

# **Химическая кинетика**

**Химическая кинетика** – раздел химии, изучающий  
закономерности протекания химических процессов  
во времени

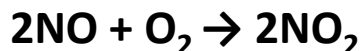
# Основные понятия химической кинетики

- **Химическая кинетика** изучает скорости и механизмы химических процессов, а также факторы, влияющие на них
- **Скорость реакции** равна числу элементарных актов взаимодействия, происходящих за единицу времени в единице реакционного пространства
- **Элементарный акт** - каждое непосредственное взаимодействие частиц, приводящее к изменению их химического строения
- **Элементарная стадия** химического превращения - сумма всех однотипных элементарных актов
- **Механизм химической реакции** - совокупность элементарных стадий, из которых складывается данная реакция

# Типы химических реакций

## • Элементарные реакции

(одностадийные, простые):

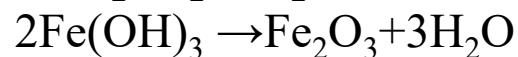
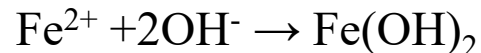
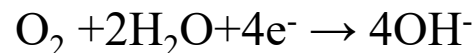
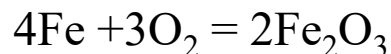


Уравнение таких реакций

отражает механизм их протекания.

## • Сложные реакции

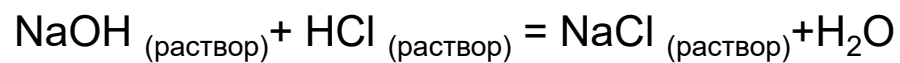
(протекают в несколько стадий):



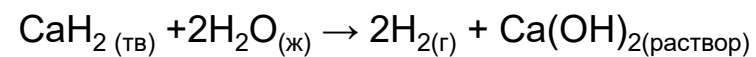
Уравнение таких реакций представляет собой суммарный результат нескольких элементарных процессов и не отражает их реальных механизмов.

*Большинство химических процессов в природе - сложные реакции (параллельные, последовательные, цепные)*

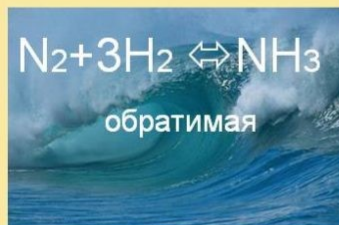
Гомогенные реакции – протекают в объеме одной фазы:



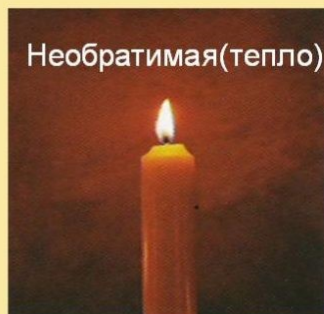
Гетерогенные реакции – протекают на границе раздела фаз:



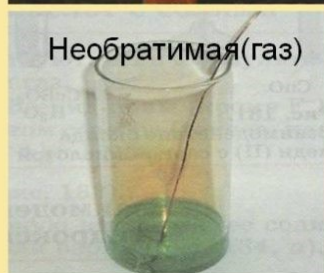
## Обратимые и необратимые реакции



Необратимая(тепло)



Необратимая(газ)



**Необратимые реакции** – реакции, которые при данных условиях протекают практически только в одном направлении.

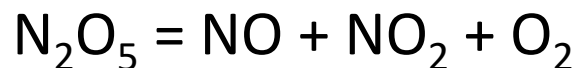
• **Обратимые реакции** – реакции, которые при данных условиях протекают в прямом и обратном направлениях



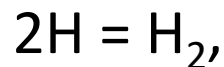
# Молекулярность реакции

определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется элементарный химический акт

- Мономолекулярная реакция:



- Бимолекулярная реакция:



- Тримолекулярная реакция:



- Реакции с молекулярностью выше трех неизвестны

# Скорость химической реакции

**Скоростью химической реакции** называют изменение концентрации ( $c$ ) реагирующих веществ в единицу времени ( $\tau$ ).

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



# Скорость реакции в гомогенных системах

$$\bar{v}_{\text{ГОМ}} = \pm \frac{\Delta \nu}{V \Delta \tau} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

$\bar{v}_{\text{ГОМ}}$  – средняя скорость реакции в интервале  
времени  $\Delta \tau$  моль / (л · с)

$\Delta \nu$  – изменение количества вещества, моль

$V$  – объем системы, л

$C$  – концентрация вещества, моль/л

# Скорость реакции в гетерогенных системах

В гетерогенной системе взаимодействие компонентов происходит на поверхности раздела фаз

$$\bar{v}_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta \tau} \qquad v_{\text{гетер}} = \pm \frac{dv}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}$$

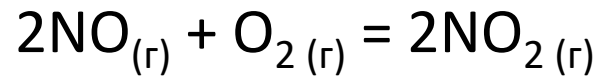
$S$  - площадь поверхности раздела фаз,  $\text{м}^2$

---

Размерность скорости реакции в гетерогенных системах – моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

# Скорость реакции по различным реагентам

Средняя скорость реакции

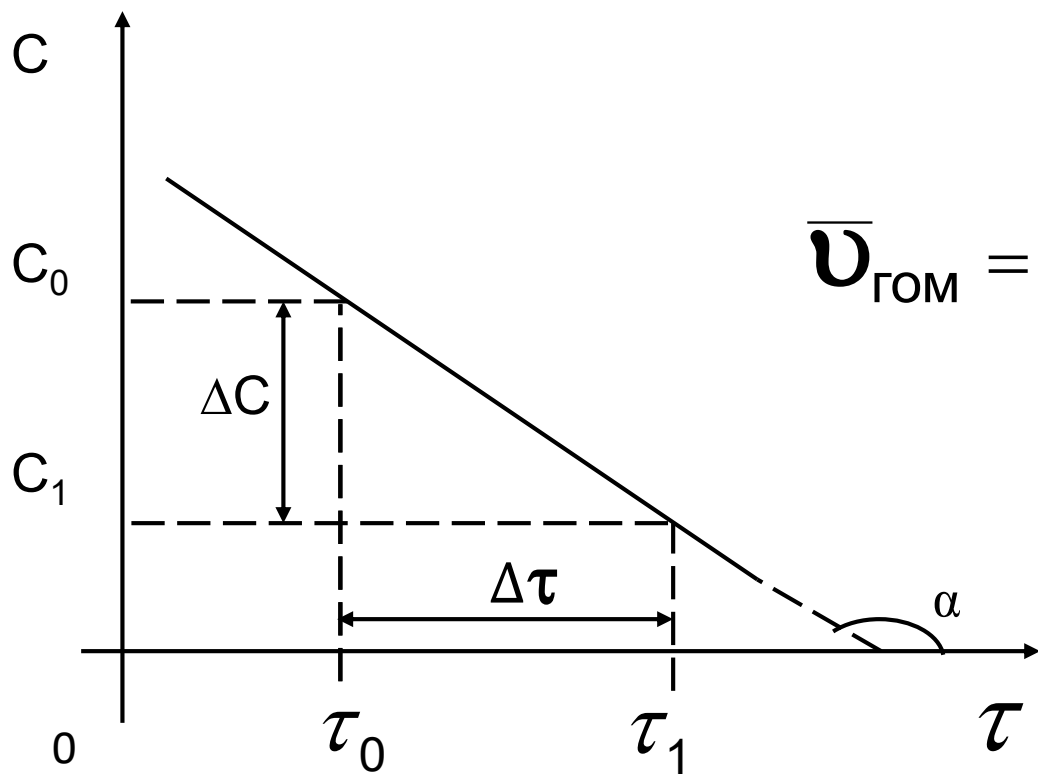


по оксиду азота (II)  $\longrightarrow$   $\bar{v}_{\text{NO}} = -\frac{\Delta C_{\text{NO}}}{\Delta \tau}$

по кислороду  $\longrightarrow$   $\bar{v}_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta C_{\text{O}_2}}{\Delta \tau}$

$$\Delta C_{\text{NO}} = 2\Delta C_{\text{O}_2} \longrightarrow \bar{v}_{\text{NO}} = -\frac{2\Delta C_{\text{O}_2}}{\Delta \tau} = 2\bar{v}_{\text{O}_2}$$

# Определение средней скорости реакции

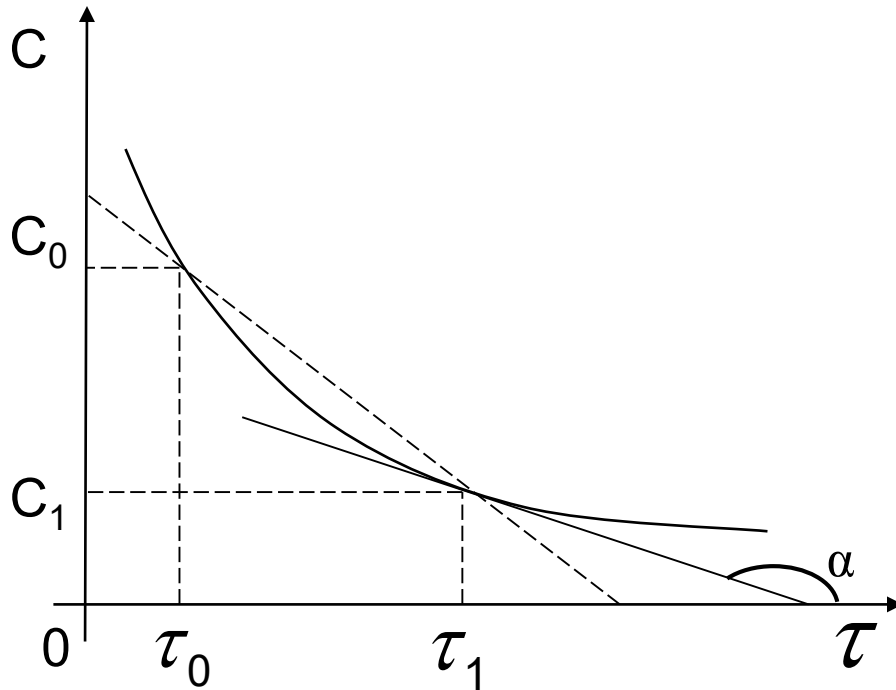


$$\bar{v}_{\text{ГОМ}} = -\frac{C_1 - C_0}{\tau_1 - \tau_0}$$

# Мгновенная скорость реакции

(скорость в данный момент времени)

равна первой производной от концентрации реагента по времени



$$v_{\text{ГОМ}} = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

$$\pm dC/d\tau = \text{tg}\alpha$$

$$\bar{v}_{\text{ГОМ}} = -\frac{C_1 - C_0}{\tau_1 - \tau_0}$$

# От чего зависит скорость реакции?

- От **концентрации (поверхности)** – закон действующих масс
- От **времени**: уменьшается в ходе реакции
- От **температуры**: увеличивается при нагр.
- От **катализатора**: увеличивается

## Способы активации реагентов:

1. Нагревание
2. Измельчение (для тв.) или увеличение конц-ии
3. Использование катализатора
4. Освещение
5. Подбор растворителя

## *Зависимость скорости от концентрации* *Закон действующих масс*

(П.Вааге, К.М.Гульдберг, 1864 г.)

**Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.**



$$v = k[A]^a[B]^b$$

- **кинетическое уравнение**

$v$  – скорость химической реакции,

$k$  – константа скорости химической реакции

$[A]$ ,  $[B]$  – молярные концентрации веществ А и В соответственно

В приведенном виде закон действующих масс справедлив лишь для гомогенных процессов

## Константа скорости реакции

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

*физический смысл*

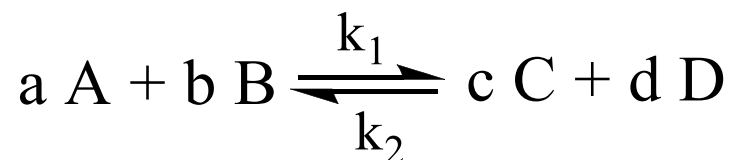
Константа скорости численно равна скорости реакции, при концентрации реагирующих веществ равной единице

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



## Кинетическое уравнение

**Кинетическое уравнение** – это математическое выражение, связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ.



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

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

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

# Порядок реакции

Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции есть **частный порядок реакции по данному компоненту**. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции представляет собой **общий порядок реакции**. Порядок реакции определяется экспериментально.

# Механизм реакции

Это совокупность простых реакций, которые протекают в реакционной системе и реализуют стехиометрическое превращение исходных веществ в продукты.

В зависимости от природы реагирующих веществ в реакциях могут принимать участие атомы, молекулы, радикалы, ионы

## Механизм реакции:

1. Простые
2. Ионные
3. Радикальные

# Влияние давления на скорость химической реакции

Влияние давления существенно для реакций с участием газообразных веществ, так как концентрация реагентов меняется пропорционально давлению ( $T = \text{const}$ )

**Пример.** Реакции  $2\text{NO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{N}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

соответствует кинетическое уравнение

$$v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$$

При увеличении давления в 3 раза константа скорости не изменяется, а концентрации реагирующих веществ увеличиваются в 3 раза

$$v_2 = k(3C_{\text{NO}})^2 3C_{\text{H}_2} = 27kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2} = 27v_1$$

скорость увеличивается в 27 раз

# Зависимость скорости от температуры

## Правило Вант-Гоффа

При повышении температуры на каждые  $10^{\circ}$  скорость большинства реакций увеличивается в  $2 \div 4$  раза:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$$

$v_1$  и  $v_2$  - скорость реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )

$\gamma$  - температурный коэффициент скорости, равный  $2 \div 4$

Например, при повышении температуры с  $20$  до  $40^{\circ}\text{C}$  скорость реакции ( $\gamma = 2$ ) увеличивается в  $4$  раза:

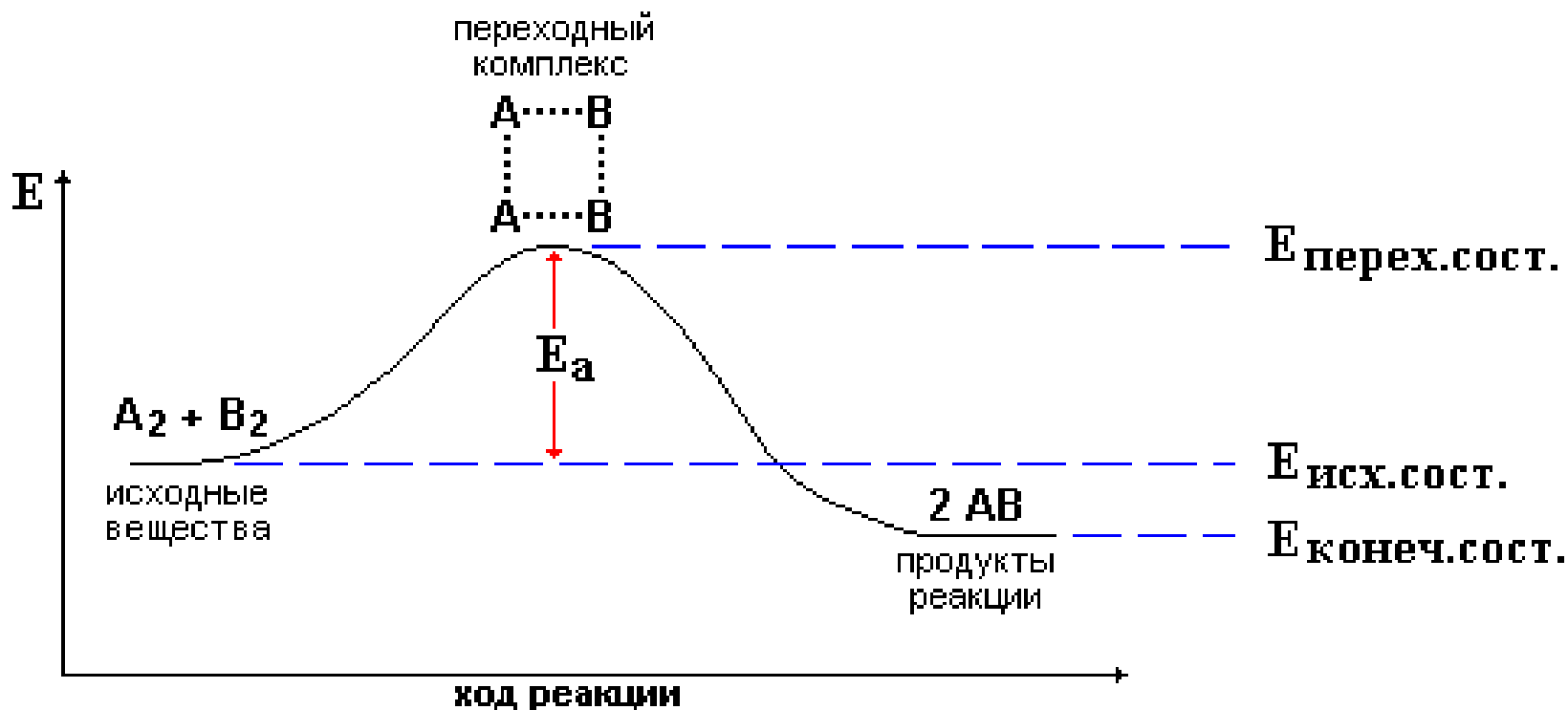
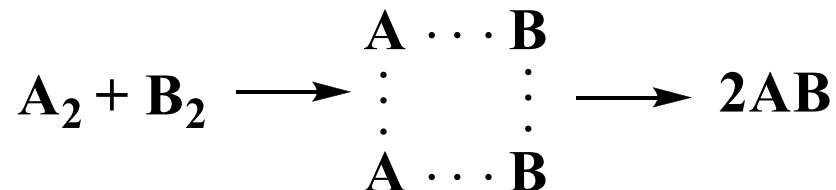
$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2^{\frac{40-20}{10}} = 2^2 = 4$$

# Энергия активации

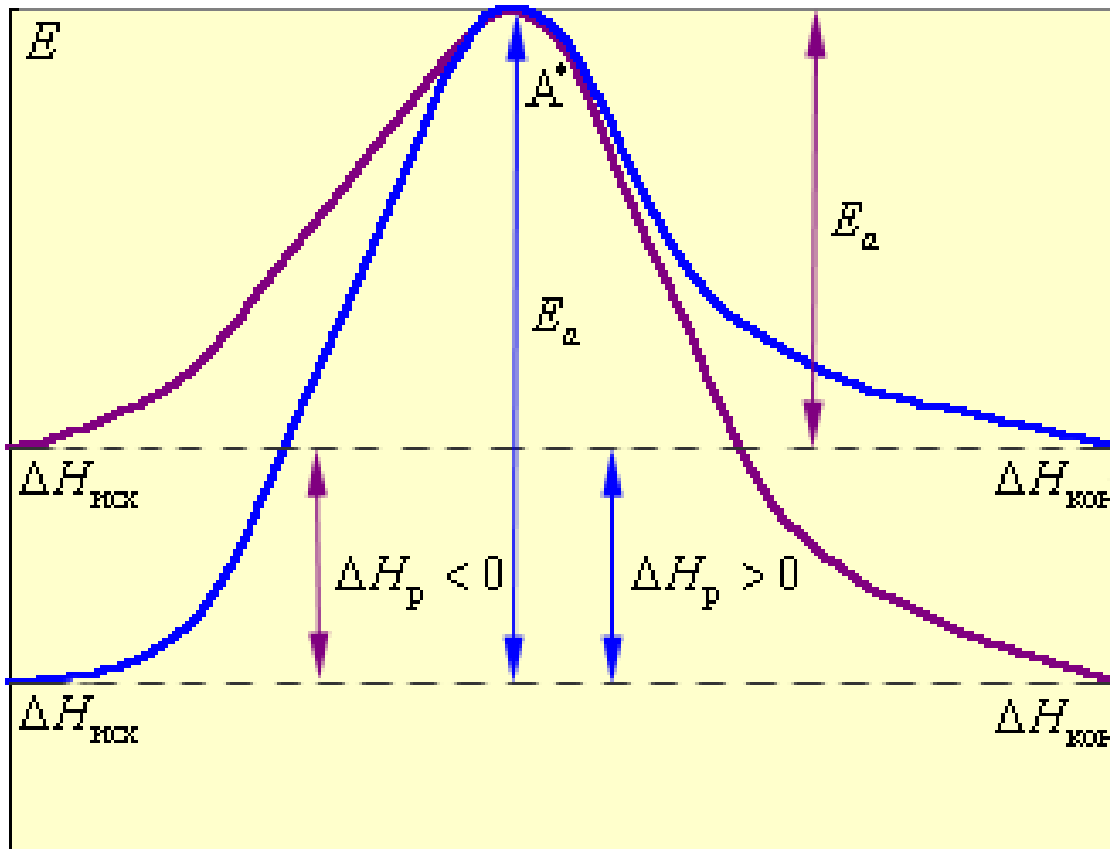
**Энергия активации** – минимальная энергия, которая необходима для химического взаимодействия.

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

$\Delta H_p$  — тепловой эффект реакции



# Зависимость константы скорости от температуры

Уравнение Аррениуса

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

$E_a$  - энергия активации, кДж/моль

$R$  - универсальная газовая постоянная, равная  
 $8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж / (моль · К)

$T$  - абсолютная температура, К

$A$  - коэффициент пропорциональности, отражающий вероятность столкновения активных частиц; величина постоянная для данной реакции



Якоб Хендрик  
Вант-Гофф



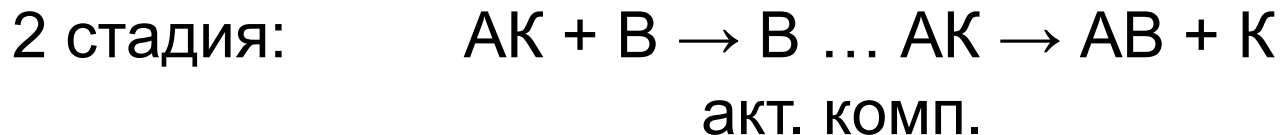
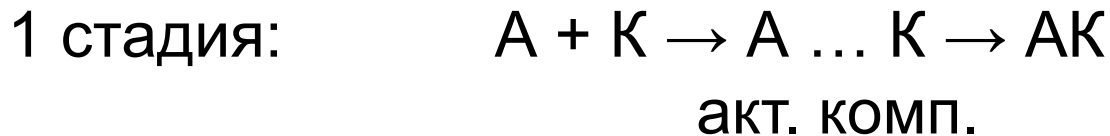
Сванте Август  
Аррениус

# Катализаторы

Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость называются **катализаторами**.

Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называют **катализом**.

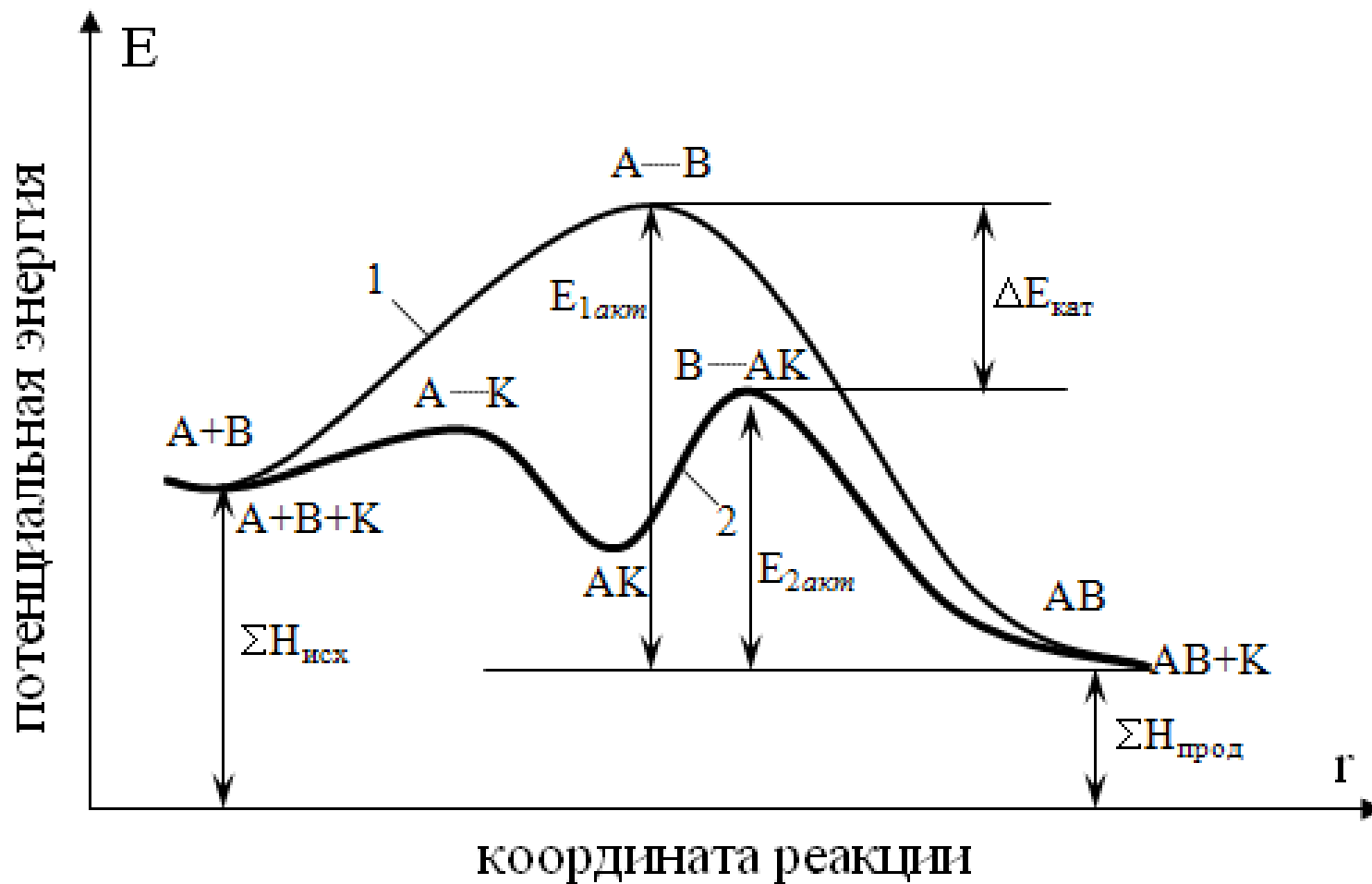
Механизм действия катализатора:



В ходе реакции катализатор не расходуется

Катализатор изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации

# ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ

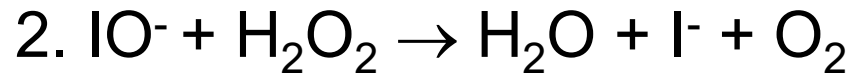
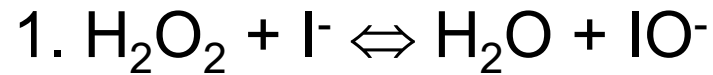
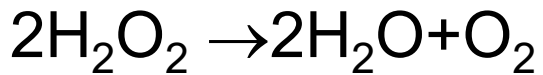


# ПРИМЕРЫ КАТАЛИЗА

## Гомогенный катализ

I<sup>-</sup>

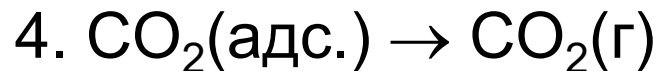
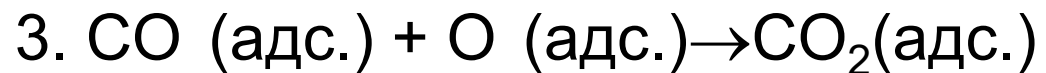
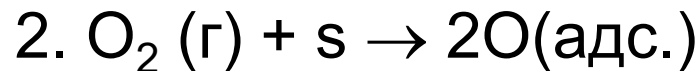
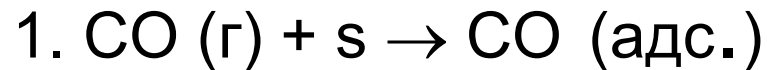
схема реакции:



## Гетерогенный катализ

Pt

схема реакции:



**Ферментативный катализ** – катализатором являются сложные белковые молекулы (энзимы)

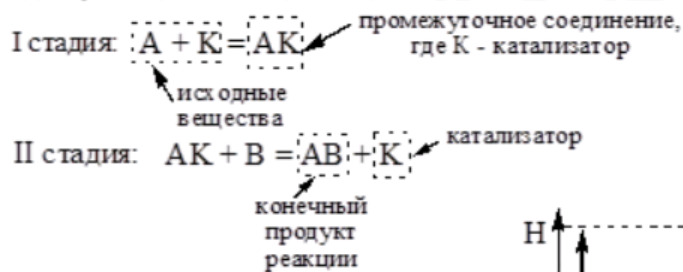
# Катализ

## ГОМОГЕННЫЙ

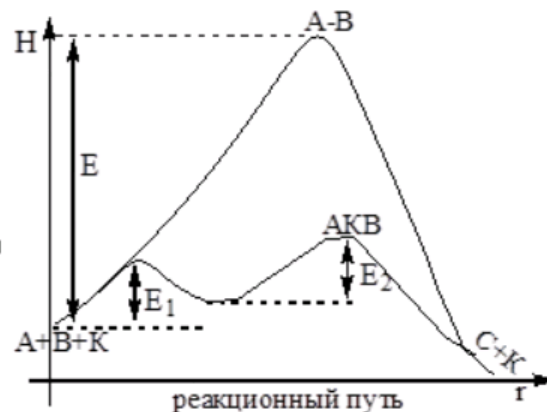
процесс, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе

Сущность механизма действия катализатора при гомогенном катализе заключается в образовании промежуточного реакционноспособного соединения.

для реакции в общем виде  $A + B = AB$



I стадия:  $A + K = AK$ ,  
II стадия:  $AK + B = K + C$ .  
E – энергия активации без участия катализатора;  
E<sub>1</sub> – энергия активации при образовании промежуточного соединения;  
E<sub>2</sub> – энергия активации при разложении промежуточного соединения.  
E<sub>1</sub> + E<sub>2</sub> < E. Таким образом, при участии катализатора в химической реакции энергия активации уменьшается.



## гетерогенный

процесс, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах

Механизм объясняют теорией активированной адсорбции.

**Адсорбция** – свойство вещества поглощать на поверхности других веществ.

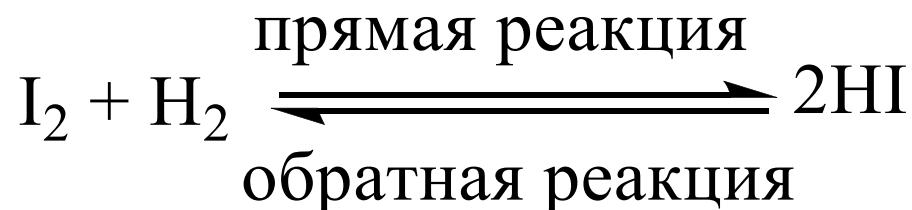
В результате адсорбции реагентов на поверхности катализатора концентрация компонентов акта столкновения молекул увеличивается, что **повышает скорость химической реакции**.

При адсорбировании реагентов на поверхности катализаторов происходит ослабление связей в молекулах реагирующих веществ, что приводит к повышению их активности. Процесс протекает в несколько стадий, а промежуточными в этом случае являются поверхностные соединения.

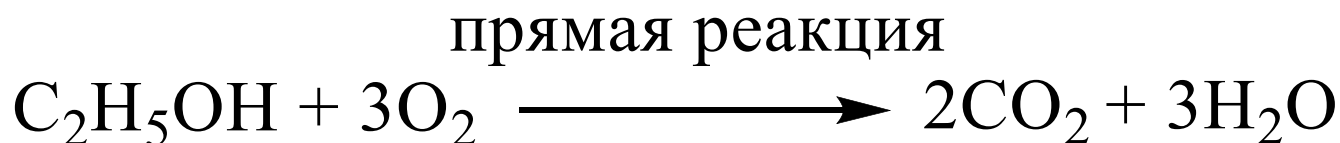
# **ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

## ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

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



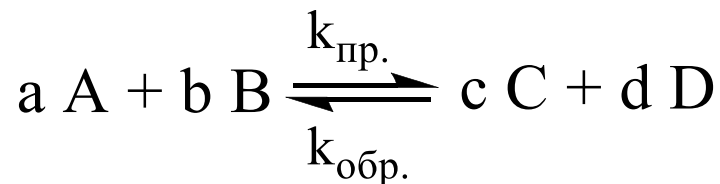
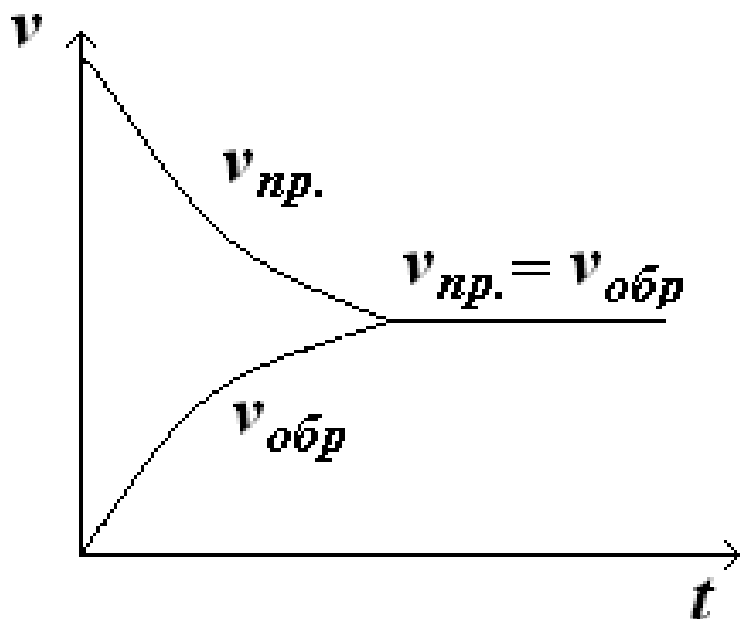
**Необратимыми реакциями** называются реакции, которые протекают только в одном направлении, т.е. продукты этих реакций не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ.





# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

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



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

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

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

# ПРИЗНАКИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- 1) Состояние системы остается неизменным во времени при отсутствии внешних воздействий.
- 2) Состояние системы изменяется под влиянием внешних воздействий, сколь бы малы они ни были.
- 3) Состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

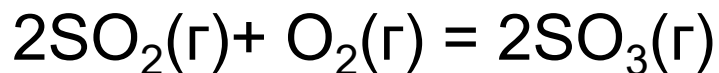


# КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Константа химического равновесия** - это отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, при чем все вещества находятся в степенях численно равных их стехиометрическим коэффициентам.

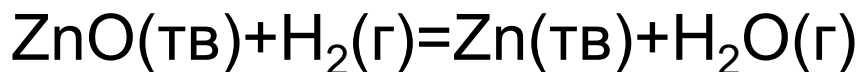
$$K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b}$$

Для гомогенных реакций:



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

Для гетерогенных реакций:



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

## Смещение химического равновесия

Изменение температуры реакции, концентраций реагентов, давления в системе (только для газов) приводят к нарушению состояния равновесия в системе.

*Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется **смещением равновесия**.*

**Принцип Ле-Шателье:**

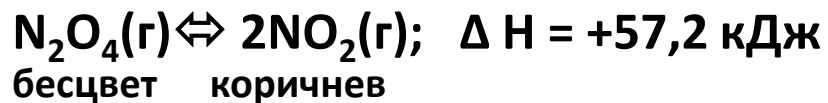
*Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывают воздействие извне путем изменения какого-либо из условий, определяющих положение равновесия, то равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия.*



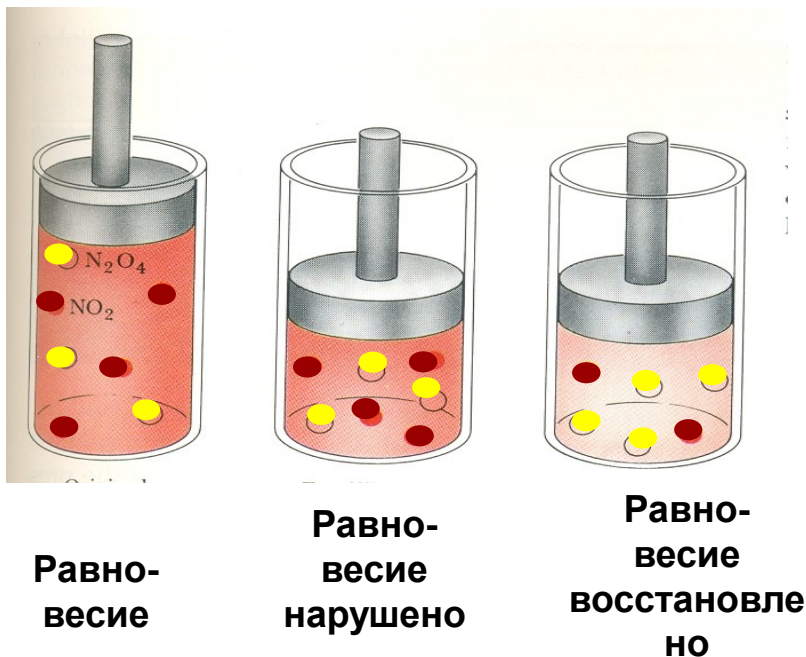
Анри Луи  
Ле Шателье (1884)

# ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- 1. Концентрация.** При увеличении концентрации исходных веществ химическое равновесие смещается вправо. При увеличении концентрации продуктов – влево.
- 2. Давление.** При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объёма газов. При понижении давления – в сторону увеличения объёма газов
- 3. Температура.** Повышение температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры – в сторону экзотермической реакции



$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$



$[N_2O_4]$	увел	→
$[NO_2]$	увел	←
t	повыш↑	→
P	повыш↑	←

