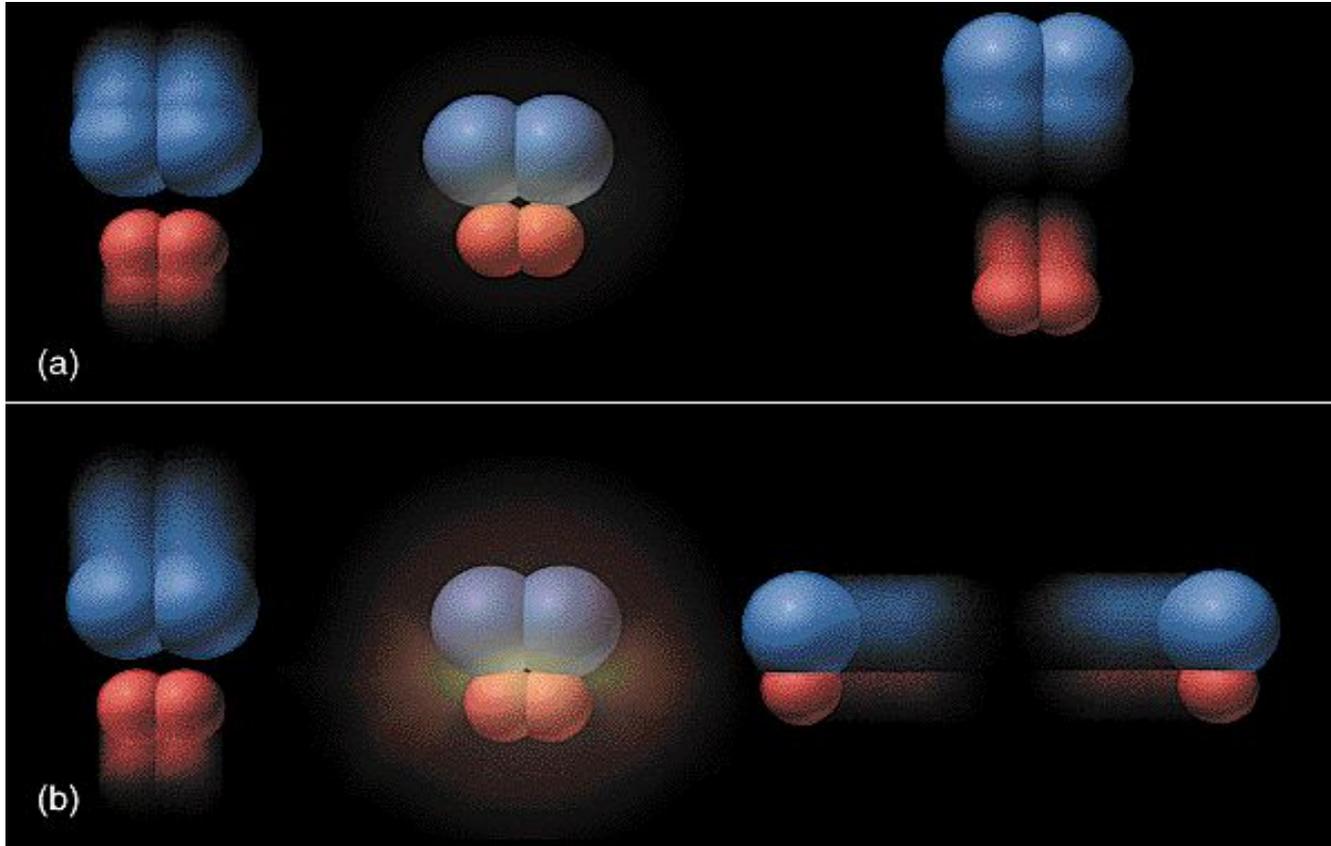
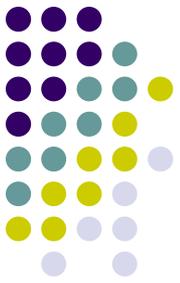
- Величина γ называется температурным коэффициентом Вант-Гоффа.

Теория активных соударений

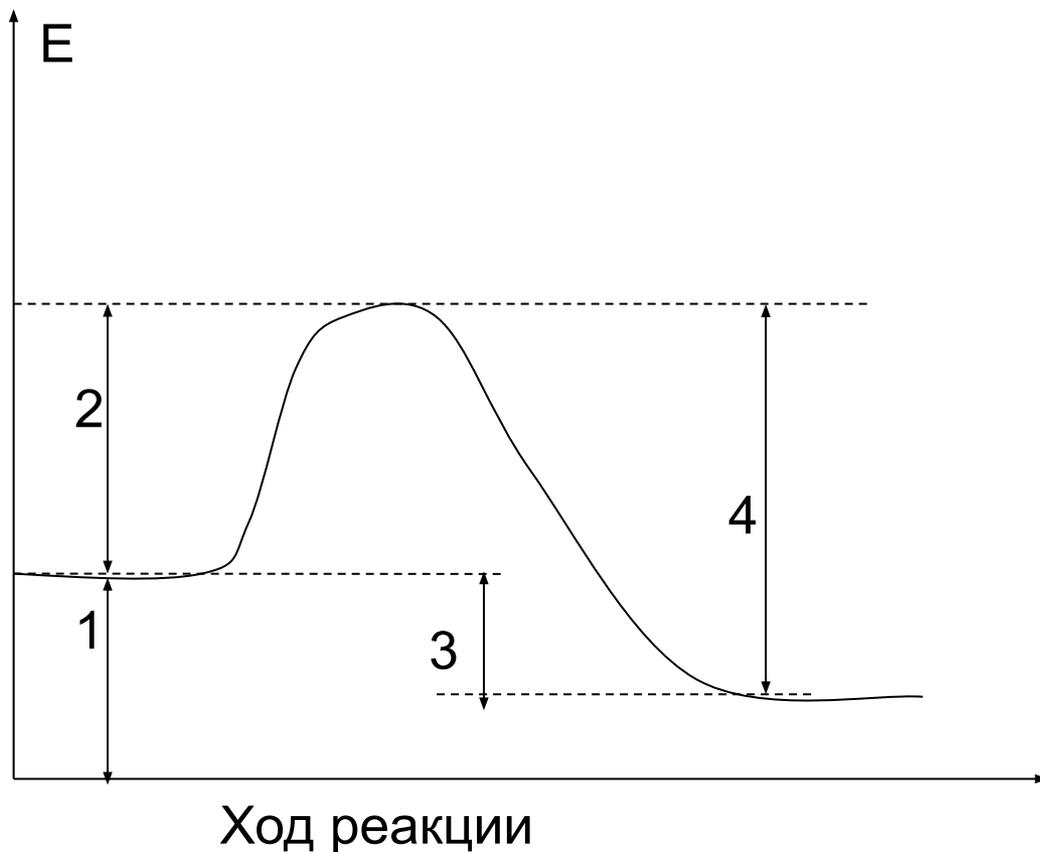


- Влияние температуры на скорость химических реакций объясняется **теорией активных столкновений** (соударений) Аррениуса.
 - Химическая реакция происходит в результате столкновения между частицами реагирующих веществ
 - Для протекания реакции частицы должны обладать избыточной энергией - **энергией активации**.
 - Реакция протекает, если частицы реагирующих веществ ориентированы определенным образом относительно друг друга.

Теория активных соударений



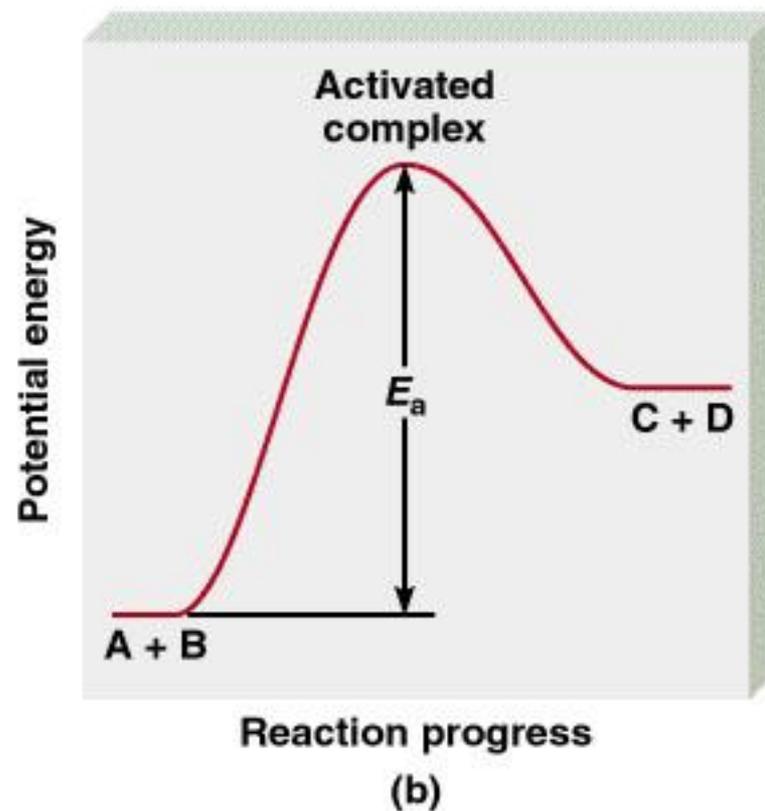
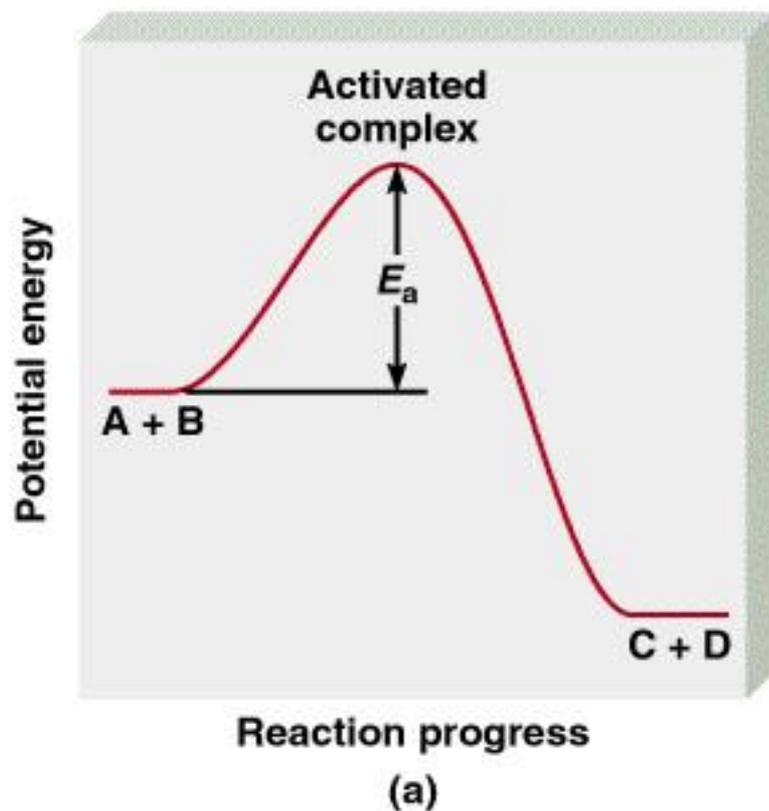
Изменение энергии в ходе реакции



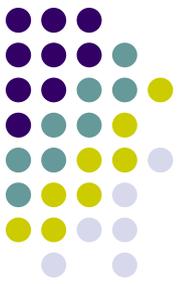
- 1 – энергия исходных веществ, $E_{\text{исх}}$;
- 2 – энергия активации, E_a ;
- 3 – тепловой эффект реакции, ΔH ;
- 4 – энергия активации обратной реакции, $E_{a\text{об}}$.



Potential Energy Profiles for Exothermic and Endothermic Reactions



Уравнение Аррениуса



- Уравнение Аррениуса (1889) дает точную зависимость константы скорости реакции (скорости) от температуры и энергии активации.

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

где

A – константа Аррениуса, показывающая число активных столкновений, с учетом ориентации частиц (стерический фактор). Постоянная A может меняться в достаточно широких пределах от 10^{-6} – 1.

E_a – энергия активации.



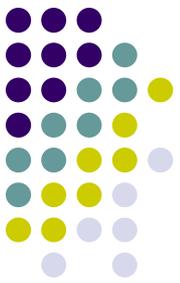
Сложные реакции

- Сложные реакции состоят из двух и более простых реакций (стадий).



- А также циклические, цепные, фотохимические

Кинетика гетерогенных реакций



- **Гомогенные реакции** протекают в одной фазе:
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- **Гетерогенные процессы** протекают с участием нескольких фаз на границе их раздела.
 - окисление металлов кислородом воздуха; процессы разложения веществ на электродах; экстракция, хроматография и др.

$$v = kS(C_0 - C)^x$$

где C_0 – концентрация жидкого или газообразного вещества у поверхности раздела; C – концентрация вещества в объеме; S – площадь поверхности раздела; x – порядок реакции по жидкому или газообразному веществу.

Катализ



- **Катализом** называют явление изменения скорости реакции в присутствии веществ – *катализаторов*.
- **Катализатор** - это вещество, которое взаимодействуя с молекулами реагирующих веществ, изменяет скорость химической реакции и выделяется на последующих стадиях в химически неизменном виде.
- Различают **гомогенный и гетерогенный** катализ.
 - При гомогенном катализе катализатор и реагенты образуют одну фазу.
 - При гетерогенном катализе катализатор находится в другой, чаще всего твердой фазе.

Гомогенный катализ

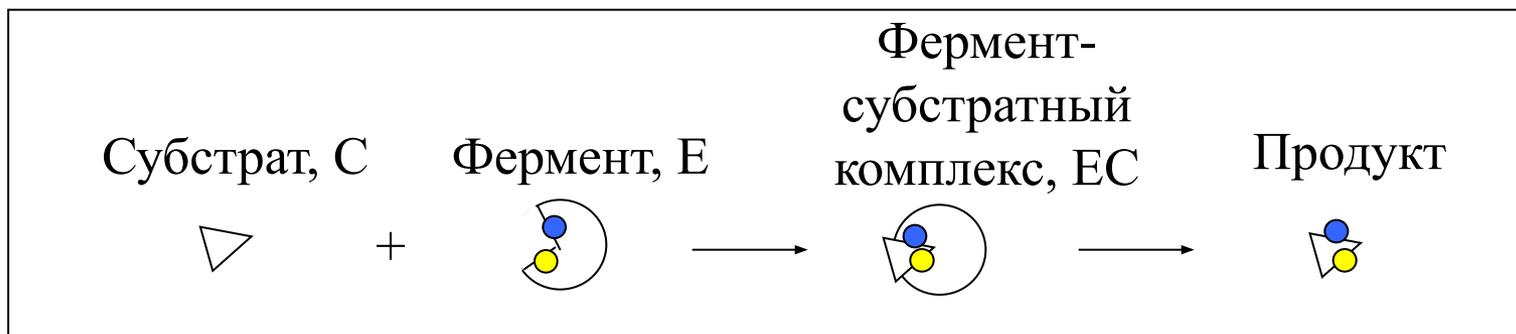


- Механизм гомогенного катализа объясняется *теорией промежуточных соединений*.
- Согласно этой теории катализатор образует с одним из реагентов **нестойкое промежуточное соединение**, которое затем взаимодействует с другим реагентом, после чего катализатор высвобождается в неизменном виде.
- Без катализатора реакция протекает в одну стадию.
 $A + V \leftrightarrow AV$, с E_a^1 (энергия активации)
- В присутствии катализатора (K) – в две стадии, при которых **снижается энергия активации**:
 1. $A + K \leftrightarrow AK$, с E_a^2
 2. $AK + V \rightarrow AV + K$, с E_a^3
- $E_a^1 > E_a^2 + E_a^3$

Ферментативный катализ



- Ферментативный катализ является одним из видов гомогенного катализа
- Ферментами называют белки, входящие в состав клеток и тканей, катализирующие биохимические реакции.
- В молекуле фермента в катализе принимают участие определенные участки молекулы, которые называются *активными центрами*.
- Механизм ферментативного катализа заключается в том, что фермент (Е) и субстрат (С) реагируют с образованием фермент-субстратного комплекса (ЕС), имеющего более высокую реакционную способность.

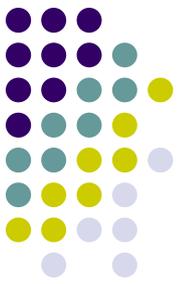


Гетерогенный катализ



- Процесс гетерогенного катализа состоит из пяти стадий:
 1. диффузия исходных веществ к поверхности катализатора;
 2. адсорбция исходных веществ на активных центрах катализатора за счет химических или физических сил;
 3. взаимодействие адсорбированных веществ с образованием продуктов реакции;
 4. десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
 5. диффузия продуктов в глубь фазы.

Состояние химического равновесия



- Большинство химических реакций обратимо, что означает возможность протекания обратной реакции.
- Химическое равновесие – это состояние, когда скорость прямой и обратной реакции равны:



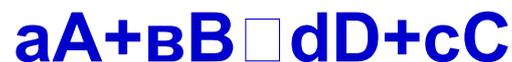
- Термодинамическими признаками равновесия являются:
 - Энергетическая выгодность (минимальная энергия и максимальная энтропия).
 - Отсутствие изменения параметров и функций состояния системы: $\Delta C=0$; $\Delta H=0$; $\Delta S=0$; $\Delta G=0$

Константа химического равновесия



- Закон действующих масс (К. Гульдберг и П. Вааге 1867 г): для обратимого процесса отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагирующих веществ, есть величина постоянная. Она называется **константой химического равновесия**.
- Для процессов, протекающих в газовой фазе константа равновесия (K_p) записывается с использованием парциальных давлений:
- Для реакций в растворах (K_c) – с использованием равновесных концентраций:

$$K_c = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}$$



$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Гомогенные и гетерогенные равновесия



- Гомогенные реакции в газовой фазе: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

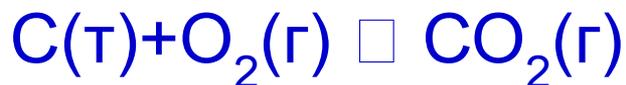
$$K_p = \frac{p(NH_3)^2}{p(N_2) \cdot p(H_2)^3}$$

- Гомогенные реакции в растворах:



$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [C_2H_5OH]}$$

- Гетерогенные реакции (т-г):

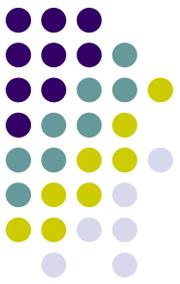


$$K_p = \frac{p(CO_2)}{p(O_2)}$$

- Гетерогенные реакции (т-ж): $AgCl(т) \rightleftharpoons Ag^+(ж) + Cl^-(ж)$

$$IP = K_c \cdot c(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Смещение химического равновесия

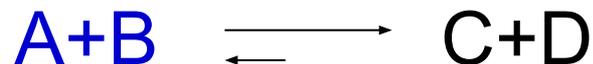


- Влияние различных факторов на состояние химического равновесия определяется **принципом Ле Шателье**:
- Если на систему находящуюся в состоянии равновесия оказано внешнее воздействие (путем изменения температуры, давления или концентрации), то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие.

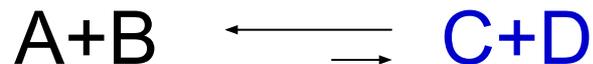
Влияние концентрации



- Увеличение концентрации реагирующих веществ вызывает смещение химического равновесия в сторону образования продуктов реакции.



- Увеличение концентрации продуктов реакции смещает химическое равновесие в сторону образования исходных веществ.



- **Значение константы равновесия при изменении концентрации остается постоянным!**

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Влияние температуры



- Повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$).
- Понижение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).
- Изменение температуры изменяет константу равновесия и равновесный состав веществ в смеси.

Влияние давления



- Давление оказывает влияние только на реакции с участием газов (так меняет концентрации газообразных веществ).
- Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молей газообразных веществ, то есть в сторону уменьшения объема (1).
- Понижение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ, то есть в сторону увеличения объема (2).
- При равном числе молей реагирующих веществ и продуктов реакции (газов), изменение давление не оказывает влияния на химическое равновесие (3).

