



Основы химической кинетики и химическое равновесие



ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Химическая кинетика - раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических процессов, а также зависимость их от различных факторов.

Теоретическое значение кинетики состоит в том, что она позволяет проникнуть в сущность механизма химического взаимодействия.

Прикладное значение кинетики определяется тем, что для практического использования какой-либо реакции необходимо управлять ею, т.е. знать скорость ее протекания в данных условиях и способы изменения этой скорости.



ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Гомогенные реакции – это реакции, протекающие в однородной среде (в одной фазе). Например, в газообразной фазе или жидком растворе. Гомогенные реакции протекают равномерно во всем объеме реакционного пространства.

Гетерогенные реакции – это реакции, протекающие в неоднородной среде, т.е. между веществами, которые находятся в разных фазах (твердой и жидкой, газообразной и жидкой и т.д.). Гетерогенные реакции идут на границе раздела фаз.



СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Под скоростью гомогенной химической реакции (v) понимают изменение количества вещества (Δn) за единицу времени (τ) в единице объема системы (V)

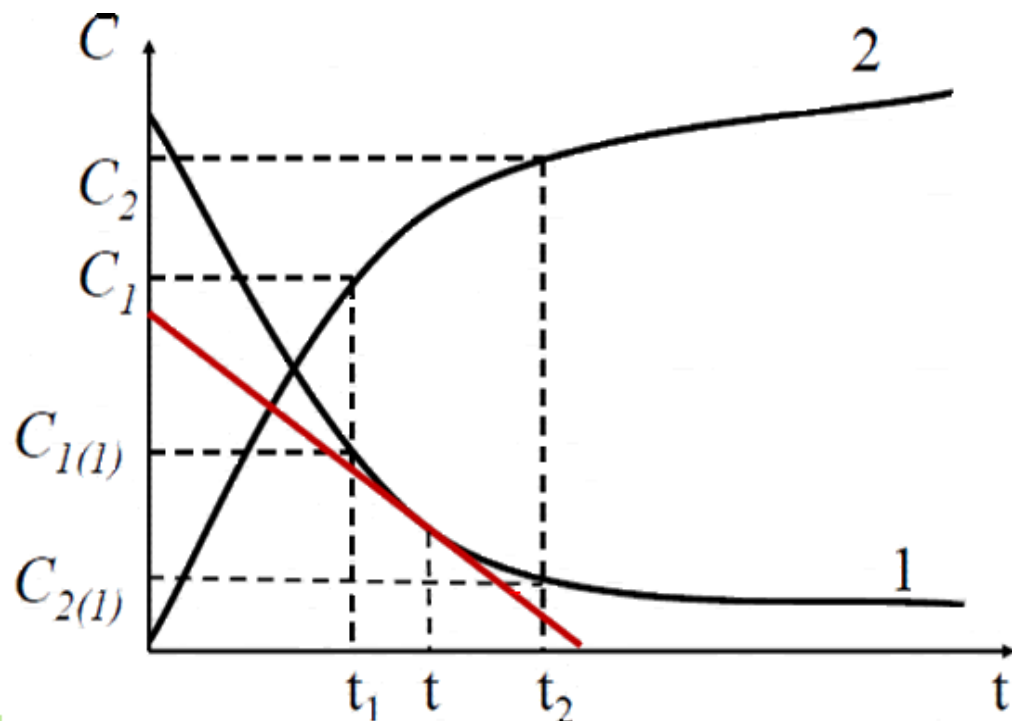
$$v_{\text{гомоген}} = \frac{\Delta n}{\tau \cdot V}$$

Под скоростью гетерогенной химической реакции (v) понимают изменение количества вещества (Δn) за единицу времени (τ) на единице поверхности раздела фаз (S)

$$v_{\text{гетероген}} = \frac{\Delta n}{\tau \cdot S}$$

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$



Изменение концентрации
исходного вещества (1) и
продукта реакции (2) во
времени

Средняя скорость реакции –
конечное изменение
концентрации $C_2 - C_1$,
относящееся к промежутку
времени $t_2 - t_1$

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

Истинная (мгновенная)
скорость реакции определяется
тангенсом угла наклона
касательной в точке,
соответствующей
моменту времени

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$



ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

- природа реагирующих веществ
- концентрация реагирующих веществ
- физическое состояние веществ
- температура
- катализатор



ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Открыт в 1867 г. норвежскими учеными математиком Като Максимилианом Гульдбергом и химиком Петером Вааге.

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Для гомогенной реакции: $3\text{H}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$

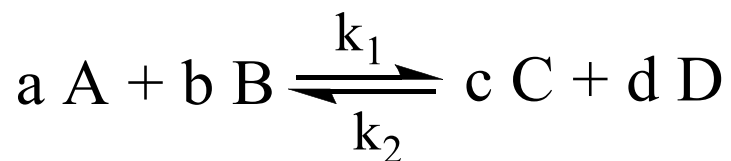
$$v = k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$$

Для гетерогенной реакции: $\text{C}(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$

$$v = k \cdot [\text{O}_2]$$



Математическое выражение, связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется **кинетическим уравнением**



$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad v_{\text{обр}} = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$



k — коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости реакции**

физический смысл

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равной единице

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализаторов, но не зависит от концентрации веществ



ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Теория активных столкновений позволяет вывести математическое соотношение между скоростью реакции, частотой столкновений и вероятностью того, что энергия молекул превосходит величину E_A .

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

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

k – постоянная скорости реакции;

z – число столкновений;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

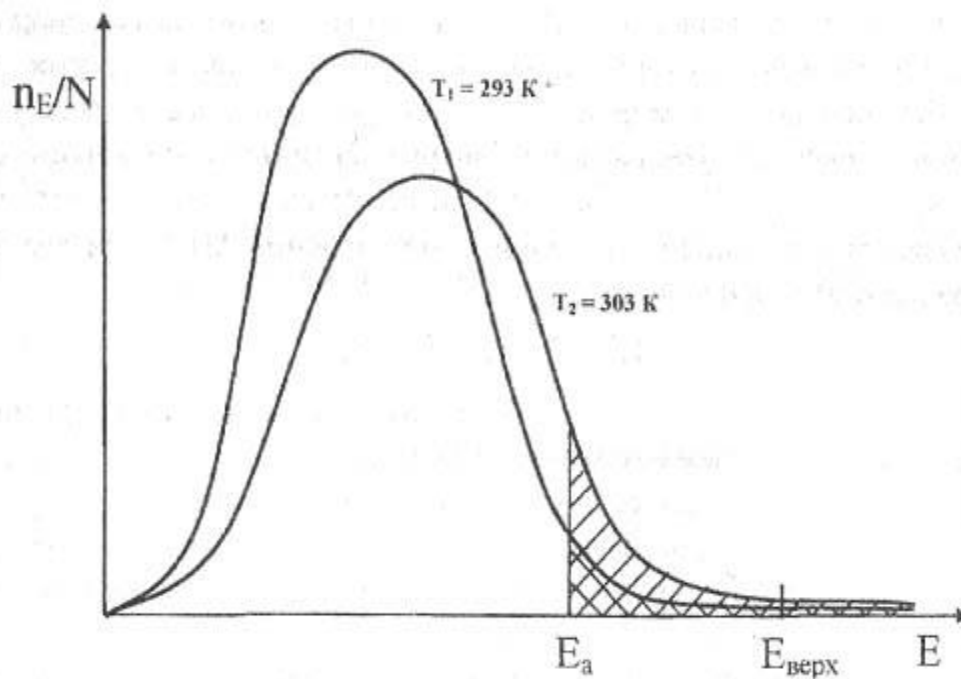
E_a – энергия активации.



Сванте Август
Аррениус



ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ



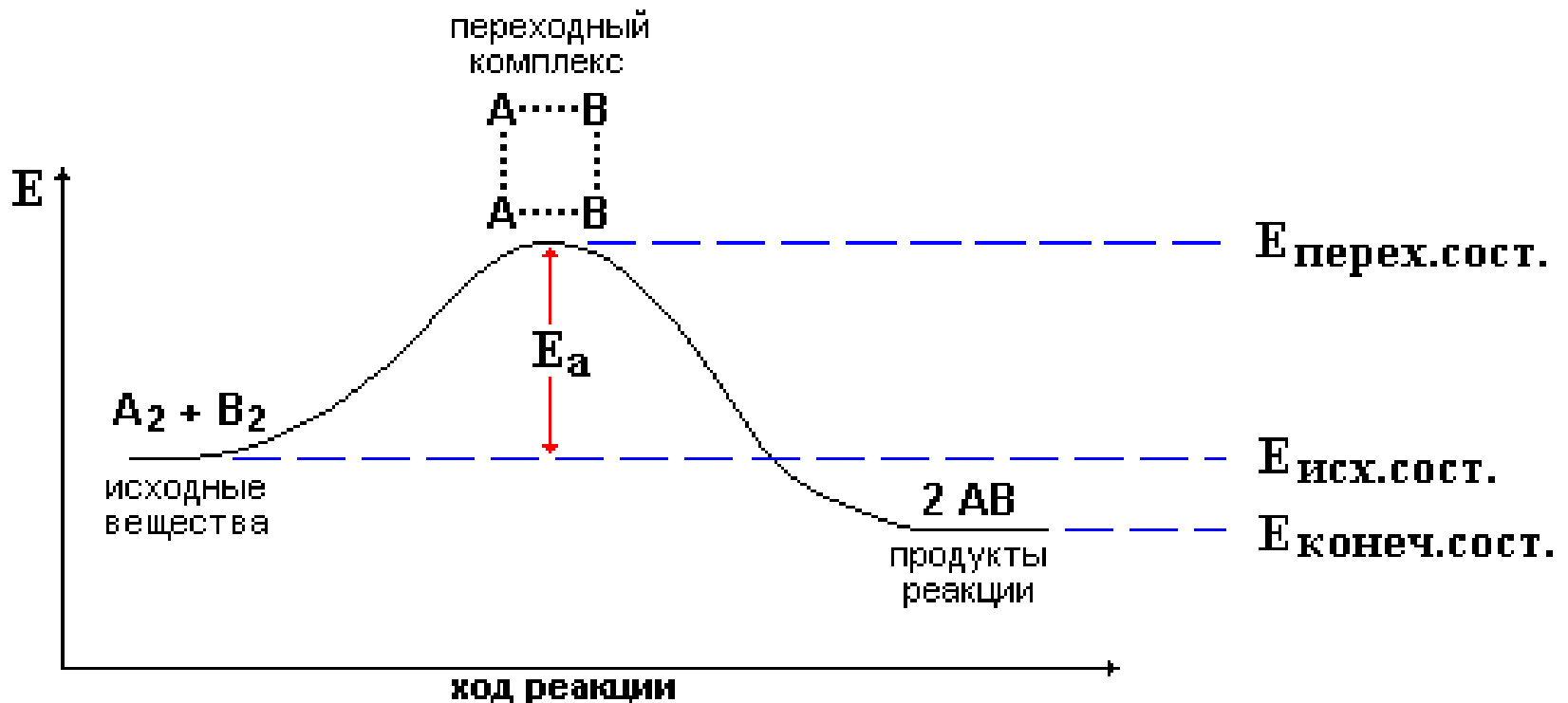
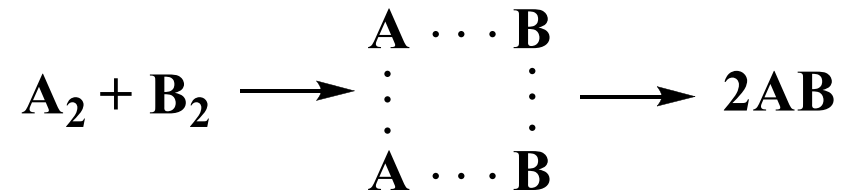
Распределение молекул по
кинетической энергии

Энергия активации – минимальная энергия, которая необходима для химического взаимодействия.

Энергию активации можно рассматривать как некоторый энергетический барьер, который должны преодолеть сталкивающиеся молекулы.

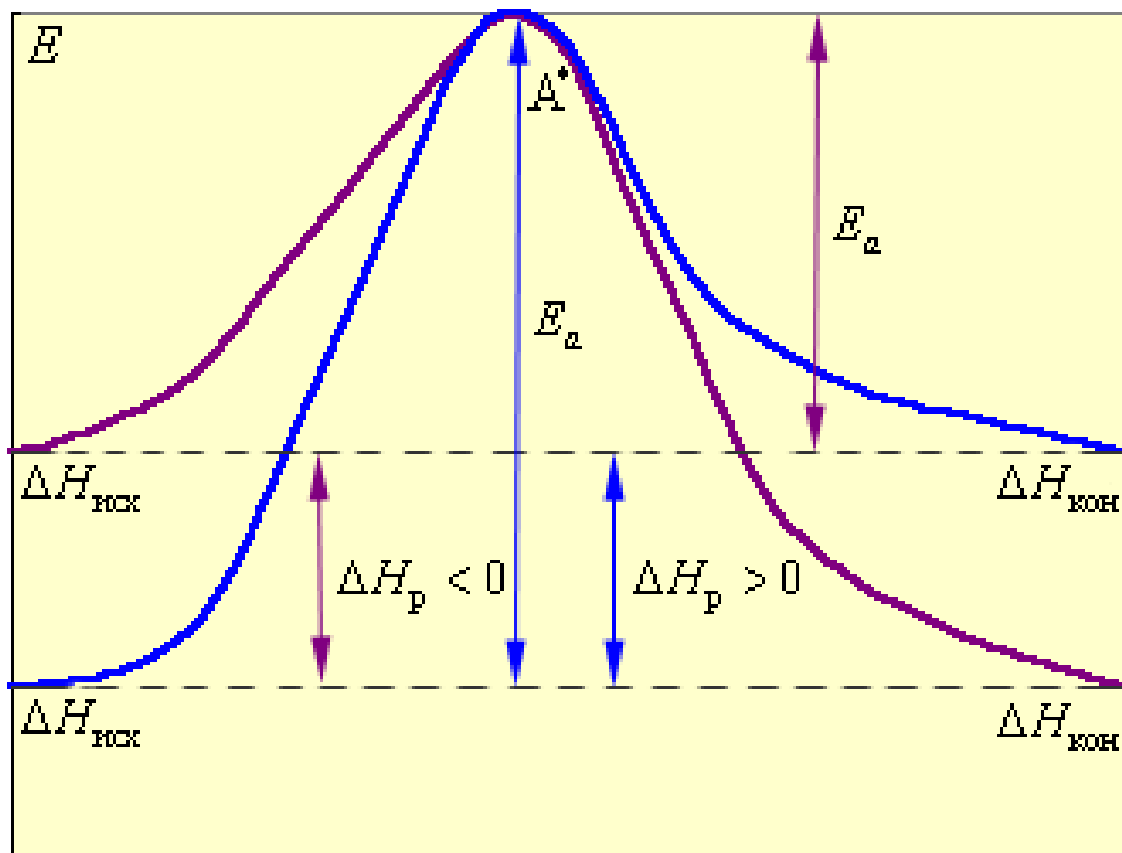


ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ





ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ РЕАКЦИЙ



Координата реакции

— Экзотермическая
— Эндотермическая

E_a — энергия активации

$\Delta H_{\text{исх.}}$ — стандартная энтальпия исходных веществ

$\Delta H_{\text{кон.}}$ — стандартная энтальпия продуктов реакции

ΔH_p — тепловой эффект реакции



ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА



Якоб Хендрик
Вант-Гофф

При повышении температуры на каждые 10^0 скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}} = V_1 \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

V_1 - скорость реакции при температуре t_1^0 ;

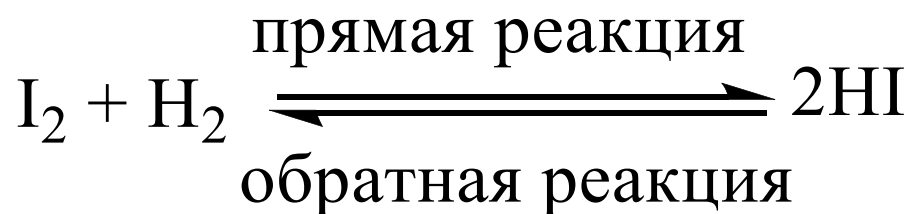
V_2 - скорость реакции при температуре t_2^0 ;

γ - температурный коэффициент, принимает значения от 2 до 4

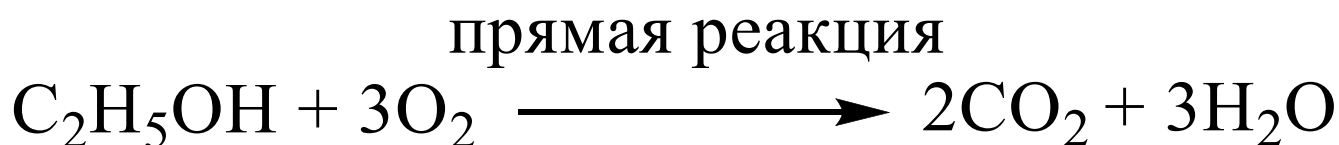


ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Обратимые реакции - это реакции, которые при одних и тех же условиях протекают в прямом и обратном направлении.



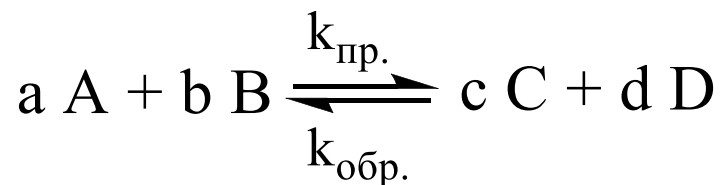
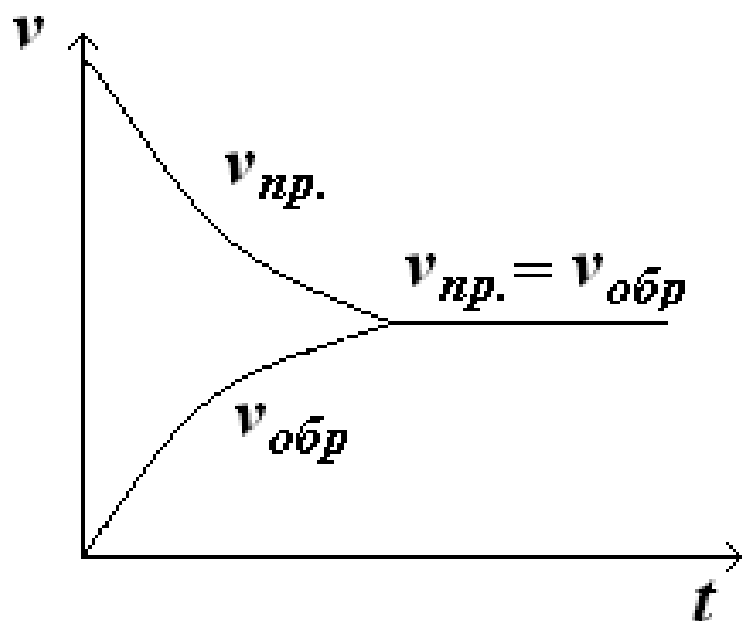
Необратимыми реакциями называются реакции, которые протекают только в одном направлении, т.е. продукты этих реакций не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ.





ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Состояние обратимой реакции, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется химическим равновесием.



$$v_{пр} = k_{пр} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_{обр} = k_{обр} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

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



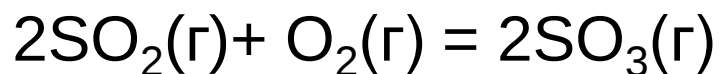
КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

$$K_p = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$$

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

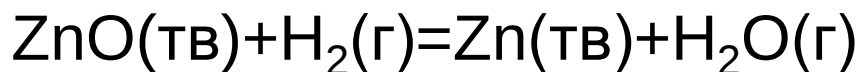
Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов — называется **константой химического равновесия**.

Для гомогенных реакций:



$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Для гетерогенных реакций:



$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}$$



ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Химическое равновесие является подвижным. При изменении внешних условий скорости прямой и обратной реакций могут стать неодинаковыми, что обуславливает смещение (сдвиг) равновесия.



Анри Луи
Ле Шателье

В 1884 г. французский химик Анри Луи Ле Шателье сформулировал принцип:

Если на равновесную систему оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая противодействует этому воздействию.



ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

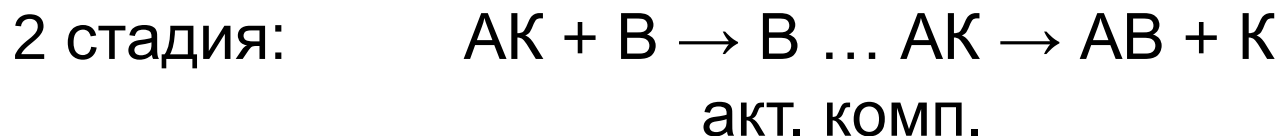
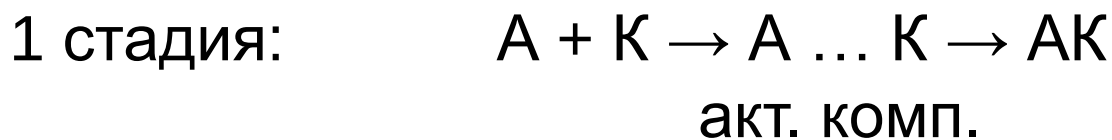
- 1. Концентрация.** При увеличении (уменьшении) концентрации реагирующих веществ и при уменьшении (увеличении) концентрации продуктов реакции химическое равновесие смещается вправо (влево).
- 2. Давление.** При увеличении (уменьшении) давления равновесие смещается в сторону уменьшения (увеличения) числа молекул (молей) газообразных веществ.
- 3. Температура.** Повышение (понижение) температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону эндотермической (экзотермической) реакции.



КАТАЛИЗАТОР

Вещества, ускоряющие химическую реакцию, или вызывающие ее, если она не протекает, называются **катализаторами**. Катализатор не расходуется в результате протекания реакции, но влияет на ее скорость. Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называют **катализом**.

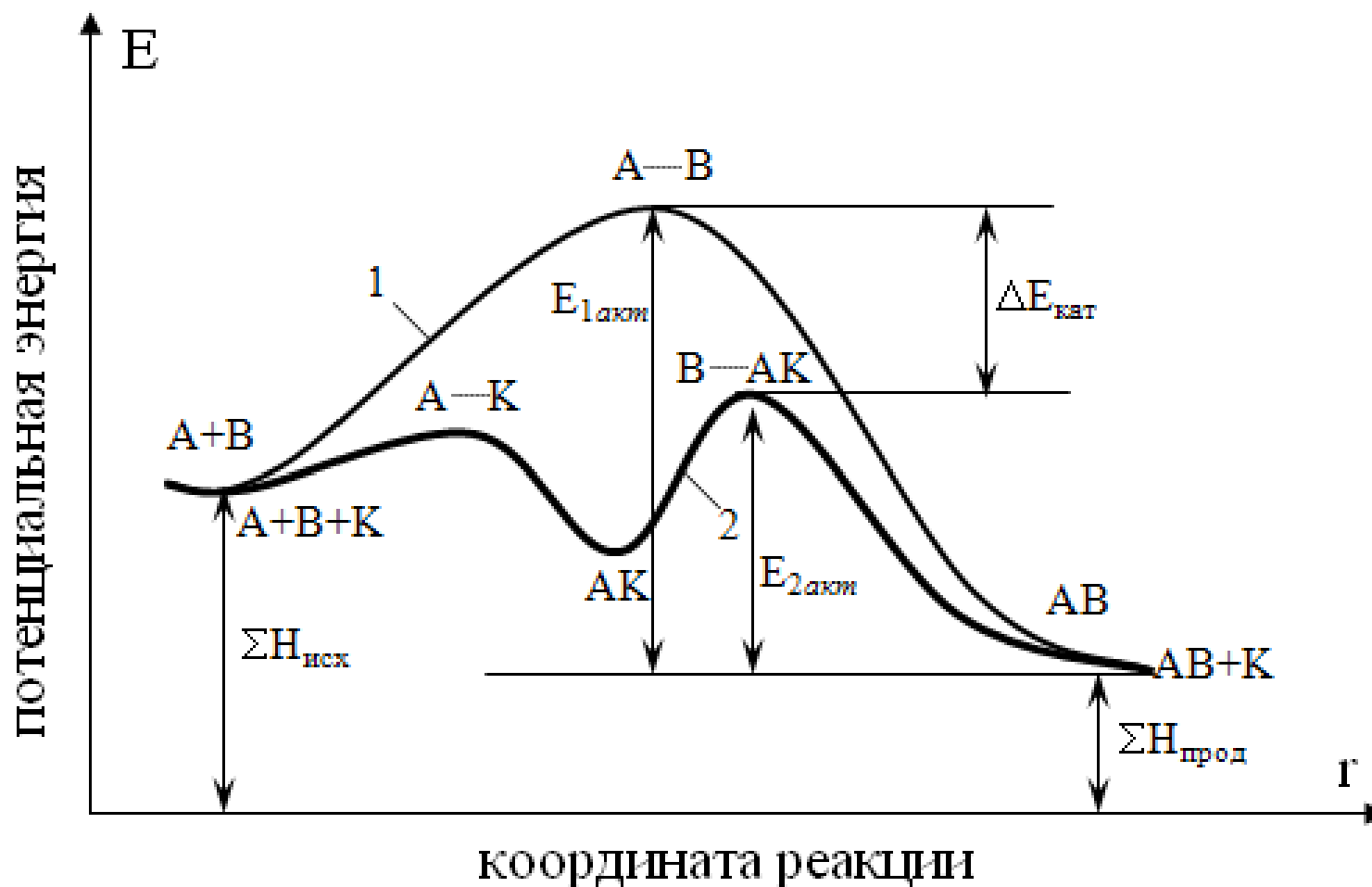
Механизм действия катализатора:



Катализатор изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации



ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



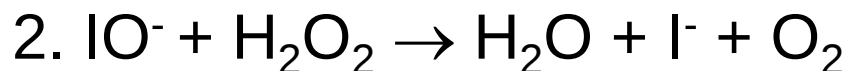
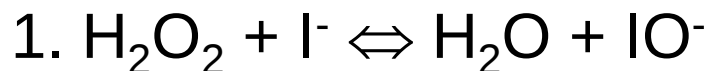
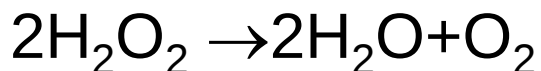


ТИПЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

При **гомогенном** катализе - катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе

I^-

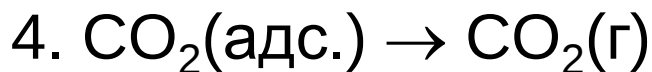
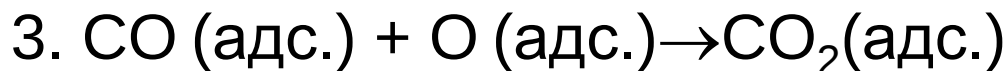
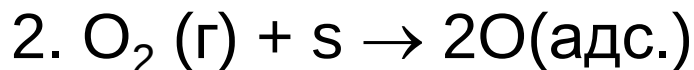
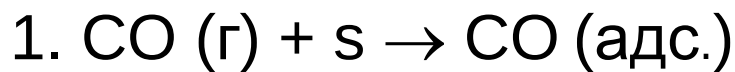
схема реакции:



При **гетерогенном** катализе – катализатор и реагенты находятся в разных фазах

Pt

схема реакции:



При ферментативном катализе – катализатором являются сложные белковые молекулы (энзимы)



ЛИТЕРАТУРА

Н.Л. Глинка, Общая химия, М.: Химия, 2002

Н.В.Коровин Общая химия, М.: Высшая школа, 1998

М.И.Гельфман, В.П.Юстратов Химия, СПб.: Лань, 2000

www.chemistry.ru

www.chem.msu.su/rus