

Кинетика химических реакций и химическое равновесие

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. Скорость химической реакции
2. Закон действующих масс
3. Энергия активации
4. Влияние катализатора
5. Химическое равновесие. Константа химического равновесия.
6. Принцип Ле-Шателье.



Скорость химической реакции

Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые протекают за доли секунды, с взрывом, т.е. мгновенно, другие – медленно (десятилетия, столетия, например, образование пород, минералов).

Знание скорости и механизма протекания реакций очень важно в науке и производстве. Скорость и механизм химических превращений изучает особый раздел химии – химическая кинетика (наука о скорости химических реакций). Выяснение кинетики реакции позволяет осуществить математическое моделирование реакций, происходящих в химических аппаратах, и с помощью ЭВМ решать задачи оптимизации и автоматизации химико-технологических процессов.



Скорость химической реакции

Следует различать *гомогенные* и *гетерогенные* реакции. Гомогенные реакции протекают в однородной среде (например, в газообразной фазе или жидком растворе); гетерогенные протекают в неоднородной среде, - между веществами, которые находятся в разных фазах (твёрдой и жидкой, газообразной и жидкой и т.д.). Таким образом, гомогенные реакции происходят равномерно во всем объеме; гетерогенные – на границе раздела фаз. В связи с этим скорости гомогенной реакции и скорости гетерогенных реакций определяются различно.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единицу объема системы.

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице поверхности фаз. Скорость реакции обычно характеризуют изменением концентрации какого-либо из исходных или конечных продуктов реакции в единицу времени. Единицы измерения скорости реакции – (моль/л · сек.) или (моль/см³ · сек.).

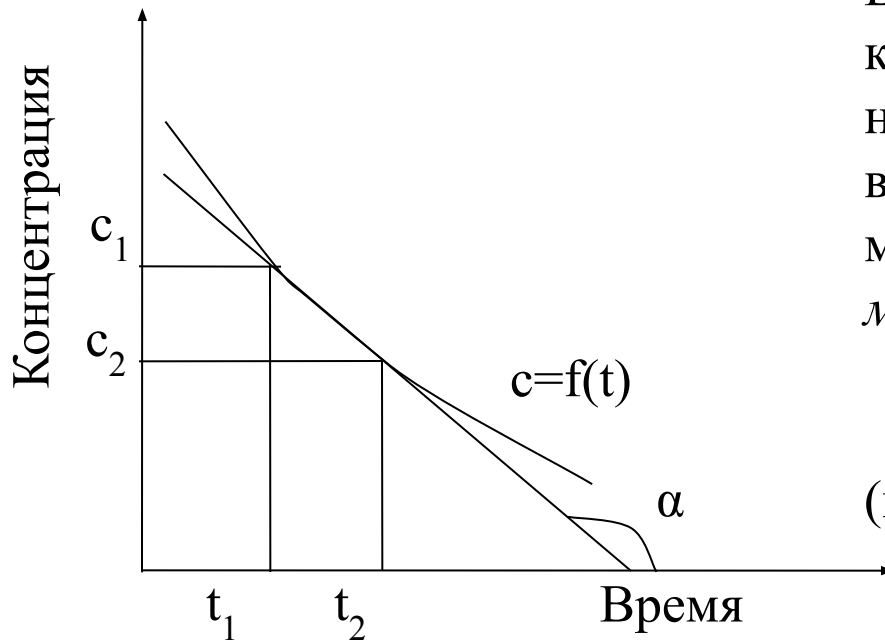


Скорость химической реакции

Для реакции $A + B = C$, можно судить о скорости реакции по изменению концентрации $[c]$ одного из веществ (по скорости расходования и по скорости образования). Тогда:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

(-, т.к. с исходного вещества убывает $c_2 < c_1$).



В ходе химических процессов концентрации веществ меняются непрерывно, поэтому важно знать величину скорости реакции в данный момент времени (т.е. *истинную* или *мгновенную* скорость реакции).

$$V_{ист} = tg \alpha$$

(по tg угла наклона касательной);

$$V_{ист} = \pm \frac{dc}{dt}$$



Закон действующих масс. (ЗДМ)

Гульдберг, Ваале, 1867 г. (Норвегия).

Скорость гомогенных реакций зависит от числа встреч молекул реагирующих веществ в единицу времени в единице объема. Число соударений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ. Так, скорость реакции $A + B = C$:

$$V = k[A][B] - \text{ЗДМ},$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*. Таким образом, *скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Это и есть *закон действующих масс*, (который был открыт опытным путем).



Закон действующих масс. (ЗДМ)

Величина k – (физический смысл) – численно равна скорости реакции, при концентрации реагирующих веществ равной единице. Константа скорости (k) зависит от природы реагирующих веществ и от T^0 , от присутствия катализаторов, но не зависит от концентрации веществ. В общем виде:



(a, b, c – стехиометрические коэффициенты)

$$V = k C_A^a C_B^b$$

Например: $2\text{NO} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = 2\text{NOCl} (\text{г})$

$$V = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Cl}_2}$$

В случае гетерогенных реакций в уравнение ЗДМ входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газообразной фазе или растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно постоянная величина и поэтому входит в k скорости.

Например: $\text{C}_{\text{ТВ}} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

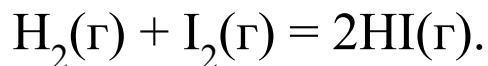
ЗДМ запишется: $V = k' \cdot \text{const} \cdot [\text{O}_2] = k [\text{O}_2]$, где $k = k' \cdot \text{const}$



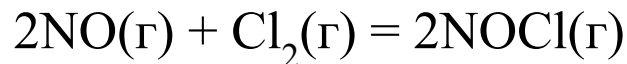
Закон действующих масс. (ЗДМ)

В химической кинетике важными понятиями являются **молекулярность реакции** (применимо только к простым реакциям) и **порядок реакции**. В элементарном акте реакции могут принимать участие одна, две или три молекулы. По этому признаку различают **одномолекулярные** (моно-), **двухмолекулярные** (би-), **трехмолекулярные** (три-) реакции.

Примером бимолекулярной реакции является:

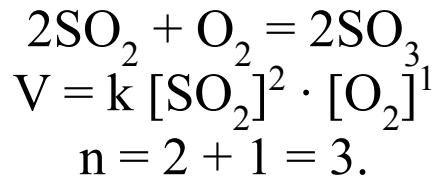


Тримолекулярной:



Вероятность одновременного соударения большого числа частиц очень мала, поэтому трехмолекулярные реакции очень редки, а четырехмолекулярные — неизвестны.

Порядок реакции — это сумма показателей степени при концентрациях реагирующих веществ, входящих в кинетическое уравнение.



Порядок реакции равен 3; молекулярность тоже = 3 (это основные понятия химической кинетики). Порядок может быть = 0 если $V = \text{const}$ и не зависит от концентрации реагирующих веществ.



Влияние температуры на скорость химических реакций очень существенно, и описывается эмпирическим правилом Вант-Гоффа. При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается примерно в 2-4 раза.

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4$$

(γ - температурный коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа). Или

$$V(t_2) = V(t_1) \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Более строго влияние температуры описывает уравнение Аррениуса:

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

k – постоянная скорости реакции;

A – предэкспоненциальный множитель;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура ($^{\circ}\text{K}$);

E_a – энергия активации.

Так как, температура входит в показатель степени, скорость химической реакции очень чувствительна к изменению температуры. С ростом температуры число активных молекул возрастает, скорость химической реакции увеличивается.



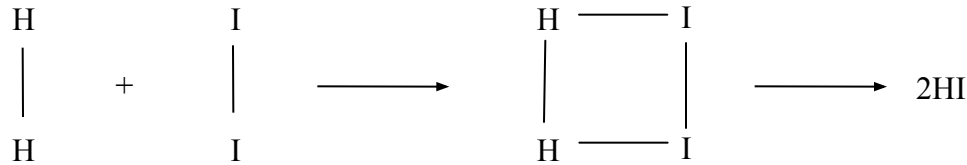
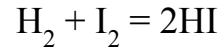
Энергия активации

Для того, чтобы совершить элементарный акт химического взаимодействия, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако, не каждое столкновение частиц приводит к их химическому взаимодействию. Это происходит в том случае, когда частицы приближаются на расстояние, при котором становится возможным перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей. Следовательно, сталкивающиеся частицы должны обладать энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания (энергетического барьера), возникающих между их электронными оболочками. Такие, реакционно-способные частицы называют *активными*, а энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера, называется *энергией активации* реакции. Группировку частиц, находящихся в процессе взаимодействия (т.е. перераспределения связей), называют *активированным комплексом*. Реакции, требующие для своего протекания значительной энергии активации, начинаются с разрыва или ослабления связей в молекулах исходных веществ. При этом вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние и есть *активированный комплекс*. Именно для его образования необходима энергия активации. Он существует очень короткое время, неустойчивый активированный комплекс распадается с образованием продуктов реакции, при этом энергия выделяется.

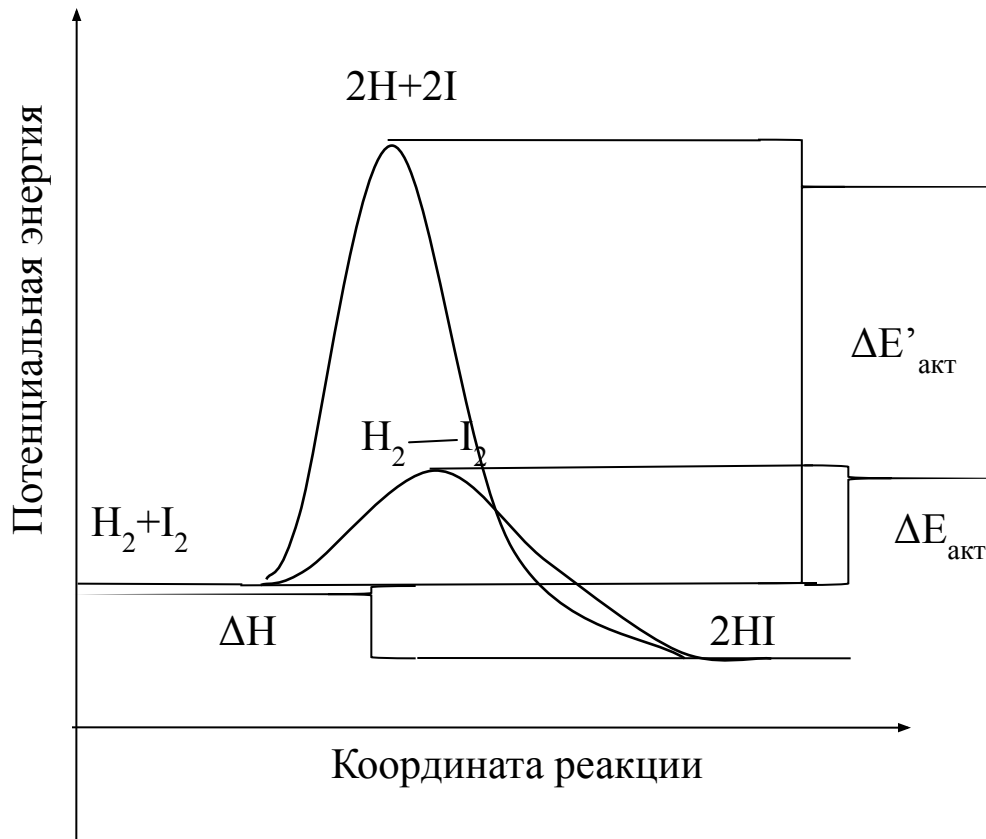


Энергия активации

Примером может служить схема реакции синтеза:



Активный комплекс



Разность первоначального и конечного уровней энергии системы составляет *тепловой эффект реакции ΔH* . Таким образом, энергия активации — это энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние активированного комплекса.



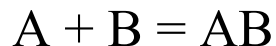
Влияние катализатора

В химической практике часто используют метод ускорения химических реакций – *катализ*. Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называют катализом. Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость называются катализаторами. В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. Рассмотрим в качестве примера реакцию: $A + B = AB$.

Скорость реакции мала, так как, энергия активации велика. Допустим, в присутствии вещества, К (катализатор), который легко вступает во взаимодействие с А, образуется соединение АК:



Суммируя два последних уравнения, получаем:

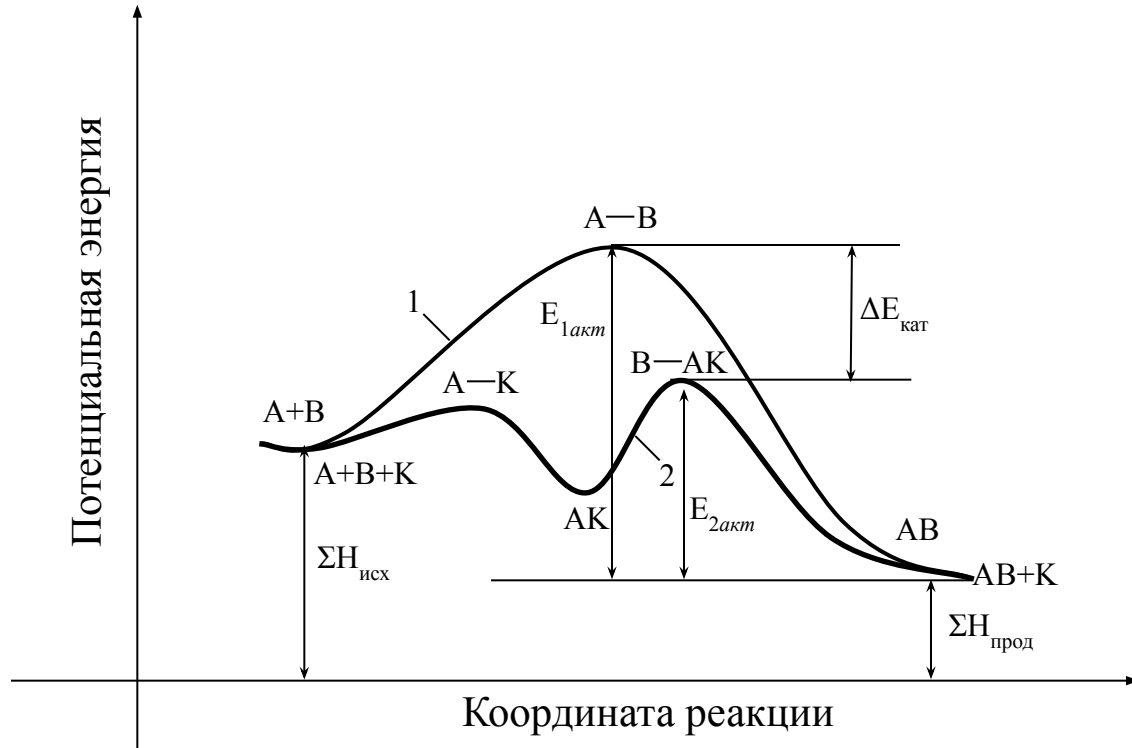


Т.е. в результате реакции катализатор остался без изменения.



Влияние катализатора

Увеличение скорости химической реакции связано с меньшей энергией активации нового пути реакции.



$E_{1акт}$ — энергия активации без катализатора,
 $E_{2акт}$ — энергия активации с катализатором.

В присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на $\Delta E_{акт}$. Скорость реакции значительно увеличивается.



Влияние катализатора

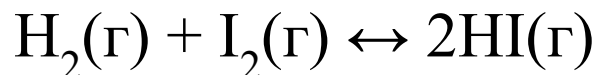
Каталитические реакции очень разнообразны. В зависимости от агрегатного состояния катализатора различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. В случае гомогенного катализа, катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор), в случае гетерогенного катализа, катализатор находится в другой фазе, например, твердой, т.е. имеется поверхность раздела фаз. Пример гомогенного катализа: реакция окисления CO в присутствии паров H_2O , а так же действие разнообразных ферментов в биологических процессах. Гетерогенный катализ имеет широкое применение в промышленности (при гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора – синтез NH_3 (катализатор – Fe), производство H_2SO_4 , HNO_3).

Ингибиторы – замедляют реакцию (антиокислители, ингибиторы коррозии) используются специальные покрытия, вводят в сплав, защитные способы



Химическое равновесие. Константа химического равновесия.

Большинство химических реакций *обратимы*, т.е. протекают одновременно в противоположных направлениях, *необратимые* реакции протекают до конца. В тех случаях, когда прямая и обратная реакции идут с одинаковой скоростью, наступает *химическое равновесие*. Например, в обратимой гомогенной реакции:



(стрелки в двух направлениях означают обратимость).

Соотношение скоростей прямой и обратной реакций согласно ЗДМ зависит от соотношения концентраций реагирующих веществ, а именно:

Скорость прямой реакции:

$$V_1 = k_1 \cdot C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2).$$

Скорость обратной реакции:

$$V_2 = k_2 \cdot C^2(\text{HI})$$

Если H_2 и I_2 – исходные вещества, то в первый момент скорость прямой реакции определяется их начальными концентрациями, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере израсходования H_2 и I_2 и образования HI скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает. Спустя некоторое время обе скорости уравниваются, и в системе устанавливается химическое равновесие, т.е. число образующихся и расходующихся молекул HI в единицу времени становится одинаковым.



Химическое равновесие. Константа химического равновесия.

Так как, при химическом равновесии скорости прямой и обратной реакций равны $V_1 = V_2$ (условие установления равновесия), то:

$$k_1 * C_{H_2} * C_{I_2} = k_2 * C_{HI}^2$$

или:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} * C_{I_2}}$$

Поскольку k_1 и k_2 при данной температуре постоянны, то их отношение будет постоянным. Обозначая его через K , получим:

$$K = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} * C_{I_2}}$$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

- равновесные концентрации.

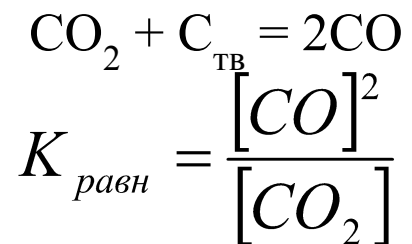
K — называется *константой химического равновесия*, а приведенное уравнение законом действующих масс (Гульдберга - Ваале).

Химическое равновесие называют динамическим равновесием, это означает, что при равновесии протекают и прямая и обратная реакции, но их скорости одинаковы.



Химическое равновесие. Константа химического равновесия.

Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Изменение концентрации любого из них влечет за собой изменение концентраций всех остальных веществ, в итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними вновь отвечает константе равновесия. В случае гетерогенных реакций в выражение K равновесия (как и в ЗДМ) входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газообразной или жидкой фазе, например, для реакции:



Величина $K_{\text{равн}}$ зависит от природы реагирующих веществ и от T^0 . От присутствия катализатора она не зависит, так как, $K_{\text{равн}}$ равна отношению k прямой реакции к k обратной, а так как, катализатор меняет энергию активации и прямой и обратной реакции на одну и ту же величину, то на отношение k скорости реакции не оказывают влияние. Поэтому катализатор не влияет на величину $K_{\text{равн}}$, он может лишь ускорить или замедлить наступление равновесия.



Принцип Ле-Шателье.

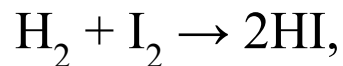
Состояние химического равновесия сохраняется при данных неизменных условиях любое время. При изменении условий состояние равновесия нарушается. Нарушение равновесия может происходить вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, или температуры, давления. Спустя некоторое время система снова приходит в состояние равновесия, но условия – иные.

Смещение равновесия в зависимости от изменения условий в общем виде определяется принципом Ле-Шателье (или принципом подвижного равновесия). *«Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшается».*



Принцип Ле-Шателье.

Рассмотрим влияние концентрации:



$V_1 = V_2$ – состояние равновесия.

Введем в систему дополнительно некоторое количество H_2 . Согласно ЗДМ, скорость протекания реакции при увеличении концентрации H_2 увеличится. В результате этого, в прямом направлении реакция будет протекать быстрее, чем в обратном. Следовательно, C_{I_2} и C_{H_2} будут уменьшаться, $[\text{HI}]$ – увеличится, скорость обратной реакции возрастет. Через некоторое время установится новое равновесие, но при этом $[\text{HI}]$ будет выше, чем она была до введения $[\text{H}_2]$, а $[\text{I}_2]$ – ниже. Процесс изменения концентраций вызванный нарушением равновесия, называется *смещением*, или *сдвигом равновесия*.

При увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации какого-либо из веществ, равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

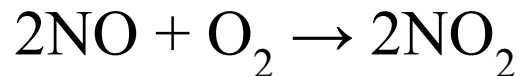


Принцип Ле-Шателье.

Влияние давления (путем уменьшения или увеличения объема):

Когда в системе участвуют газы, равновесие может нарушаться при изменении объема системы.

Например, рассмотрим влияние давления на реакцию:



Уменьшим объем системы, например, в два раза. Равновесие нарушится, следовательно в первый момент парциальное давление и концентрации всех газов возрастут вдвое.

В результате равновесие сместится вправо, количество NO_2 возрастет. При увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул, т.е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молекул газа, то равновесие не нарушается при изменении давления. Например:



Принцип Ле-Шателье.

Влияние температуры:

Равновесие большинства химических реакций сдвигается при изменении температуры. При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при понижении в направлении экзотермической реакции (т.е. если реакция протекает с выделением тепла, то равновесие смещается в сторону реакции, протекающей с поглощением тепла).

Таким образом, в соответствии с принципом Ле-Шателье, при введении в систему одного из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при повышении давления оно смещается так, что давление в системе снижается; при повышении температуры, температура в системе падает. Таким образом, зная условия смещения равновесия, можно выбрать наиболее благоприятные условия проведения химического процесса.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

