

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

**Скорость химической реакции -
- развитие реакции во времени**

Лектор Мирошниченко Ю.Ю.

План лекции

- 1. Основные понятия
- 2. Классификация процессов
- 3. Скорость химической реакции
- 4. Влияние концентрации реагента на скорость реакции
- 5. Влияние температуры на скорость
- 6. Явление катализа

- **Химическая кинетика** - раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций
- **Термодинамика** - наука о макросистемах
- **Химическая кинетика** рассматривает их механизм реакций на уровне отдельных частиц
- **Кинетика и термодинамика** дают целостное представление о закономерностях протекания реакций

Классификация процессов по фазовому составу

1) **гомогенные** - протекающие по всему объему реагирующих веществ

2) **гетерогенные** - протекающие на границе фаз

3) **топохимические** с изменением структуры реагирующих твердых в-в

Пример: разложение карбонатов при t^0



Классификация по механизму реакции

- **Механизм реакций** - совокупность элементарных стадий слагающих процесс
- **Простой процесс** - протекает в одну стадию (реагент \rightarrow продукт)
- **Сложный процесс** – многостадийный (реагент \rightarrow промежуточные продукты \rightarrow конечный продукт)

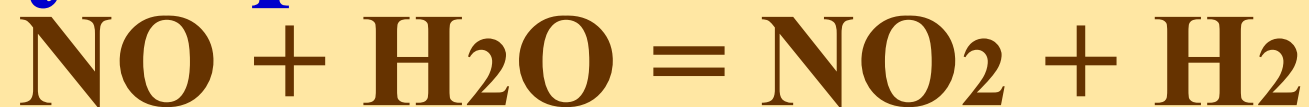
Молекулярность реакций

- По числу молекул одновременно участвующих в хим. превращении простые реакции делятся на:

- **Мономолекулярные**



- **Бимолекулярные**



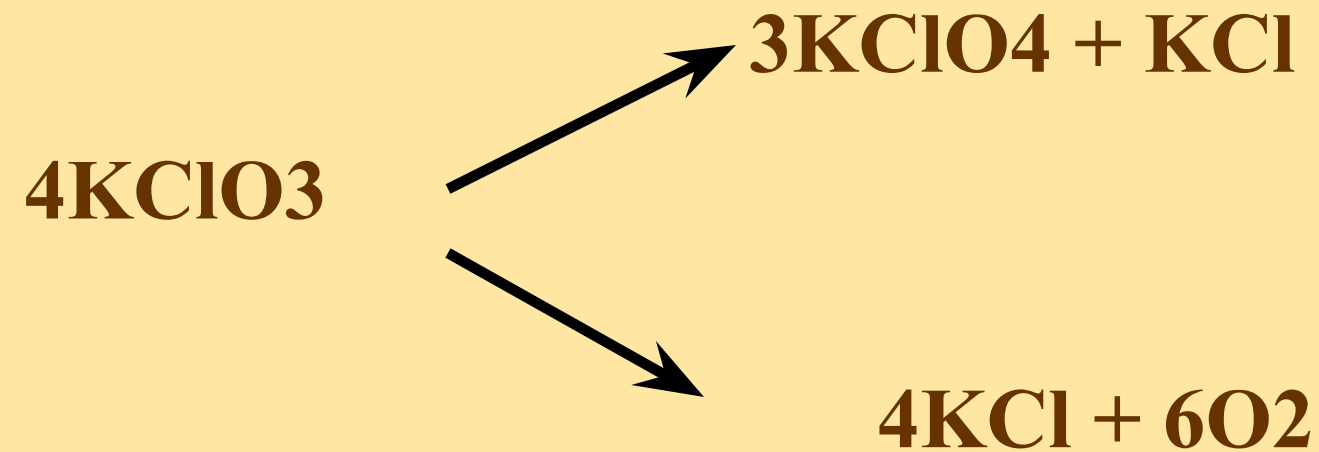
- **Тримолекулярные**



- Сложные реакции делятся по механизму на:
- **последовательные**



- **Параллельные**

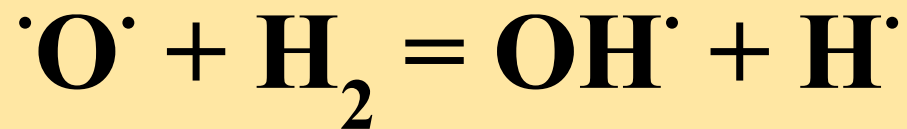


Цепные - неразветвленные р-ции

- Это реакции, в которых возникают промежуточные активные частицы, вызывающее большое число (цепь) превращений исходной молекулы



Цепные - разветвленные реакции



Обрыв цепи осуществляют ингибиторами
[Pb(C₂H₅)₄, добавляемый в бензин]

Лимитирующая стадия

- **ЭТО САМАЯ МЕДЛЕННАЯ СТАДИЯ В СЛОЖНОМ ПРОЦЕССЕ И СКОРОСТЬ ЕЕ ПРОТЕКАНИЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ (ЛИМИТИРУЕТ) СКОРОСТЬ ВСЕГО ПРОЦЕССА**

Скорость химической реакции

- ЭТО ЧИСЛО ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций:

$$V_{\text{гом}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} V_{\text{гетер}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

Скорость как функция изменения концентрации

- **Взаимодействия атомов и молекул фиксировать невозможно, поэтому о скоростях реакций судят по изменению различных параметров: концентрации реагентов или продуктов за определенный промежуток времени, (а также массы, давления, объема, окраски, электропроводности, и т. д.)**

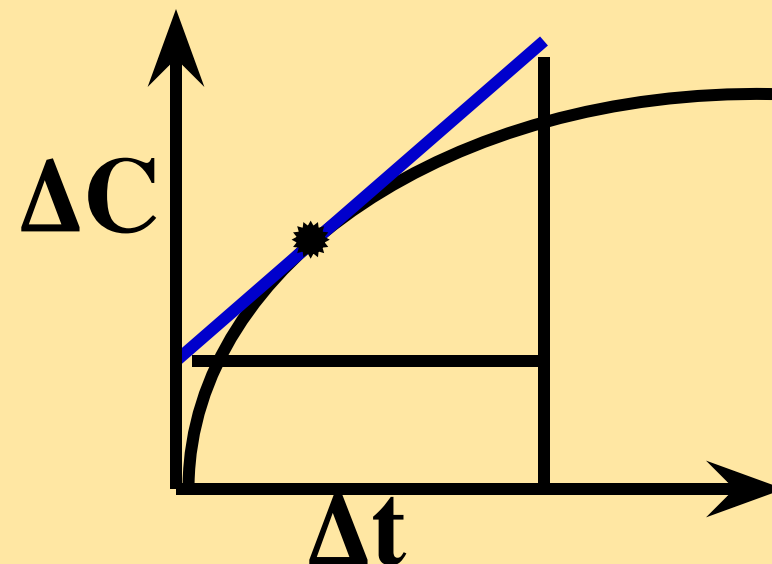
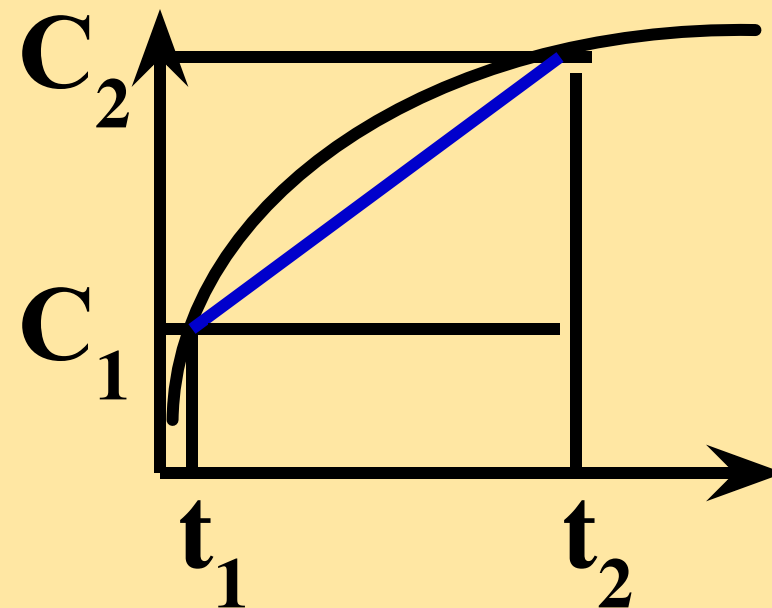
Скорость средняя и мгновенная

- Средняя скорость:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

- Мгновенная скорость:

$$\frac{dC}{dt}$$



- Для реакции в общем виде скорость химической реакции с учетом стех-ких коэффициентов:



$$V_t = - \frac{dC_A}{dt} = - \frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt}$$

Общая закономерность

- **Скорость химической реакции, проводимой без добавления реагентов извне, максимальна в начале (конц-ции реагентов max) и минимальна в конце (конц-я реагентов - min)**

- **Реакции, скорость которых постоянна:**
- **Автокаталитические реакции - скорость возрастает скорость возрастает в некоторые промежутки времени от начала реакции (продукты реакции являются её катализаторами)**
- **Автоколебательные реакции - скорость то ум-ся, то ув-ся**

Факторы, влияющие на скорость реакции

- **Природа**
- **Концентрация веществ**
- **Температура**
- **Катализаторы**
- **На скорость гетерогенных р-ций кроме того влияет величина поверхности, т.е. размер частиц твердого вещества**
- **На скорость цепных реакций – размеры и форма реакционного сосуда**

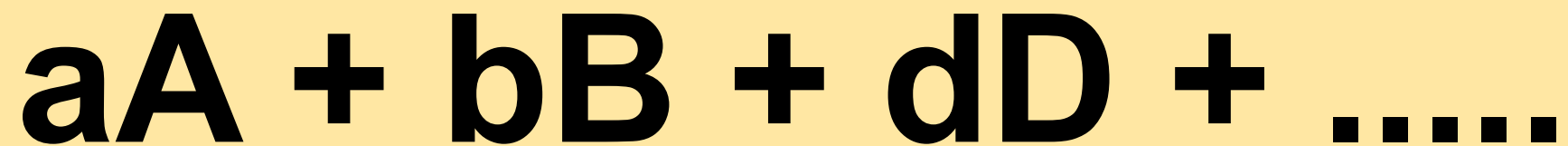
Влияние природы и концентрации реагентов на скорость реакций

Закон действующих масс

К. Гульдберг, П. Вааге (1867), Я. Вант-Гофф (1877)

- Скорость простой реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагентов в степени их стехиом-х коэффициентов**

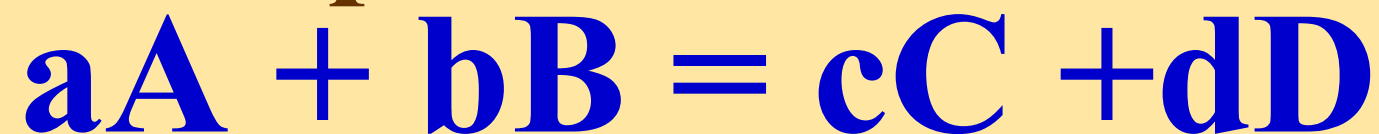
- В общем случае:



$$V = k C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_D^d \cdot \dots$$

Кинетическое уравнение

- Для простой реакции:

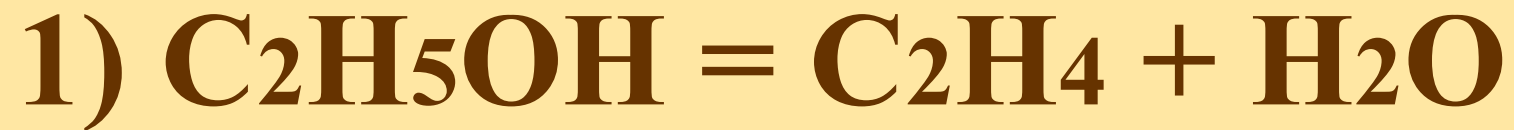


математическое выражение ЗДМ:

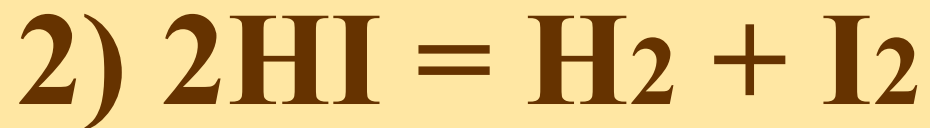
$$V = k C_A^a C_B^b$$

- V – скорость реакции
- k – константа скорости реакции
- C_A и C_B – молярные концентрации реаг-в
- a и b – кинетический порядок реакции по веществу A и B соответственно

Пример записи кинетического уравнения простой реакции



$$V = kC(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$



$$V = kC^2(\text{HI})$$



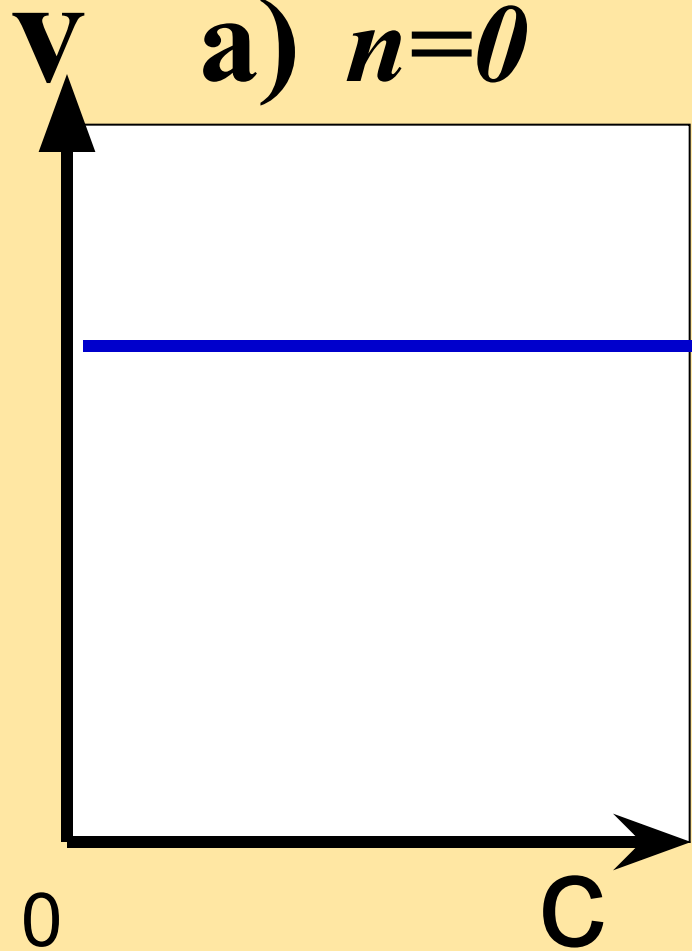
$$V = kC^2(\text{NO})C(\text{Cl}_2)$$

- **Общий кинетич-й порядок простой реакции равен ее молекулярности**

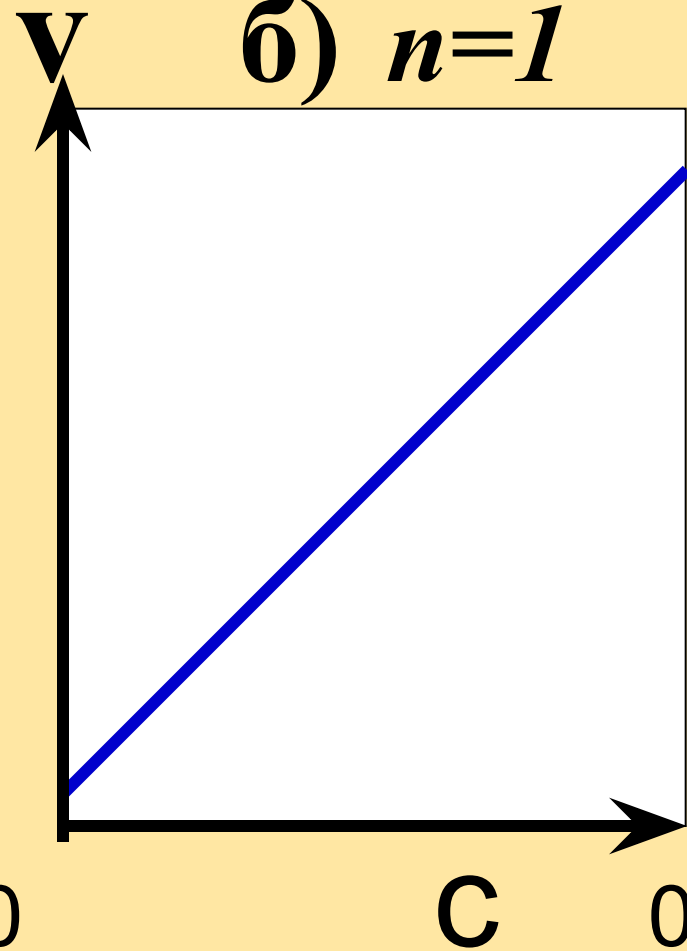
Графическое определение n

$$V = \frac{dc}{dt} = f(C)$$

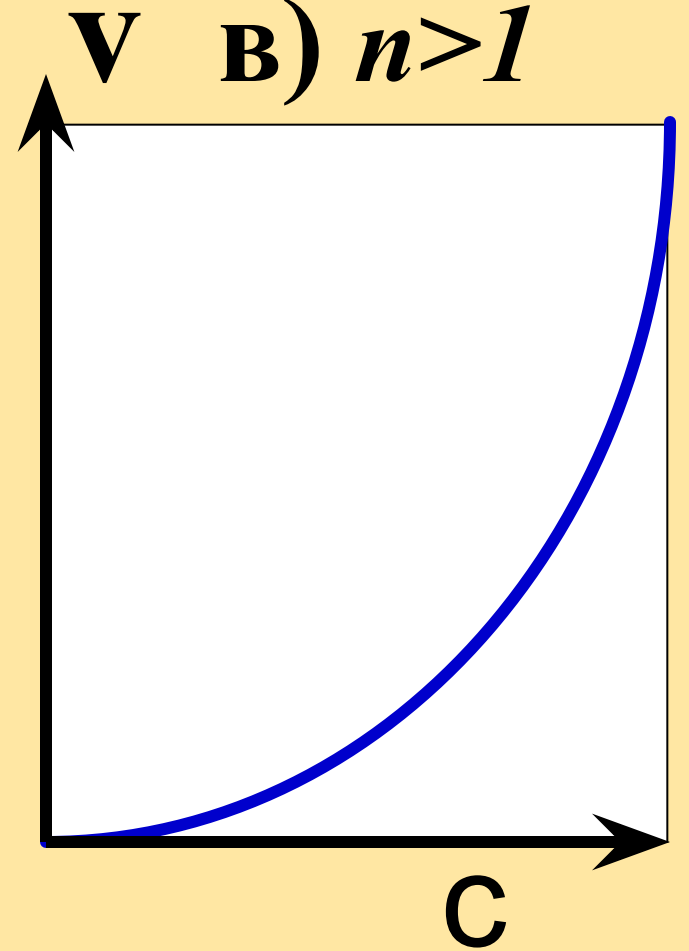
а) $n=0$



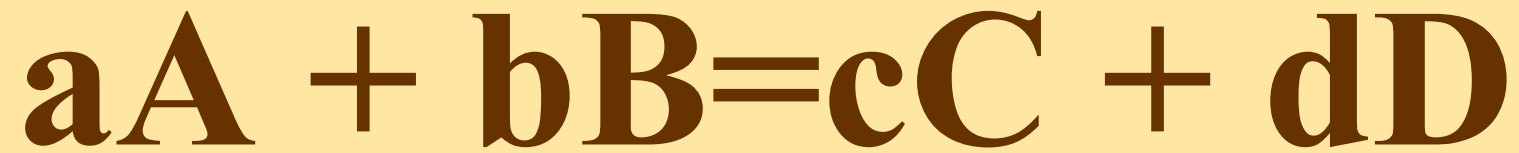
б) $n=1$



в) $n>1$



Кинетическое уравнение сложной реакции



$$V = k C_A^m C_B^n$$

- m и n – небольшие целые или дробные числа, определяются опытным путем (не совпадает с коэффициентами в уравнении)

- **Пример:** Реакцию $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ провели при одном давлении, а затем при давлении в 10 раз большем.

Как изменилась скорость реакции, если кинетическое уравнение сложной цепной реакции имеет вид:

$$V = k [\text{H}_2]^{0,4} \cdot [\text{O}_2]^{0,3}$$

- **Решение:**

При росте P в 10 раз $[\text{H}_2]$ и $[\text{O}_2]$ ув-ся в 10 раз, тогда $V_1 = k(10[\text{H}_2])^{0,4}(10[\text{O}_2])^{0,3} = 10^{0,7}$

- **Ответ:** Скорость увеличилась в $10^{0,7}$, т.е. в 5 раз

Константа скорости реакции

- Физ. смысл k вытекает из $V = k C_A^a \cdot C_B^b$
- При конц-циях реагентов $C_A = C_B = 1$ моль/л - это удельная скорость реакции
- Константа при постоянной t^0 зависит только от природы веществ и не зависит от их концентрации
- Размерность K
 - $n=0, [K] = [\text{моль/лс}]$
 - $n=1, [K] = [1/\text{с}]$
 - $n=2, [K] = [\text{л/мольс}]$

Период полупревращения

- Время полупревращения ($t_{1/2}$) для реакций называют периодом полураспада (не зависит от начальной концентрации вещества)

$$n = 0; \quad t_{1/2} = C_0/2k$$

$$n = 1; \quad t_{1/2} = 0,69/k$$

$$n = 2; \quad t_{1/2} = 1/C_0k$$

Скорость гетерогенных реакций

- зависит от удельной поверхности и концентраций реагентов в газовой фазе или в растворе

$$V = k S_{\text{уд}}(\text{реаг}) C(\text{реаг})$$

- Пример:** $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{г})}$

$$V = k S_{\text{уд}}(\text{CaO}) C(\text{CO}_2)$$

$S_{\text{уд}}(\text{CaO})$ – уд. поверхность оксида

- Уд. поверхность по ходу реакции мало изменяется , поэтому ее объединяют с конст. скорости р-ции
- Пример: записать кинетическое уравнение гетерогенной реакции:

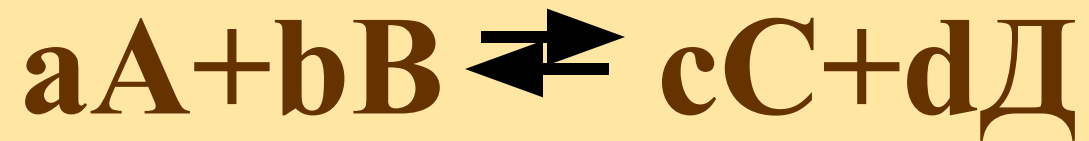


объяснить, почему на тепловых электростанциях уголь перед сжиганием измельчают

Ответ: $V = kS_{\text{уд}}(c)\text{C}(\text{O}_2)$ или $V = k^i \text{C}(\text{O}_2)$

Константа равновесия с позиции кинетики

- Для простой обратимой реакции:



$$V = V_{\text{пр}} - V_{\text{обр}} = k_{\text{пр}} C_A^a C_B^b - k_{\text{обр}} C_C^c C_D^d$$

- В состоянии равновесия:

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

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

Зависимость скорости от температуры

(Правило Вант-Гоффа)

- При увеличении температуры на 10 градусов скорость простой реакции возрастает в 2 ÷ 4 раза:

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{T - T_0}{10}}$$

$T > T_0$ - температурный коэф-т

Теория активации Аррениуса

- **Хим. реакция может происходить только при столкновении активных частиц, т.е. тех, которые обладают характерной для данной реакции энергией, необходимой для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками частиц**

Энергия активации
(E_a , кДж/моль) – это
избыточный запас энергии
молекулы над средне
статистическим запасом
энергии, позволяющий
молекуле реализовать хим.
взаимодействие

- Согласно молекулярно-кинетической теории газов для каждой системы существует порог энергии E_a , начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции

E_a меняется от 0 до 500 кДж/моль

- E_a - велика, скорость реакции – мала
- E_a – мала, скорость – велика

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

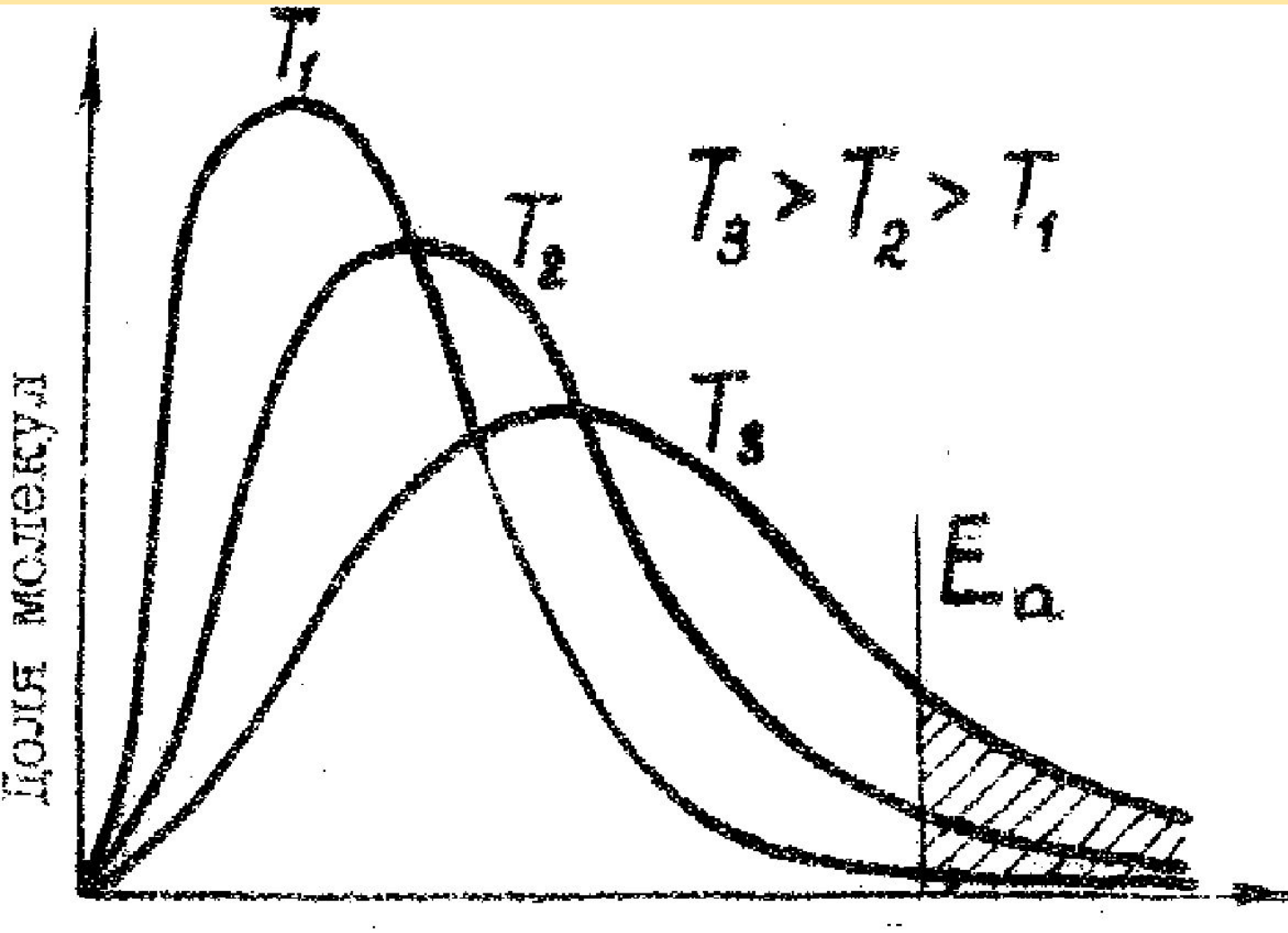
ПРЕДЭКСПОНЕНТА И ЭКСПОНЕНТА

- Предэкспоненциальный множитель (A) дает некоторую характеристику полного числа столкновений

- $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ доля результативных столкновений

Распределение молекул газа по их энергии при различных t^0

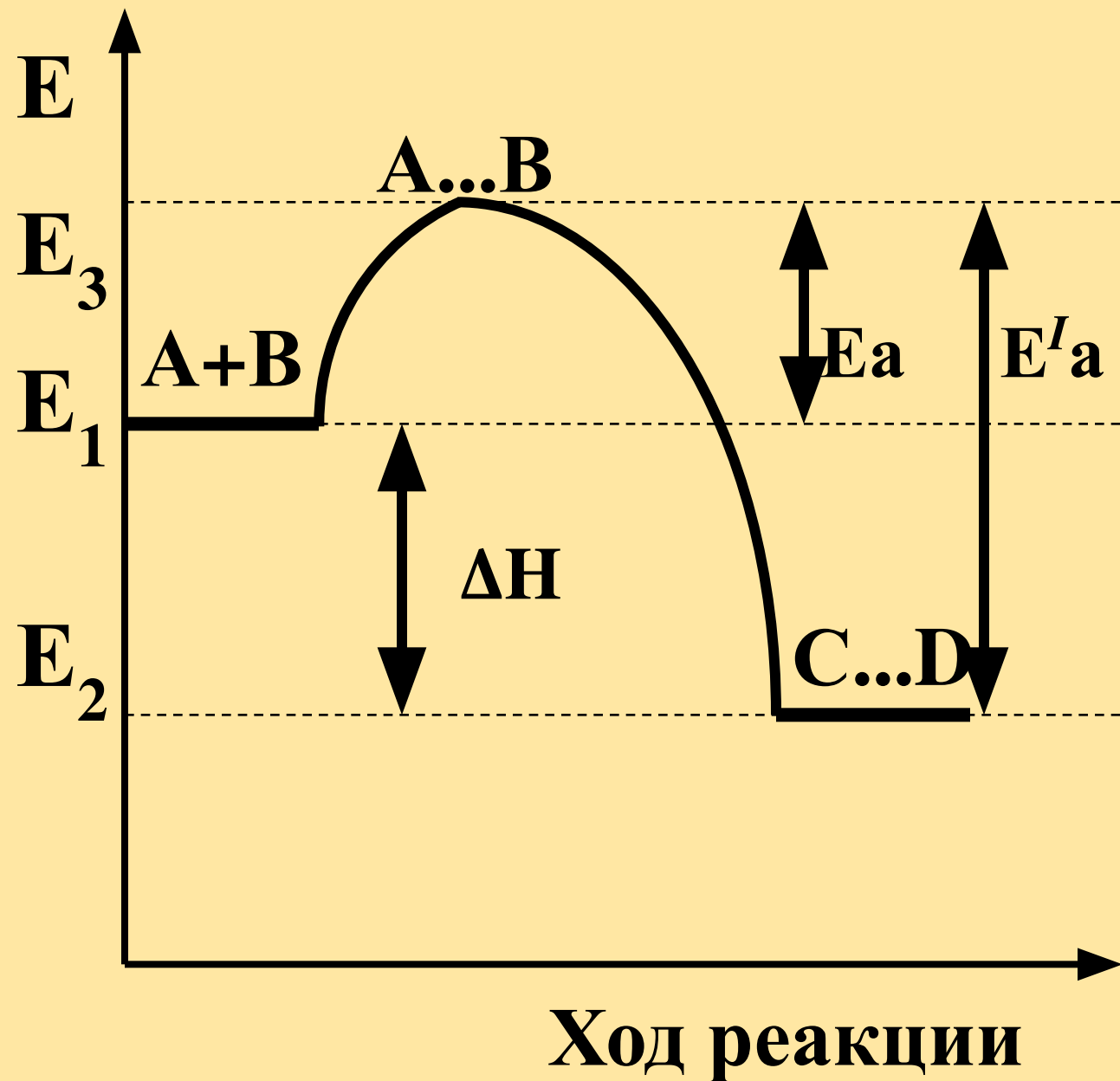
(Исследования Максвелла – Больцмана)



При ув-ии t^0
доля молекул,
имеющих
энергию $\geq E_a$
ув-ся

Это приводит к
увеличению
скорости

Энергетический профиль экзотермической реакции



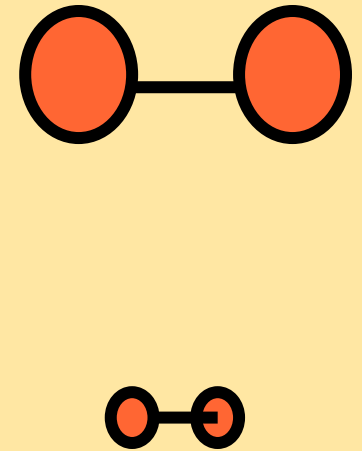
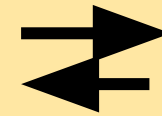
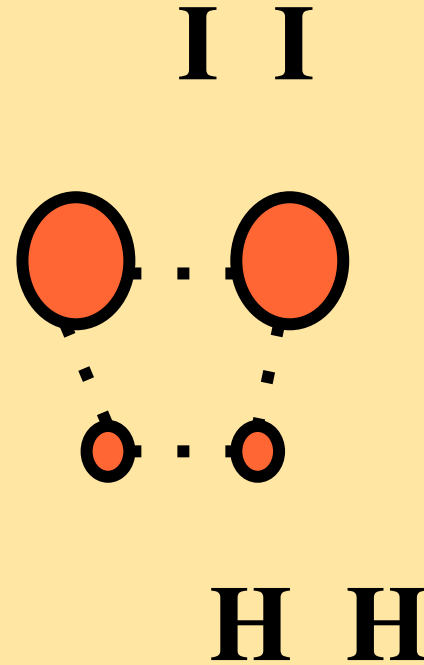
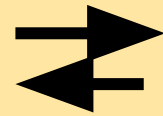
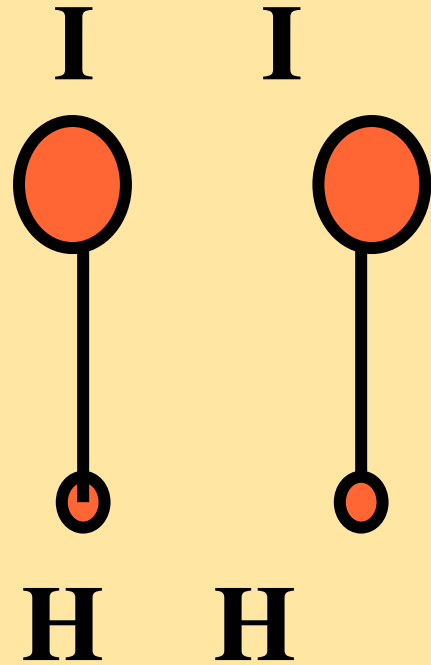
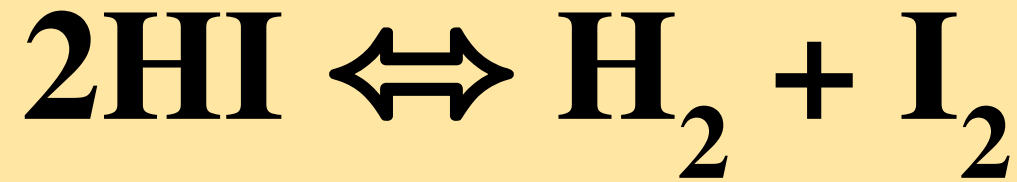
A...B – активир.
комплекс

E_1, E_2, E_3 - средняя
энергия молекул
реагентов, продуктов,
переходного
состояния

$E_a = E_3 - E_1$ - энергия
активации.

E'_a - энергия
активации обратной
р-ции

Промежуточный активированный комплекс



Реагенты

Активированный
комплекс

Продукты

комплекс

Определение энергии активации

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

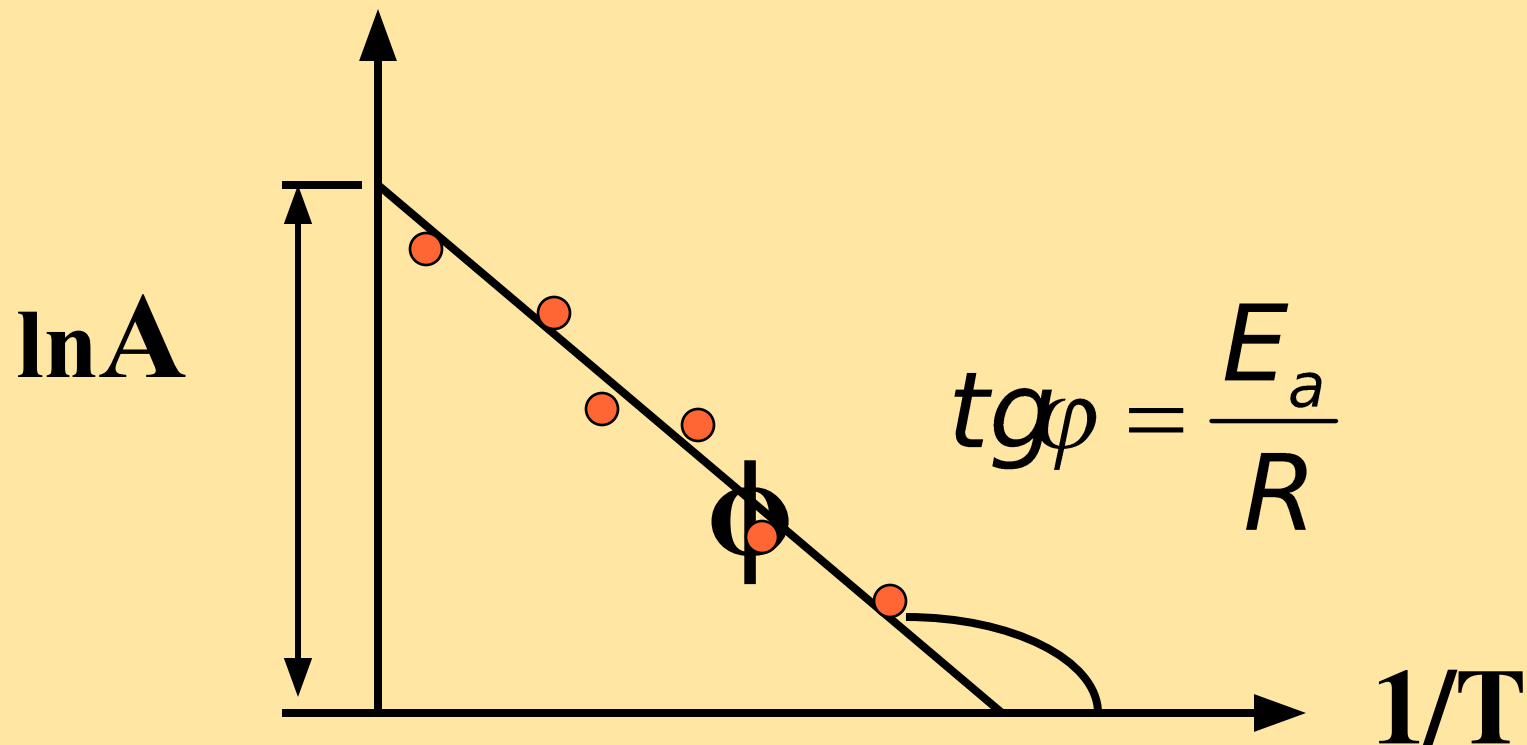
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}$$

Графическое определение E_a

E_a и A находят из графика в аррениусовских координатах ($\ln k$ — $1/T$)

$\ln k$



Способы активации молекул

- термический
- светом
- ионизирующее излучение
- γ , \bar{e} , p^+ , n^0 - излучение
- корпускулярные и др.
- механохимическая
- звуковая активация

Каталіз

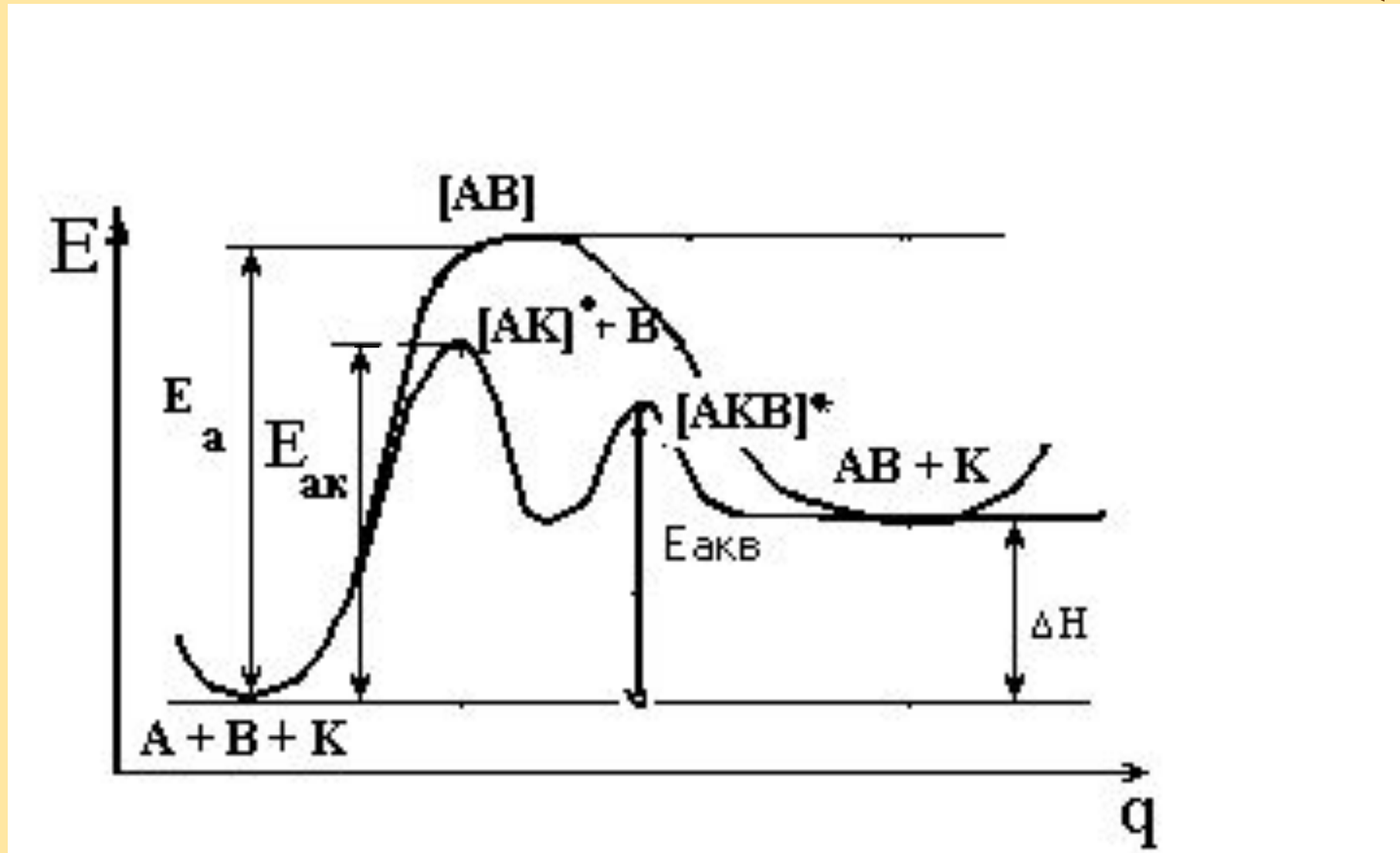
- **Катализ** – это явление ускорения реакции под действием веществ не расходующихся в реакции
- **Каталитические реакции** – это реакции, в которых изменяется путь при неизменных реагентах и продуктах

- **Катализатор** – это вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным
- **Еа** промежуточных стадий с участием катализатора меньше, чем **Еа** р-ции без катализатора

Энергетический профиль реакции

$A + B = AB$ (без катализатора)

$A + B + K \rightarrow [AK] + B \rightarrow [AKB] \rightarrow AB + K$ (с кат.)





$E_{\text{ак}} = 69 \text{ кДж/моль}$ в присутствии катализатора (Pt), тогда при 500 К :

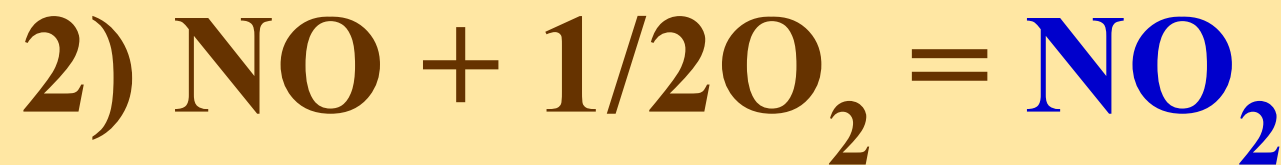
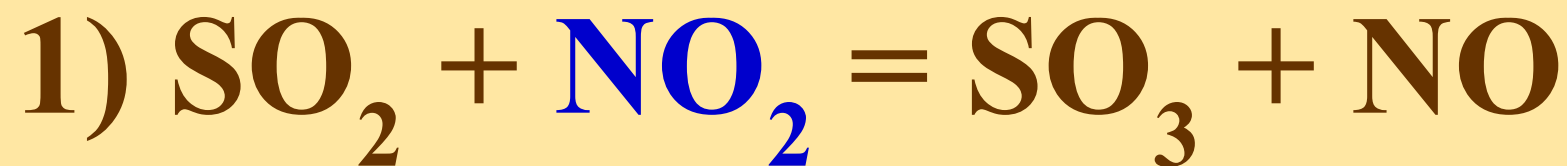
$$\frac{k'}{k} = \frac{k'_0}{k_0} \cdot e^{\frac{184000 - 69000}{8,31500}} = \frac{k'_0}{k_0} e^{\frac{115000}{4155}} = \frac{k'_0}{k_0} e^{27,7} \approx \frac{k'_0}{k_0} 10^{12}$$

Гомогенный катализ

(кат-р и реагент образуют одну фазу)

Пример: получение SO_3 окислением SO_2
в технологии получения H_2SO_4

Катализатор NO_2 ; все вещества - газы



Гетерогенный катализ

- Получение H_2SO_4 с помощью Pt кат-ра



- Эффективность гетерогенных кат-ров больше чем гомогенных
- Скорость реакций в гомогенном катализе зависит от концентрации кат-ра, а для гетерогенного - от его удельной поверхности