

# 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)

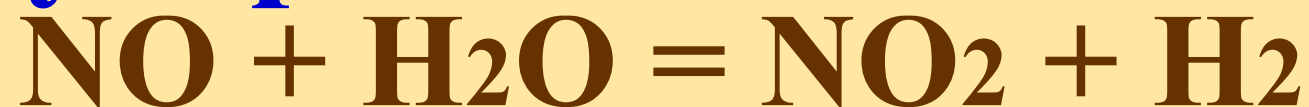
# Молекулярность реакций

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

- **Мономолекулярные**



- **Бимолекулярные**



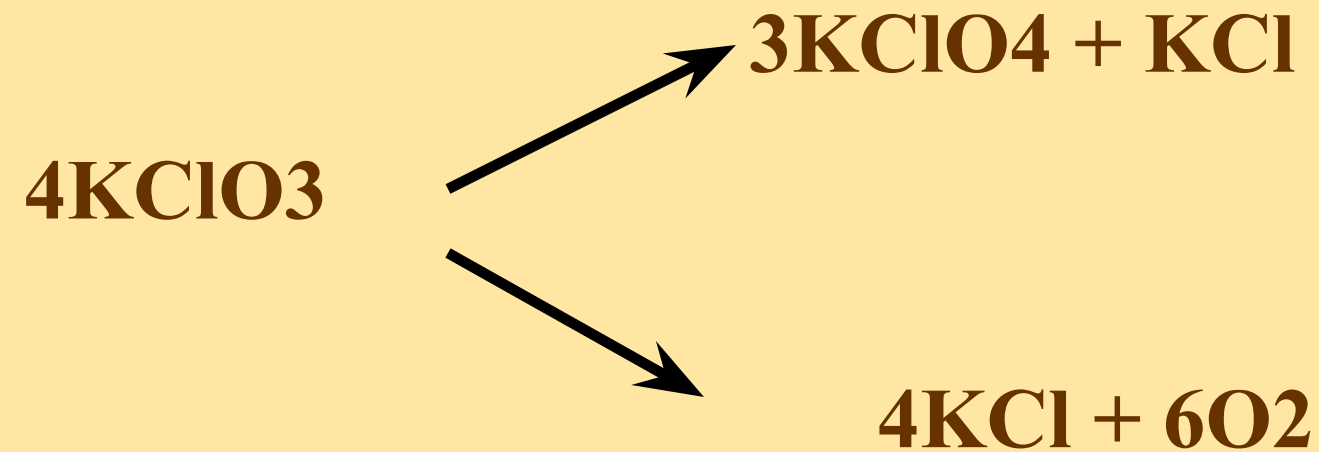
- **Тримолекулярные**



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



- **Параллельные**



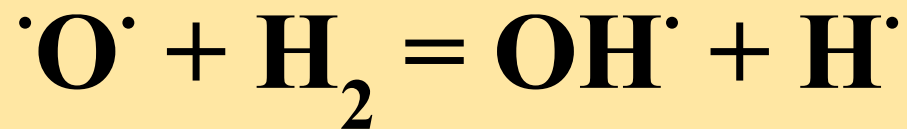
# Цепные - неразветвленные р-ции

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





# Цепные - разветвленные реакции



Обрыв цепи осуществляют ингибиторами  
[Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 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.)**

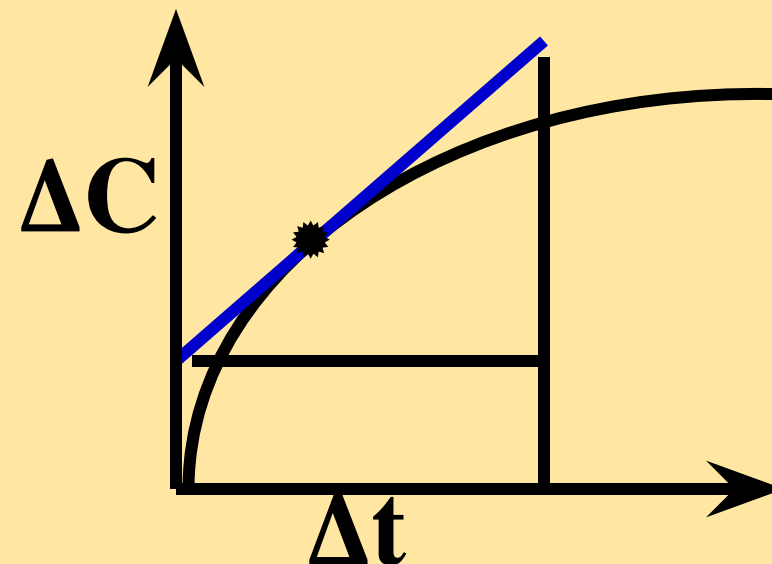
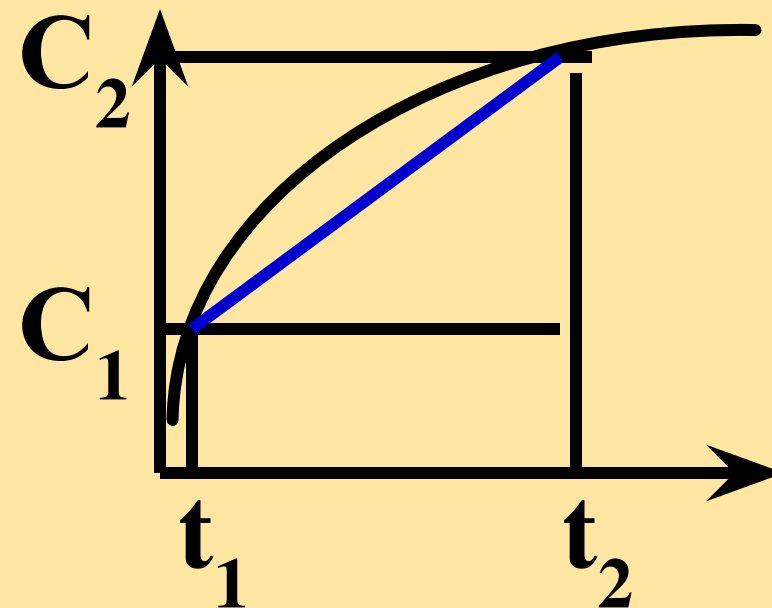
# Скорость средняя и мгновенная

- 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

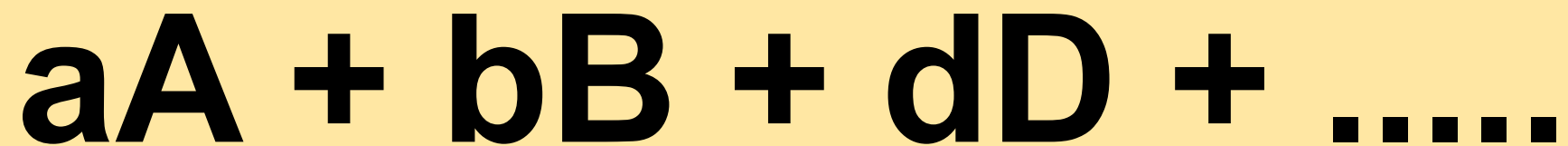
# **Влияние природы и концентрации реагентов на скорость реакций**

## **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**

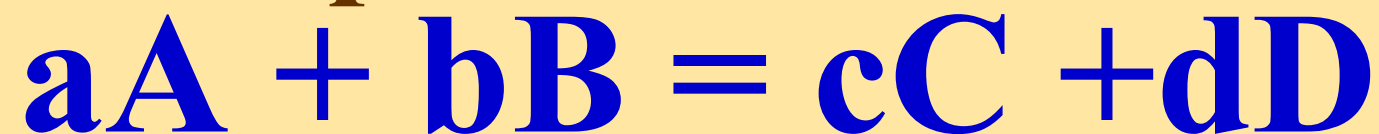
- В общем случае:



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

# Кинетическое уравнение

- Для простой реакции:

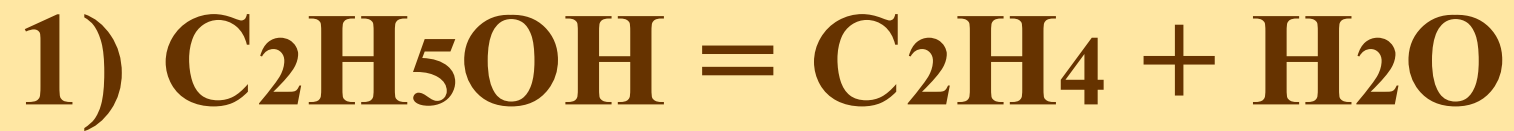


математическое выражение ЗДМ:

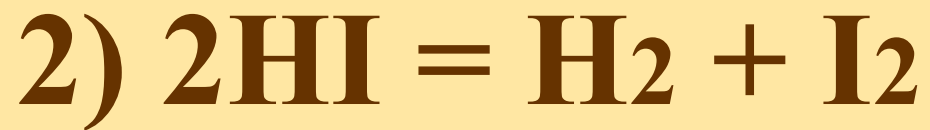
$$V = k C_A^a C_B^b$$

- $V$  – 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



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



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



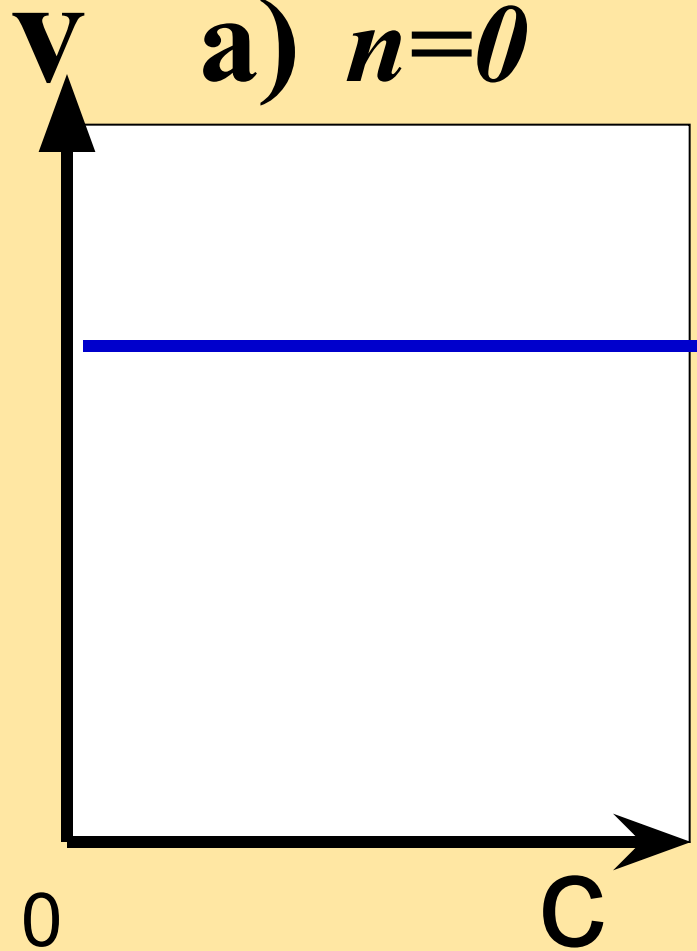
$$V = kC^2(\text{NO})C(\text{Cl}_2)$$

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

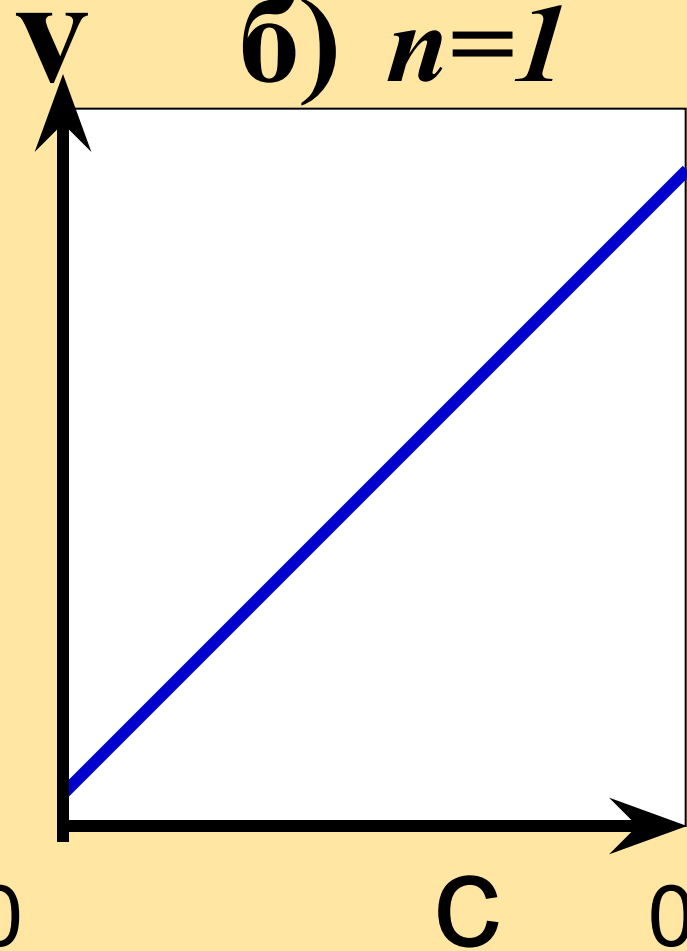
# Графическое определение $n$

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

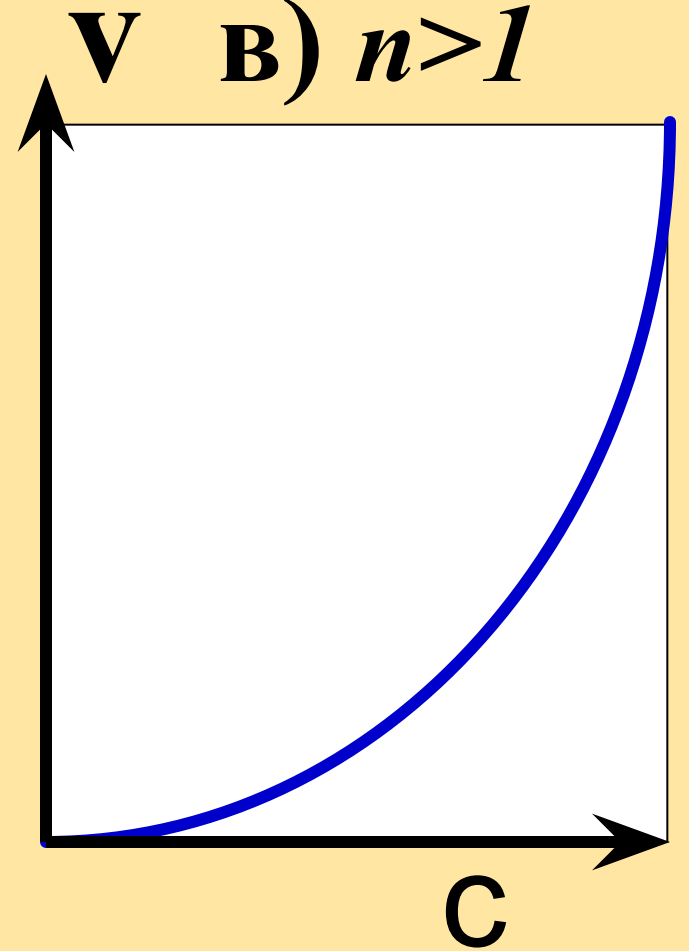
а)  $n=0$



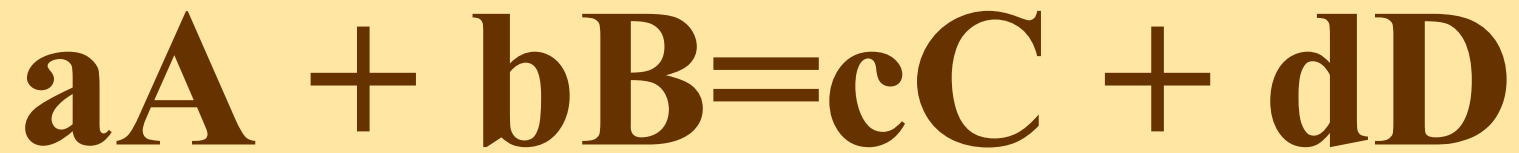
б)  $n=1$



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:

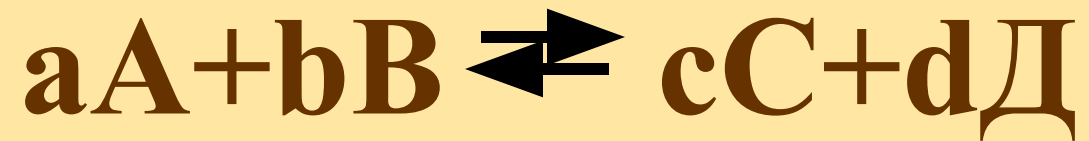


объяснить, почему на тепловых электростанциях уголь перед сжиганием измельчают

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

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

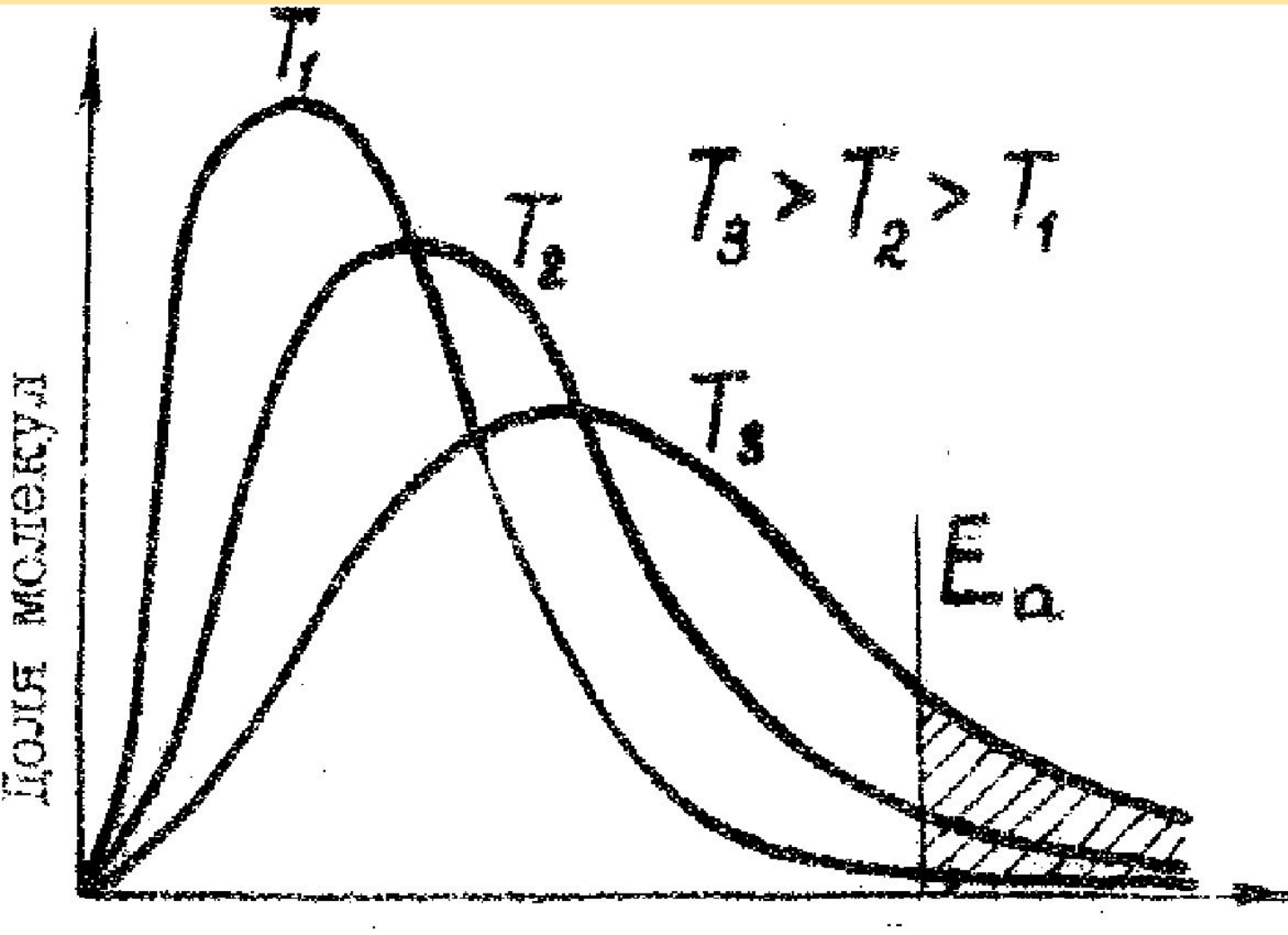
# ПРЕДЭКСПОНЕНТА И ЭКСПОНЕНТА

- 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 $t^0$

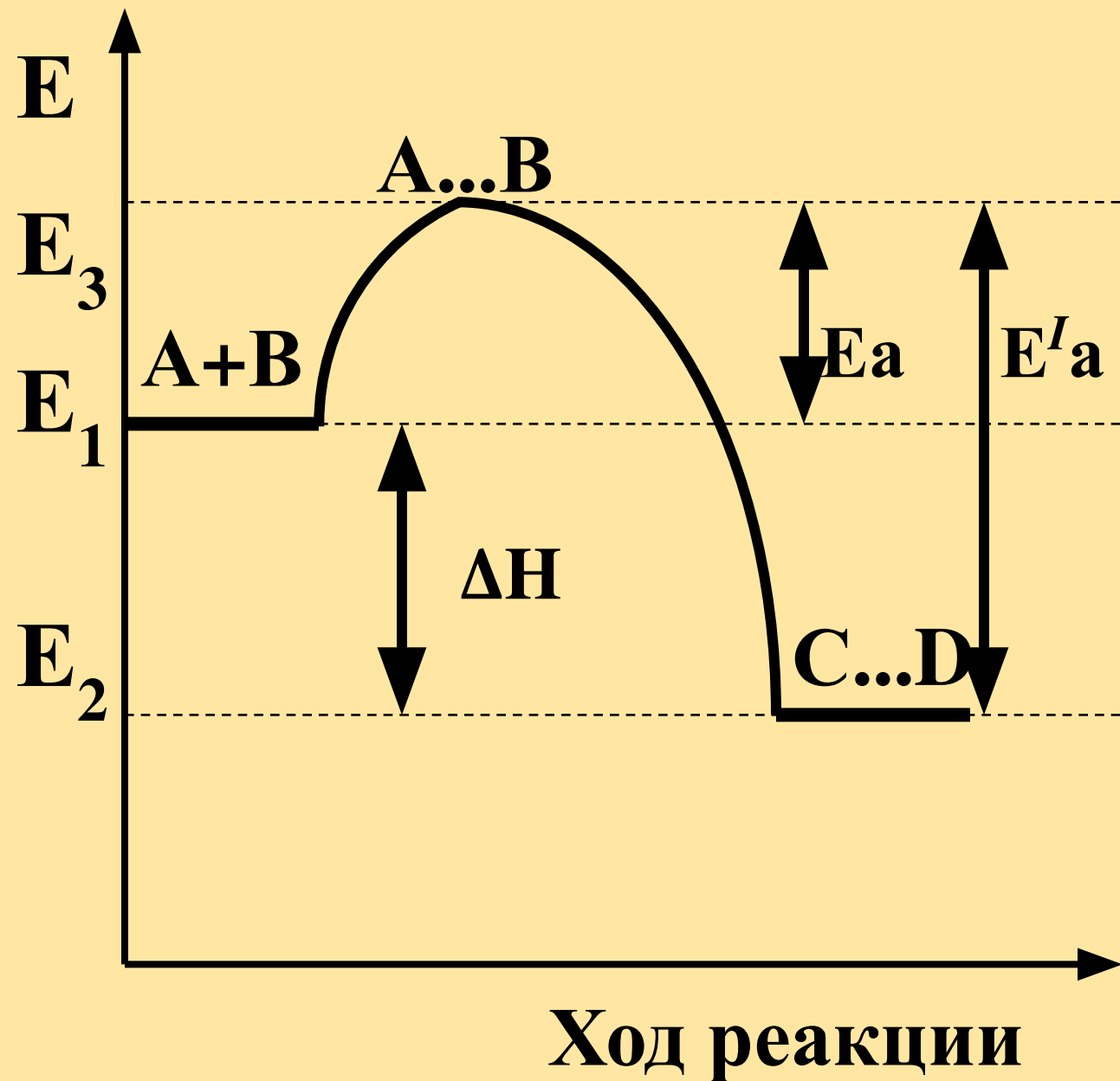
(Исследования Максвелла – Больцмана)



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

Это приводит к  
увеличению  
скорости

# Энергетический профиль экзотермической реакции



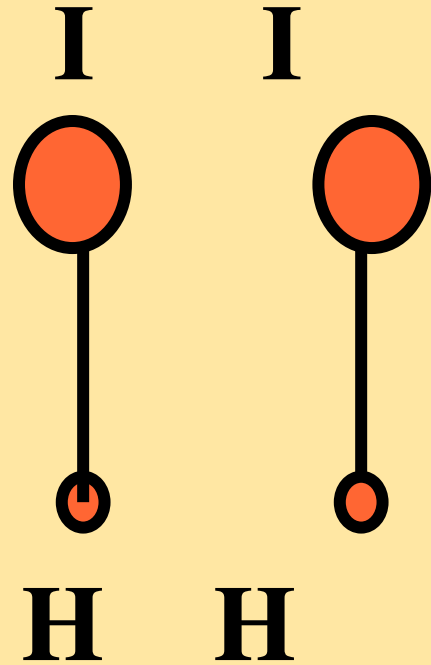
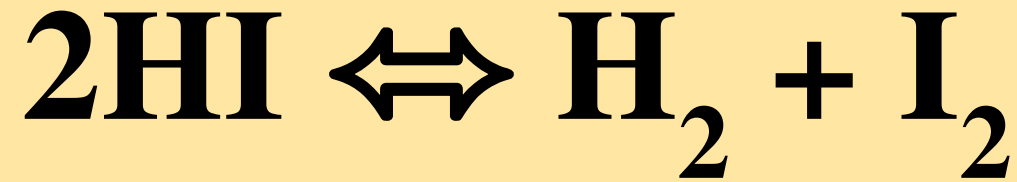
**A...B** – активир.  
комплекс

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

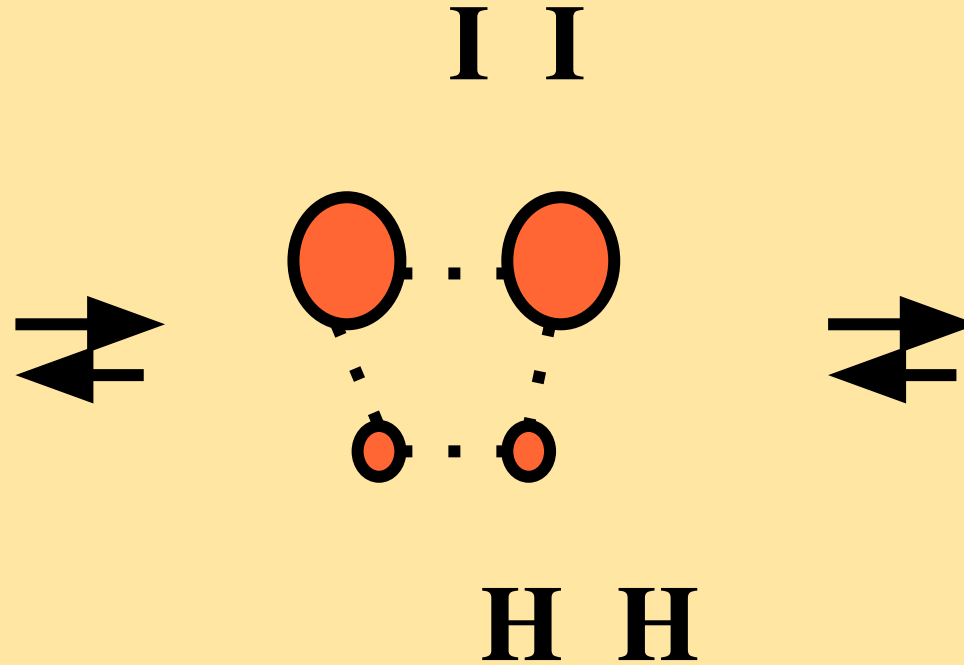
$E_a = E_3 - E_1$  - энергия  
активации.

$E'_a$  - энергия  
активации обратной  
р-ции

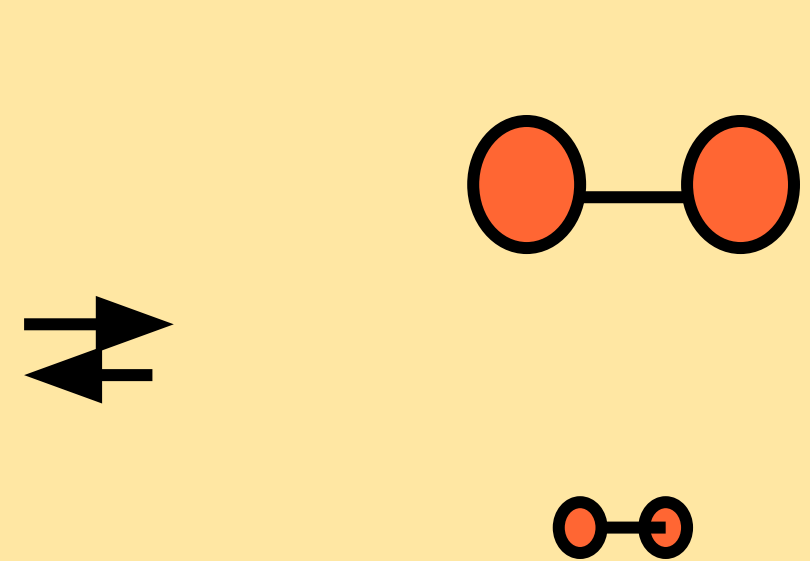
# Промежуточный активированный комплекс



Реагенты



Активированный  
комплекс



Продукты

# Определение энергии активации

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

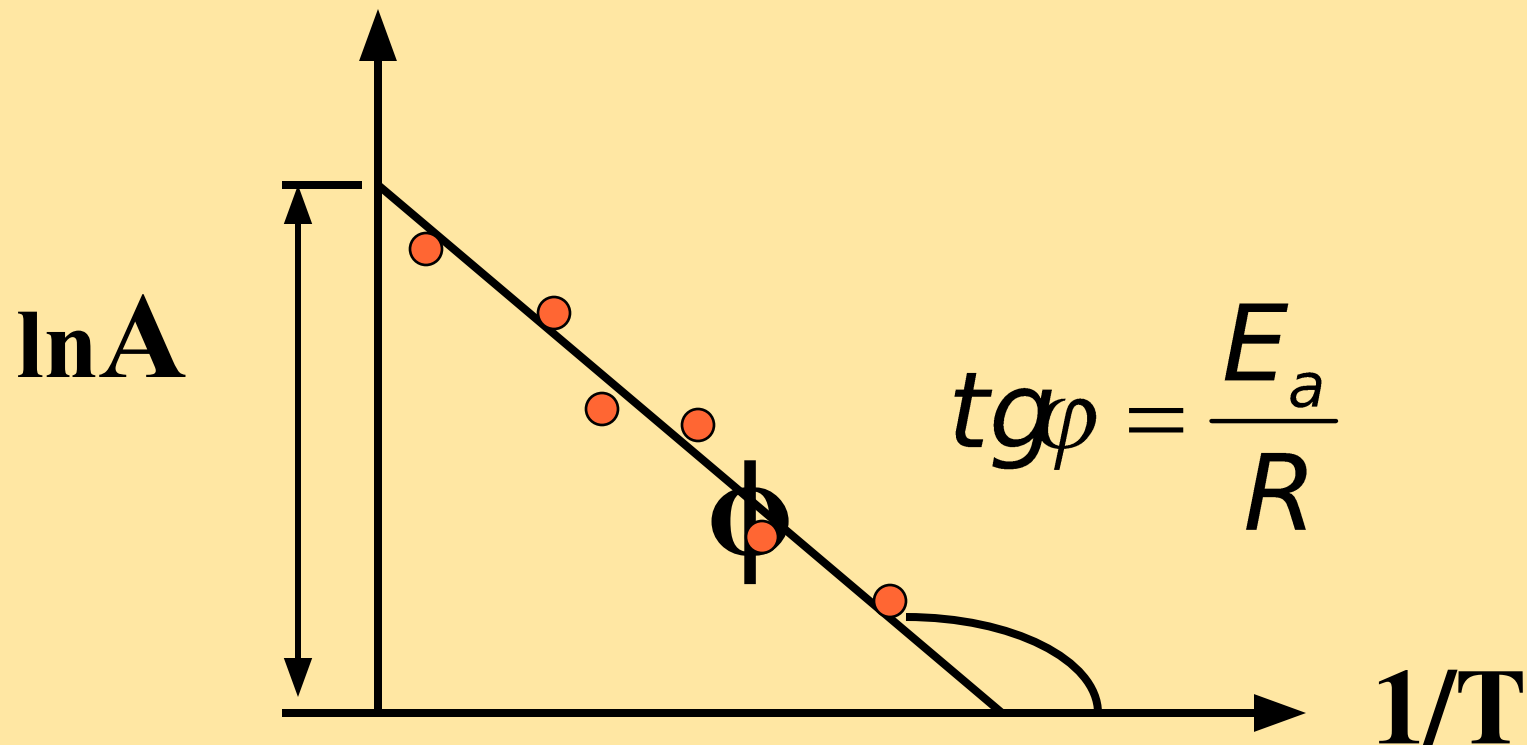
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

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

# 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
- $\gamma$ ,  $\bar{e}$ ,  $p^+$ ,  $n^0$  -излучение
- корпускулярные и др.
- механохимическая
- звуковая активация

# Каталіз

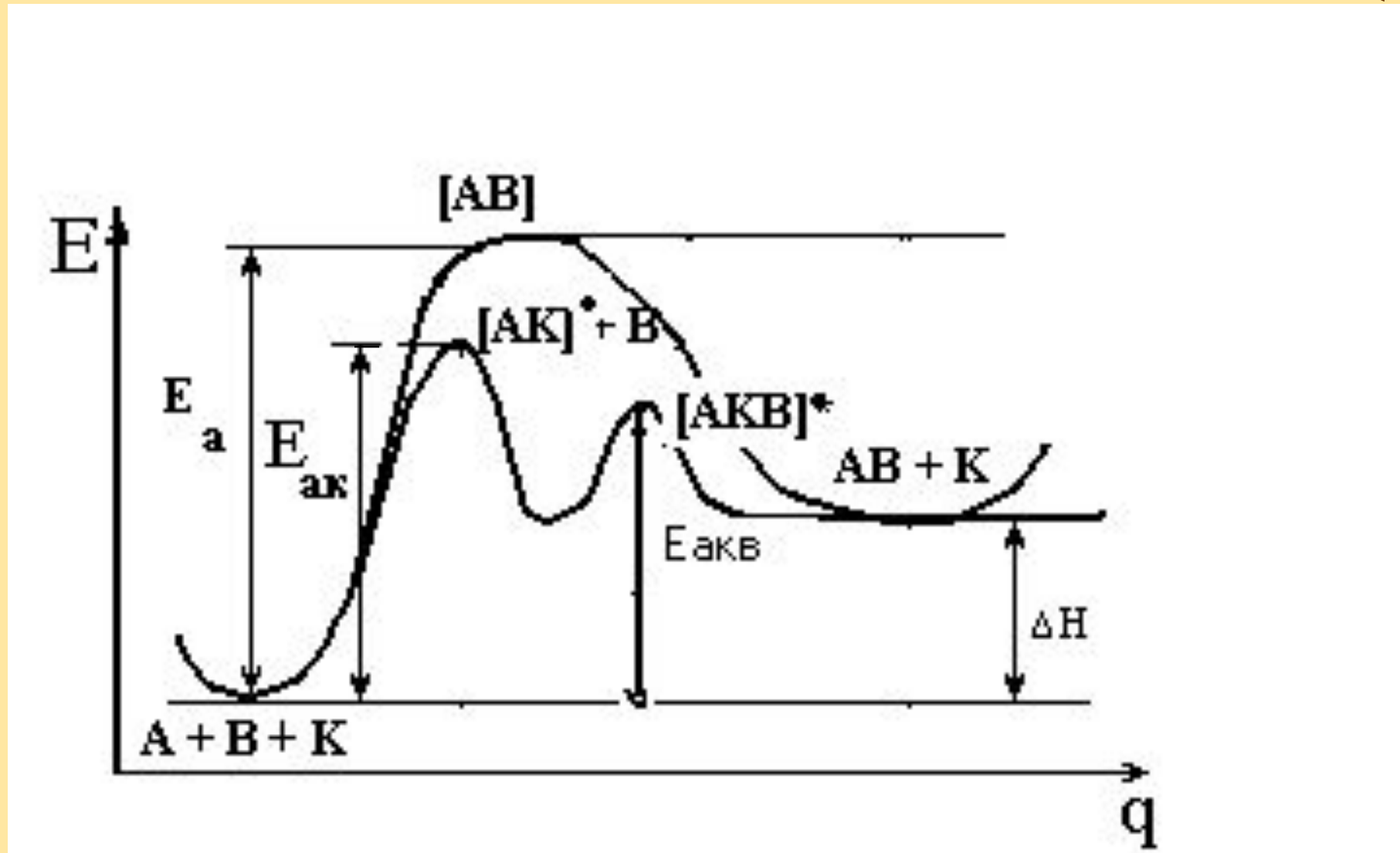
- **Катализ** – это явление ускорения реакции под действием веществ не расходующихся в реакции
- **Каталитические реакции** – это реакции, в которых изменяется путь при неизменных реагентах и продуктах

- **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  $500 \text{ К}$ :

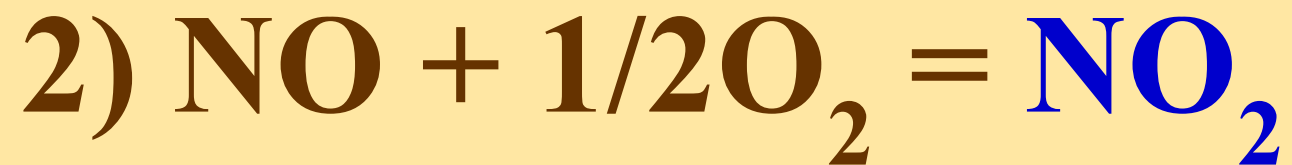
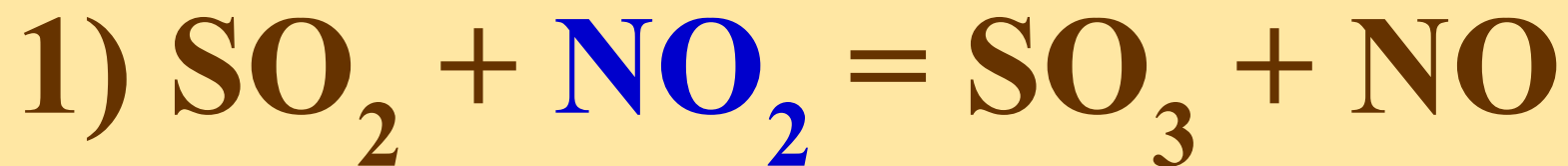
$$\frac{k'}{k} = \frac{k'_0}{k_0} \cdot e^{\frac{184000 - 69000}{8,31500}} = \frac{k'_0}{k_0} e^{\frac{115000}{4155}} = \frac{k'_0}{k_0} e^{27,7} \approx \frac{k'_0}{k_0} 10^{12}$$

# 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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