

Кинетика химических реакций и химическое равновесие



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

– раздел химии, изучающий механизмы химических реакций и скорости их протеканий.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

состоит из двух разделов:

1) *Формальная кинетика*, дает описание скорости реакции без учета механизма самой реакции;

2) *Молекулярная кинетика* – учение о механизме химического взаимодействия

Основные понятия химической кинетики

Гомогенные реакции – это
реакции, протекающие в
пределах одной фазы и
характеризующиеся
отсутствием поверхности
раздела между реагентами.

Гетерогенные реакции – это реакции, протекающие на границе раздела фаз.

Реакция, протекающая в одну стадию, называется **элементарным актом**.

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

*Скоростью
реакции*

количество

**вступающего в
образующегося**

**за единицу
единице**

поверхности.

гетерогенной

называется

вещества

**реакцию или
при реакции**

времени на

площади

Скорость реакции обычно характеризуют изменением концентрации какого-либо из исходных веществ или конечных продуктов реакции в единицу времени.

$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

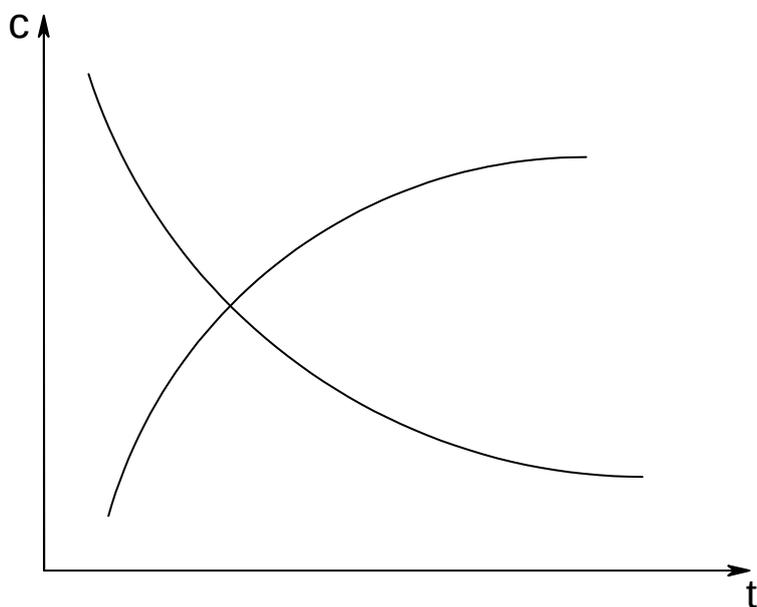
Единица измерения скорости
- моль/(л · с)

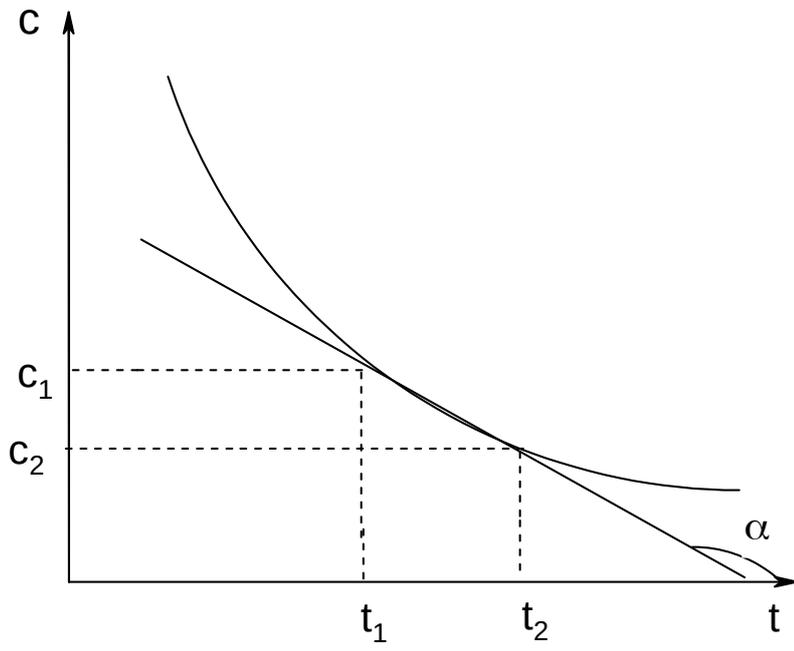
Истинная (или мгновенная)
скорость характеризует

СКОРОСТЬ В ДАННЫЙ МОМЕНТ ВРЕМЕНИ

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dc}{dt}$$

Кинетические кривые скорости реакции





$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dc}{dt}$$

Факторы, влияющие на скорость химических реакций:

- Концентрация
- Температура
- Природа реагирующих веществ
- Присутствие катализатора

Зависимость скорости реакции от концентрации



Закон действующих масс (ЗДМ)

Гульдберг, Вааге, 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. Для реакции: $A + B = C$

$$v = k[A][B]$$

$$V = k[A][B]$$

k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*.

Закон действующих масс (ЗДМ):

«Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ».

ЗДМ применим только к элементарным реакциям.

Физический смысл k :

k 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.



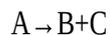
$$V = kC_A^a C_B^b$$

Например: $2NO (г) + Cl_2 (г) = 2NOCl (г)$

$$V = kC_{NO}^2 C_{Cl_2}$$

Молекулярность – число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия

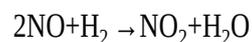
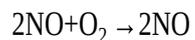
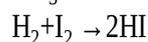
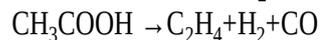
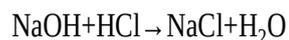
Мономолекулярные: $A \rightarrow B$



Бимолекулярные: $A + B \rightarrow P$



Тримолекулярные: $3A \rightarrow P$



Порядок – сумма показателей степеней при концентрациях в З.Д.М.

Различают

- Формальный порядок реакции
- Кинетический порядок

Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ говорят об

Общем порядке $n = a + b$

Частном порядке $n_A = a \quad n_B = b$

Различают

Реакции **0-го** порядка

Реакции **1-го** порядка

Реакции **2-го** порядка

Реакции **3-го** порядка

В общем случае порядок = молекулярности только для простых одностадийных процессов

**Период полупревращения определяет
момент уменьшения начальной
концентрации вдвое ($t_{1/2}$)**

Реакции нулевого порядка:

скорость реакции не зависит от концентрации исходных веществ.



Кинетическое уравнение:

$c = c_0 - k_0 \cdot t$ - линейная зависимость концентрации от времени

$$k_0 = - \operatorname{tg} \alpha$$

$$k_0 = 1/t \cdot (c_0 - c)$$

Период полупревращения пропорционален начальному количеству вещества:

$$t_{1/2} = c_0/2k_0$$

Реакции первого порядка:



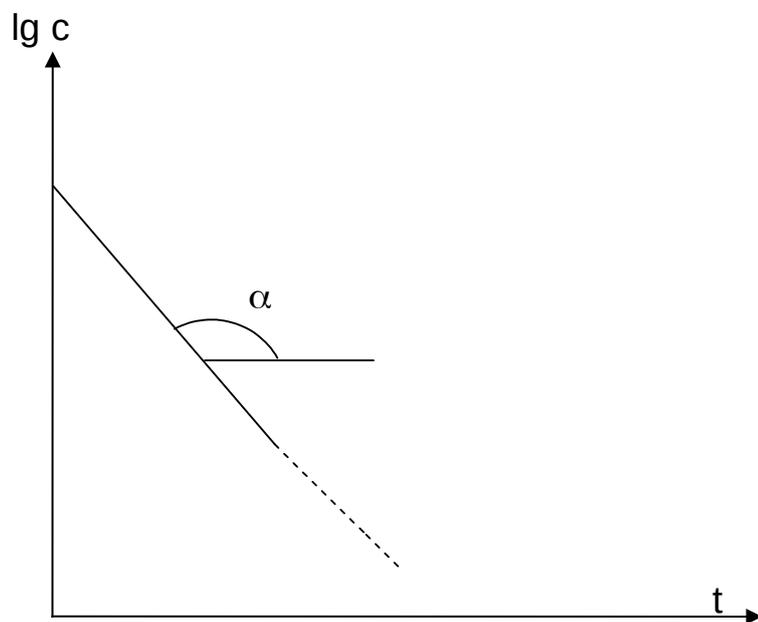
Для таких реакций скорость пропорциональна концентрации одного реагента.

Кинетическое уравнение

$$\ln c = \ln c_0 - k_t \cdot t$$

$$k_t = 1/t \cdot \ln(c_0/c)$$

период полупревращений $t_{1/2} = \ln 2 / k_t$



$$\operatorname{tg} \alpha = -k / 2,303$$

По механизму реакции подразделяются на простые и сложные

Простые, или элементарные, реакции – это реакции, протекающие в одну стадию.



Сложные реакции – это реакции, протекающие в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.



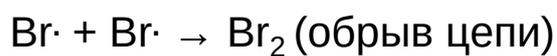
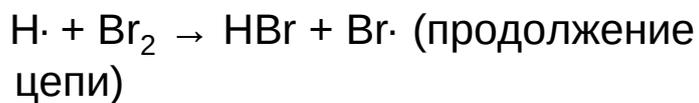
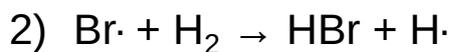
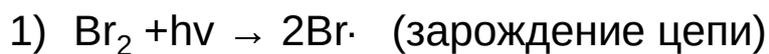
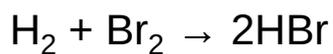
Классификация сложных реакций:

К **сложным** реакциям относятся:

- **1. Параллельные реакции** – химические реакции, в которых вещество претерпевает одновременное изменение в двух и более направлениях.
 - $2 \text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \quad (k_1)$
 - $4\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{KClO}_4 \quad (k_2)$
 - $V = V_1 + V_2$

- **2. Последовательные реакции** – химические процессы с промежуточными стадиями
 - $A \rightarrow B \rightarrow C$
 - В - промежуточное вещество
 - Скорость такой реакции определяется скоростью лимитирующей стадии.

3. Цепные реакции (радикальные)



Цепные реакции могут быть разветвленными.

Сложные химические реакции

4. Сопряженные реакции основаны на явлении химической индукции

$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{M}$ (1) протекает независимо от реакции 2

$\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{D}$ (2) протекает только в присутствии реакции 1

A – актор

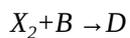
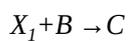
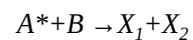
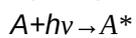
B – индуктор

C - акцептор

Сложные химические реакции

5. Фотохимические реакции – реакции, которые осуществляются под воздействием света видимого и ультрафиолетового диапазона (2000-6000 Å)

Примерная схема фотохимической реакции



1. Закон Гротгуса-Дреппера. Только поглощаемое веществом световое излучение может произвести его химическое изменение.
2. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу.

$$n=l/h\nu$$

Влияние температуры на скорость химических реакций 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:

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

Энергия активации

Для того, чтобы совершился 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.

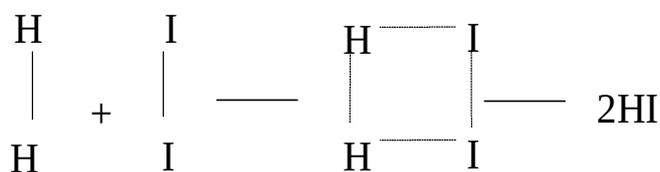
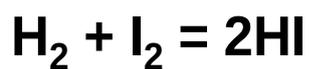
• Уравнение Аррениуса (1889 г.)

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

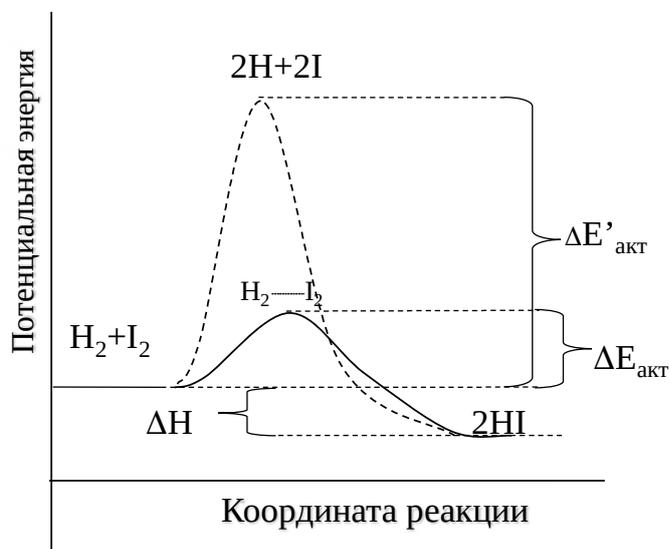
- k – константа скорости реакции;
- A – предэкспоненциальный множитель;
- R – универсальная газовая постоянная;
- T – абсолютная температура;
- E_a – энергия активации.
- С ростом температуры число активных молекул возрастает и скорость химической реакции увеличивается.

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 и необходима $E_{\text{акт}}$.



Активированный
комплекс



Разность первоначального и конечного уровней энергии системы составляет **тепловой эффект реакции ΔH** .

Энергия активации – это энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние активированного комплекса.

Методы определения энергии активации

Экспериментальное определение E_a

1. Определение E_a при двух различных температурах T_1 и T_2

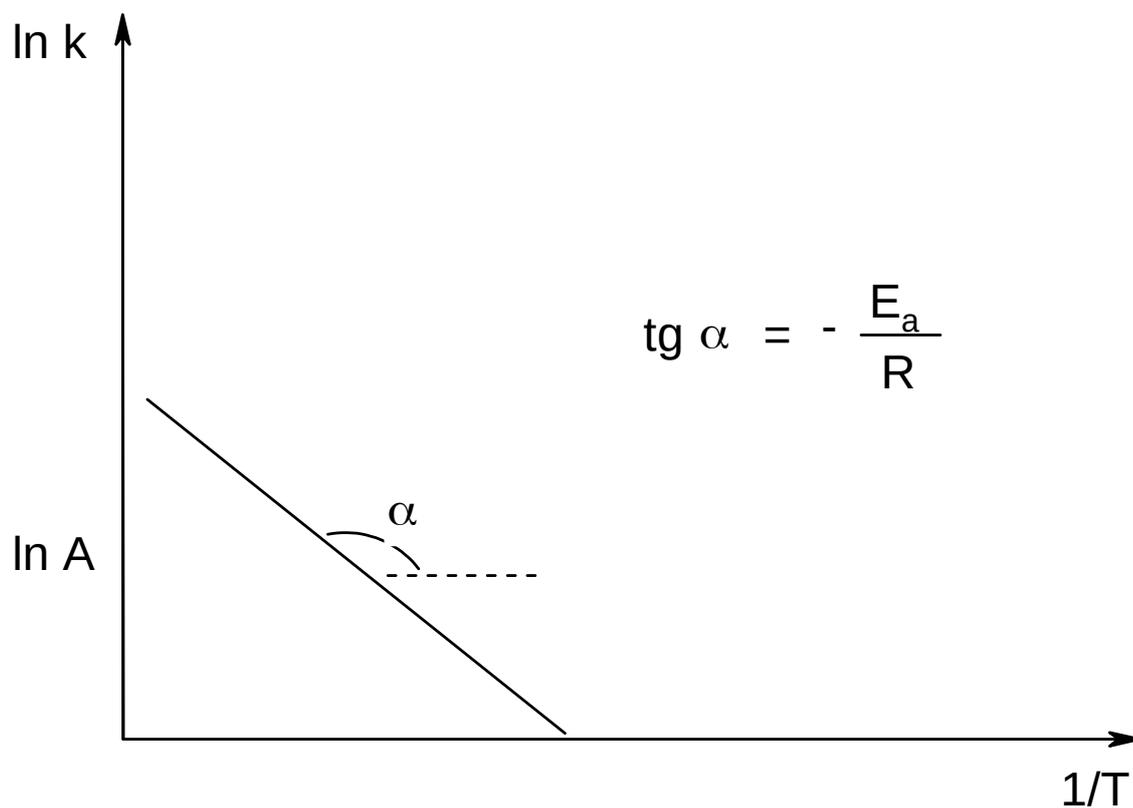
$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$E_a = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

2. Графический метод

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

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



КАТАЛИЗ

- селективное изменение скорости химической реакции веществом, которое участвует в процессе реакции, но к моменту образования продукта реакции количество его остается неизменным.

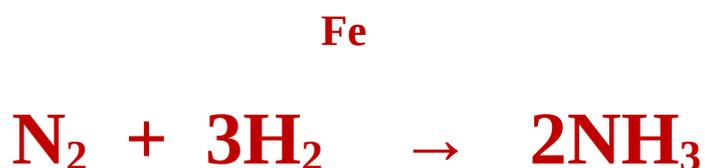
Эти вещества называются катализаторами.

Виды катализа:

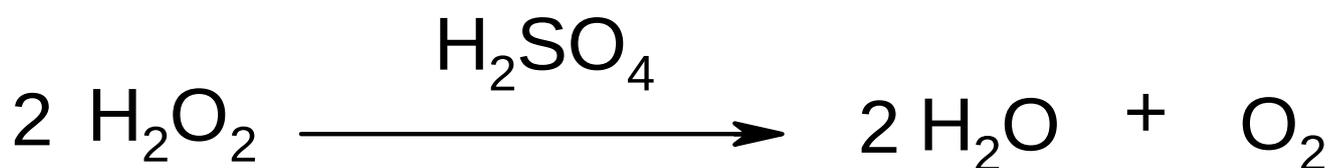
гомогенный – катализатор и реагирующие вещества находятся в одном фазовом состоянии



гетерогенный - катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях

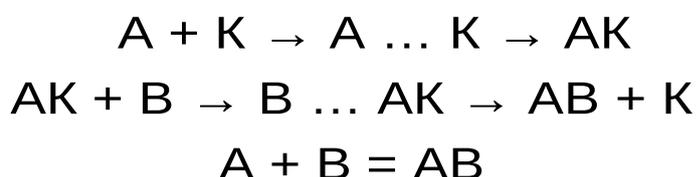


Ингибирование – это процесс
уменьшения скорости
реакции веществами,
называемые ингибиторами

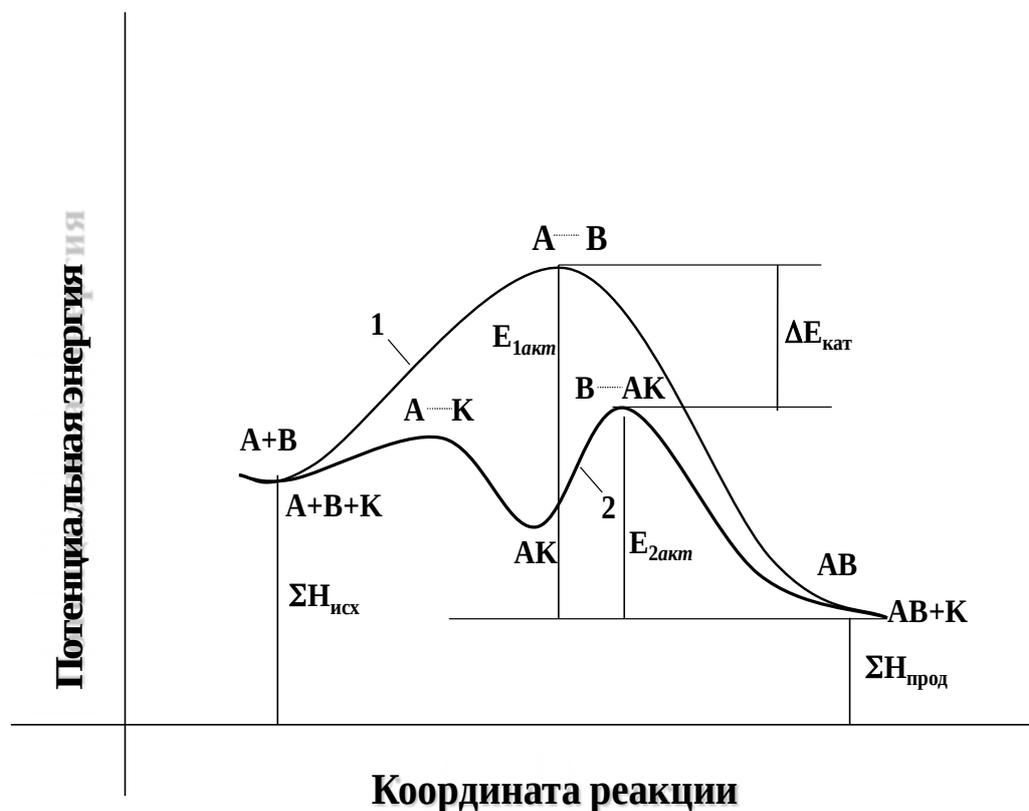


H₂SO₄ – ингибитор

Механизм действия катализаторов в большинстве случаев объясняют уменьшением энергии активации



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



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

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

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

Гетерогенный катализ. Теории гетерогенного катализа

1. Адсорбционно-деформационная теория Менделеева-Зелинского
2. Мультиплетная теория А.А. Баландина
3. Теория активных ансамблей А.Н. Кобозева
4. Электронная теория Рогинского (электроны проводимости)
5. Теория Семенова (радикальные реакции на поверхности катализатора)
6. Теория Льюиса (проявление катализатором и субстратом противоположных кислотно-основных свойств)

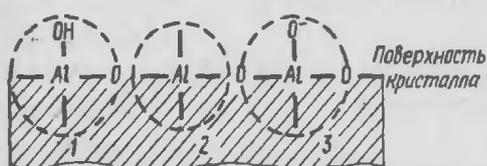


Схема строения активных центров на поверхности оксида алюминия ($\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$):
 1 - кислотный центр Бренстеда; 2 - кислотный центр Льюиса; 3 - основной центр

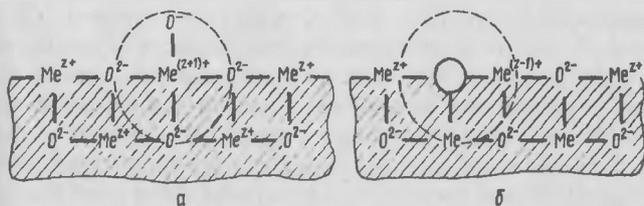
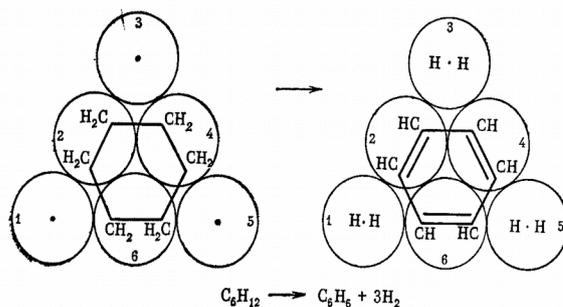
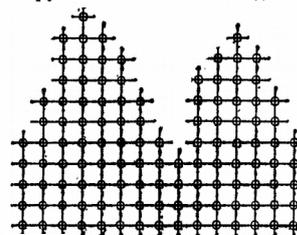


Схема строения поверхности оксидных катализаторов с избытком (а) и дефицитом (б) кислорода. Участки, выделенные пунктиром, могут играть роль активных центров в катализе

Наиболее ярким примером, объясняющим сущность мультиплетной теории, может служить реакция дегидрирования циклогексана при участии в качестве катализатора платинового секстета:



В этой реакции три атома (1, 3 и 5) катализатора оттягивают водородные атомы от всех атомов углерода циклогексана с образованием 3H_2 , а три других атома платины (2, 4 и 6) участвуют



Активные центры катализатора.
 Профиль поверхности катализатора (по Тейлору)

Уравнение ферментативной реакции:



S – субстрат; E – фермент

ES – фермент-субстратный комплекс

Уравнение Михаэлиса – Ментена:

$$V = \frac{V_{\max} \cdot [S]_0}{K_m + [S]_0}$$

V – скорость ферментативной реакции, рассчитываемая по скорости образования конечных продуктов P ;

$V_{\max} = k_2 [E]_0$ – максимальная скорость;

$[E]_0, [S]_0$ – исходные концентрации фермента и субстрата;

k_2 – константа скорости реакции образования конечных продуктов при распаде фермент-субстратного комплекса

K_m – константа Михаэлиса; служит мерой сродства между ферментом и субстратом; чем больше их способность к

**образованию комплекса ES , тем меньше K_m ,
и наоборот. Значение K_m зависит от
природы исследуемого фермента**

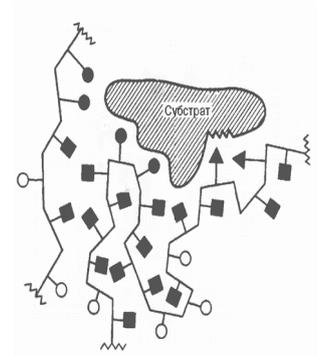
Основное уравнение кинетики ферментативных процессов –
уравнение Михаэлиса-Ментен



Особенности каталитического действия ферментов

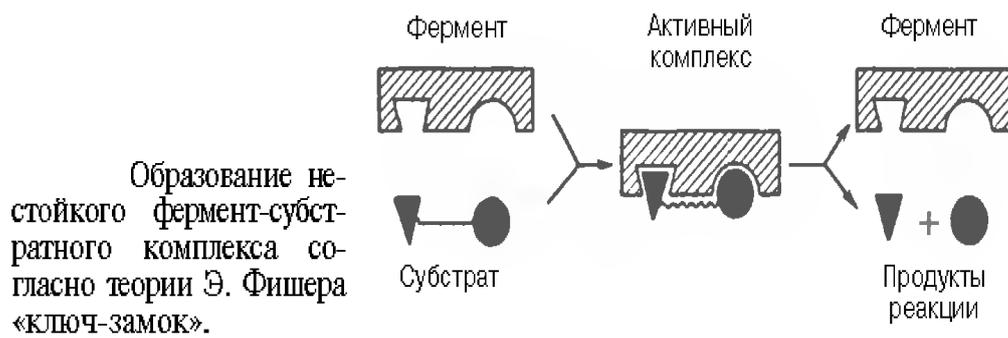
Высокая избирательность, специфичность, селективность

Действуют в ограниченном диапазоне температур, значений pH



Теории каталитического действия ферментов

- «ключ в замке»



- «рука в перчатке» (индуцированной приспособляемости)