ЛЕКЦИЯ 3 КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая реакция состоит в превращении одного или нескольких веществ, называемых исходными веществами, в одно или несколько других, называемых продуктами реакции.

Химическая кинетика изучает механизм превращений и закономерности протекания реакций во времени. Количественной характеристикой химической реакции является скорость реакции.

Скорость химической реакции – это число элементарных актов взаимодействия в единице объёма за единицу времени. Скорость реакции, **V**, характеризуют изменением концентрации, **C** (моль/л), какого-либо из исходных веществ или продуктов реакции за единицу времени и чаще всего в моль/л·с.

$$\mathbf{V = \pm\ (\Delta c / \Delta t)}$$

Смысл химической реакции состоит в превращении исходных веществ (A, B) или реагентов в продукты реакции (D, E):

$$\mathbf{aA + bB \longrightarrow dD + eE} \qquad (1)$$

В ходе реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции – увеличиваются. График зависимости концентрации от времени называется **кинетической кривой** (рис.5):

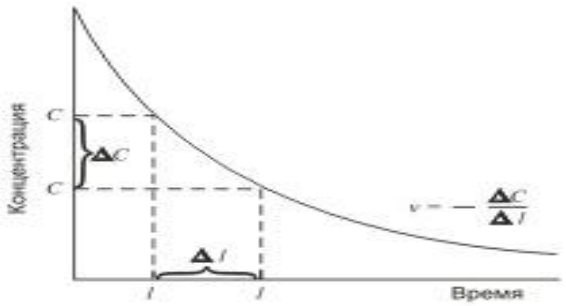


рис.5

Основной закон кинетики или закон действующих масс устанавливает, что

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Например, для гомогенной реакции

$2CO_{(г)} + O_{2(Г)} = 2CO_{2(г)}$

кинетическое уравнение имеет вид:

$V = k\,[CO]^2 \cdot [O_2]$.

Для гетерогенной реакции

$2Cr_{(к)} + 3Cl_{2(г)} = 2CrCl_{3(к)}$ кинетическое уравнение имеет вид: $V = k\,[Cl_2]^3$.

В общем виде для реакции (1) кинетическое уравнение записывается следующим образом:

$$\mathbf{V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b} \quad \textbf{, где}$$

V – скорость реакции;

k – константа скорости реакции;

[A], [B] – концентрации реагирующих веществ A и B, соответственно.

a, в – порядок реакции по веществу A и B соответственно

Скорость химических превращений зависит от следующих факторов:

- природы реагирующих веществ

- их концентрации
- внешних условий: температуры, давления, катализатора, поверхности раздела фаз.

Для осуществления реакции, в ходе которой перераспределяется электронная плотность, молекулы должны обладать определенным запасом энергии. Минимальная энергия, достаточная для протекания реакции, называется ***энергией активации*** $E_{акт.}$ Энергетические изменения в реагирующей системе можно представить схемой (рис.6):



Рис. 6. Энергетическая схема хода реакции.

Здесь горизонтальная ось характеризует ход реакции:

исходное состояние ⟶ переходное состояние ⟶ конечное состояние

Высшая точка отвечает состоянию активированного комплекса, когда реагирующие молекулы настолько сближены, что становится возможным образование продуктов реакции. Высота барьера, т.е. E_a , и температура определяют константу скорости по уравнению **Аррениуса**:

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

где: A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; e – основание натурального логарифма, E_a - энергия активации.

Зависимость скорости реакции от температуры впервые количественно установил **Вант-Гофф:**

При повышении температуры на 10 градусов скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2 - 4 раза.

Математически оно может быть выражено уравнением:

$$Vt_2 = Vt_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$$

где V_{t1}, V_{t2} –скорости реакции при температурах t_1 (начальная) и t_2 (конечная),

$\Delta t = t_2 - t_1$.;

γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

С повышением температуры скорость реакции увеличивается не столько за счёт увеличения числа соударений, сколько из-за роста числа частиц с достаточно высокой энергией, так называемых активных частиц.

Переходное состояние называется активированным комплексом и число молекул, составляющих его, определяет *молекулярность реакции.*

Молекулярностью реакции называют число молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарный акт химического превращения; она может характеризоваться только целыми числами.

Если в элементарном акте реакции принимает участие одна молекула, превращающаяся в одну или несколько молекул других веществ, то такая реакция

называется *мономолекулярной*. Примером таких реакций может служить термический распад гидрокарбоната кальция

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Единовременным участием в элементарном акте химической реакции двух молекул характеризуются бимолекулярные реакции, примерами которых могут быть взаимодействие монооксида углерода и хлора с образованием фосгена и взаимодействие йода и водорода с образованием йодоводорода:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

$$I_2 + H_2 = 2HI$$

Реакции, элементарный акт которых сводится к одновременному столкновению трех молекул, называют тримолекулярными. Статистически этот акт мало вероятен. Реакции с молекулярностью выше трех в химической практике неизвестны.

Таким образом, уравнения химических реакций типа

$$4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$$

нельзя назвать пятимолекулярной реакцией. Это уравнение рассматривается лишь как запись суммарных процессов, каждый из которых в действительности может включать довольно длинную цепочку последовательно протекающих моно-, би- или тримолекулярных реакций.

В химической кинетике пользуются также понятием

порядок реакции – это число, равное сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции: $V = k\cdot[A]^a\cdot[B]^b$, где

a – порядок реакции по веществу A;

b – порядок реакции по веществу B;

n = a + b − есть общий порядок реакции.

Например, для реакции

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(пар)}$$

$$V = k\cdot[H_2]^2\cdot[O_2],$$

порядок реакции по водороду равен 2, а по кислороду – 1. Общий порядок реакции n = 2+1 = 3.

Катализ – явление ускорения скорости реакции под воздействием специфических веществ, количество которых в ходе реакции не изменяется. Эти вещества называются **катализаторами**. Действие катализатора сводится к снижению энергии активации за счёт образования промежуточных нестойких соединений, которые в дальнейшем распадаются на продукты реакции с выделением катализатора в химически неизменном виде (рис.7). Согласно этой теории катализатор (К) сначала образует с одним из веществ промежуточное соединение (АК). Затем последнее реагирует с другим исходным веществом с восстановлением катализатора. Схематически это можно представить так:

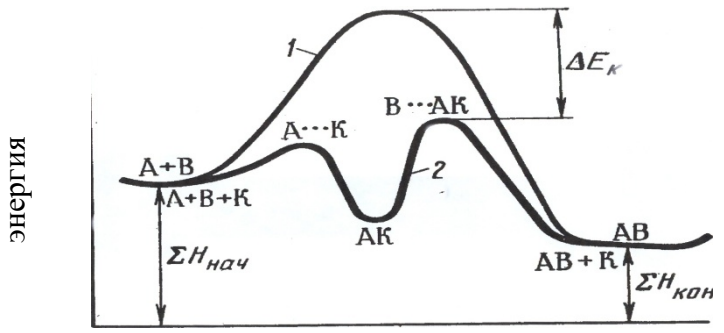
A + B = AB (протекает медленно)

Катализатор разбивает процесс на две стадии:

1) A + K = AK (протекает быстро)

2) AK + B = AB + K (протекает быстро)

Освободившийся катализатор образует промежуточные соединения с новыми количествами одного из реагирующих веществ и т.д.



координата реакции

Рис. 7. Энергетическая диаграмма хода реакции в отсутствии (1) и в присутствии катализатора(2).

Различают *гомогенный* (однородный) и *гетерогенный* (неоднородный) катализ. При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему – газовую или ж… В этом случае между катализатором и реагирующими веществами отсутствует пов… раздела фаз.

Примеры реш… дач

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $2NO\ (г) + O_2\ (г) \leftrightarrow 2NO_2\ (г)$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: C_{NO}=a, C_{O_2}=b, C_{NO_2}=c.

Согласно закону действия масс скорости (v) прямой и обратной реакции до изменения объема

$$v_{пр.} = k_{пр.}a^2b; \qquad v_{обр.} = k_{обр.}c^2;$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: C'_{NO}=3a, C'_{O_2}=3b, C'_{NO_2}=3c. При новых концентрациях скорости (v') прямой и обратной реакции:

$$v'_{пр.} = k_{пр.}(3a)^2(3b) = 27k_{пр.}a^2b;$$

$$v'_{обр.} = k_{обр.}(3c)^2 = 9k_{обр.}c^2.$$

Отсюда

$$\frac{v'_{пр.}}{v_{пр.}} = \frac{27k_{пр.}a^2b}{k_{пр.}a^2b} = 27;$$

$$\frac{v'_{обр.}}{v_{обр.}} = \frac{9k_{обр.}c^2}{k_{обр.}c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась,. в 27 раз

Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 50 до 70°С, если температурный коэффициент реакции равен 3.

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле:

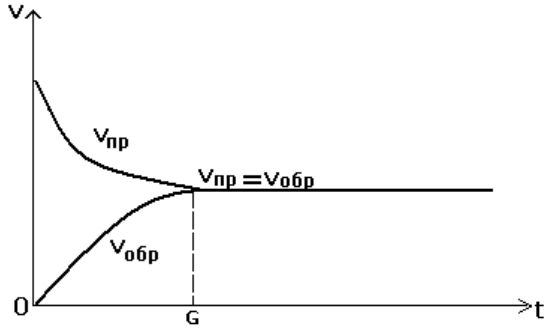
$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}};$$

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 3^{\frac{70-50}{10}} = v_{t_1} \cdot 3^2 = 9v_{t_1}.$$

Следовательно, скорость реакции (v_{t_2}), протекающей при температуре 70°С, увеличилась по сравнению со скоростью реакции (v_{t_1}), протекающей при температуре 50°С, в 9 раз.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Реакции, протекающие одновременно в прямом и обратном направлениях, называются *обратимыми*. Состояние системы, когда в ней протекают два противоположно направленных химических процесса с одинаковой скоростью, называется **состоянием химического равновесия** (рис.8).



Изменение во времени скорости прямой и обратной реакций до достижения состояния равновесия

Рис. 8

Например,

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{V_1} 2NH_3 \qquad -\Delta H \ (Q > 0)$$

$$V_1 = k_1 [N_2]\cdot[H_2]^3$$

$$2NH_3 \xrightarrow{V_2} N_2 + 3H_2 \qquad +\Delta H \ (Q < 0)$$

$$V_2 = k_2 [NH_3]^2$$

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$$

в момент равновесия :

$$V_1 = V_2 \text{ и } \quad k_1 [N_2]\cdot [H_2]^3 = k_2 [NH_3]^2$$

$$K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot [H_2]^3}$$

K_p ─ константа равновесия.

Если обратимую реакцию записать в общем виде

$$aA + bB \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} cC + dD ,$$

то в состоянии равновесия: $V_1 = V_2$, т.е.

$$k_1\cdot[A]^a\cdot[B]^b = k_2\cdot[C]^c\cdot[D]^d ,$$

где [A] , [B] , [C] , [D] – равновесные концентрации веществ A, B, C, D.

Откуда можно записать выражение константы равновесия:

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

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации и катализатора.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Состояние химического равновесия зависит от температуры, давления, концентрации реагентов. Изменение даже одного фактора приводит к смещению равновесия. Влияние этих факторов описывается

принципом смещения равновесия Ле Шателье:

при всяком внешнем воздействии на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, равновесие смещается в таком направлении, которое приводит к ослаблению этого воздействия.

Основные выводы из принципа Ле Шателье:

1. Равновесие смещается вправо при увеличении концентраций исходных веществ и уменьшении концентраций продуктов реакции. Равновесие смещается влево при уменьшении концентрации исходных веществ и увеличении концентрации продуктов реакции.

2. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической реакции.

3. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объёма, т.е. уменьшения числа молей газа, а при уменьшении давления – в сторону увеличения числа молей газа.

Для примера рассмотрим равновесную газовую систему:

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}.$$

Согласно закону смещения, уменьшение концентрации одного из компонентов вызовет сдвиг химического равновесия в сторону образования компонента.

Уменьшение концентрации азота или водорода вызовет смещение равновесия в сторону разложения аммиака.

Уменьшение концентрации N_2 или H_2

$$\leftarrow\!\!\!

Пример 1. Константа равновесия гомогенной системы

$$CO\ (г)+H_2O\ (г) \leftrightarrow CO_2\ (г)+H_2\ (г)$$

при 850°С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $(C_{CO})_{исх.}$=3 моль/л, $(C_{H_2O})_{исх.}$=2 моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, а отношение констант этих скоростей называется константой равновесия данной системы и выражается через равновесные концентрации участников реакции следующим образом:

$$К_{равн.} = \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}$$

В условии задачи даны исходные концентрации тогда как в выражение $К_{равн.}$ входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрации $(C_{CO_2})_{равн.}$== x моль/л. Согласно уравнению реакции:

x моль	*x моль*	*x моль*	*x моль*
$CO\ (г)+H_2O\ (г)$	$\leftrightarrow$	$CO_2\ (г)+H_2\ (г)$	
1моль	*1моль*	*1моль*	*1моль*

число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H_2O расходуется для образования по x молей CO_2 и H_2. Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ будут:

$(C_{CO_2})_{равн.} = (C_{H_2})_{равн.} = x$ моль/л;

$(C_{CO})_{равн.} = (3 — x)$ моль/л;

$(C_{H_2O})_{равн.} = (2 — x)$ моль/л.

Зная константу равновесия, находим значение x, а затем и исходные концентрации всех веществ:

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)\cdot(2-x)},$$

Отсюда x = 1,2 моль/л. Таким образом, равновесные концентрации участников реакции:

$(C_{CO_2})_{равн.} = (C_{H_2})_{равн.}$ =1,2 моль/л; $(C_{CO})_{равн.}$ = (3 — 1,2) = 1,8 моль/л;

$(C_{H_2O})_{равн.}$ = (2 — 1,2) = 0,8 моль/л.

Пример 2. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению

$$PCl_5\ (г) \leftrightarrow PCl_3\ (г) + C1_2\ (г); \Delta H_{х.р.} = + 92{,}59\ кдж.$$

Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции — разложения PCl_5?

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье:

а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H_{х.р.}>0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление;

в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 так и уменьшением концентрации PCl_3 или $C1_2$.

Пример 3. Равновесие в системе $H_{2(г)}+ I_{2(г)} \leftrightarrow 2HI_{(г)}$ установилось при следующих концентрациях участников реакции: HI – 0,05 моль/л, водорода и иода – по 0,01моль/л. Как изменятся концентрации водорода и иода при повышении концентрации HI до 0,08моль/л?

Решение. Зная равновесные концентрации участников реакции, можно рассчитать константу равновесия данной реакции:

$$K = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = \frac{0{,}05^2}{0{,}01 \cdot 0{,}01} = 25;$$

При повышении концентрации HI до 0,08моль/л равновесие сместится в обратном направлении, т.е.более интенсивно начнет протекать обратная реакция

хмоль	*хмоль*		*2хмоль*
$H_{2(г)}+ I_{2(г)}$		$\leftrightarrow$	$2HI_{(г)}$
1моль	*1моль*		*2моль*

Если убыль HI к моменту достижения нового состояния равновесия принять равной *2x* моль, то прирост концентраций H_2 и I_2 к этому моменту составит *x* моль; подставив новые равновесные концентрации в выражение для константы равновесия, получим:

$$K = \frac{(0{,}08 - 2x)^2}{(0{,}01 + x) \cdot (0{,}01 + x)} = 25, \qquad \text{откуда } x = 0{,}004,$$

и новые равновесные концентрации H_2 и I_2 составят (0,01+0,004) = 0,014 моль/л.