

Химическая кинетика

Скорость химических реакций

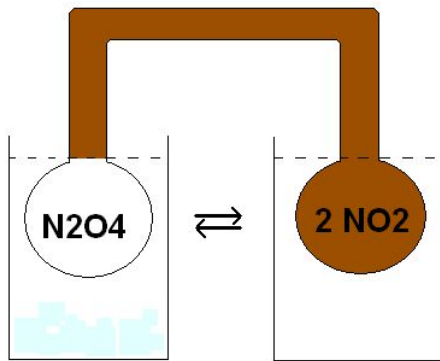
Механизм химической реакции

- это подробная картина, раскрывающая какие частицы, в какой последовательности и каким образом, реагируя между собой, осуществляют химическую реакцию.

Классификация химических реакций по механизму: Простые (элементарные)

-

реакции, которые осуществляются за однократное столкновение частиц



Сложные -

совокупность нескольких элементарных реакций

- Последовательные
- Параллельные
- Обратимые
- Фотохимические
 - Цепные
- Каталитические
- Колебательные

Классификация реакций по числу фаз в системе

Гомогенные –

*реакции, протекающие в
однородной среде
(одной фазе)*

Гетерогенные –

*реакции,
происходящие на
границе раздела фаз*



Скорость химической реакции

- это изменение концентрации веществ (реагентов или продуктов) в единицу времени.

Для реакций вида:



$$\begin{aligned} V &= -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = \\ &= \frac{1}{\nu_C} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dC_D}{dt} \end{aligned}$$



Факторы, влияющие на скорость химической реакции:

- Концентрация
- Химическая природа веществ
 - Температура
 - Механизм
 - Катализ
- Прочие условия



Зависимость от концентрации

закон действующих масс в кинетике:

Для реакции вида: $\nu_A \mathbf{A} + \nu_B \mathbf{B} \rightarrow \nu_C \mathbf{C} + \nu_D \mathbf{D}$

$$V = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B},$$

где

C_A, C_B – концентрации

k – константа скорости

n_A, n_B – частные порядки

$n = n_A + n_B$ – общий порядок



▪ Химический смысл K

K не зав. от конц. и характеризует влияние на скор
х.р. природы реаг. в-в

K – количественная мера реакционной
способности молекул

Чем $\uparrow K$, тем \uparrow эффективность
взаимодействия молекул

$$V_{\text{мгн.}} = k \quad \text{при } [A] = [B] = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

K – удельная скорость реакции



Особенности кинетики реакций первого порядка

1) Время полупревращения (полураспада)

$$V = - dC / dt = k \cdot (C_0/2)$$

$$- dC / (C_0/2) = k \cdot dt$$

$$\ln (C_0 / (C_0/2)) = k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k$$

2) Время достижения определенной степени превращения

$$\ln (C_0 / (C_0 - aC_0)) = k \cdot t_a \Rightarrow t_a = \ln (1 / (1-a)) / k$$

3) Время полного превращения

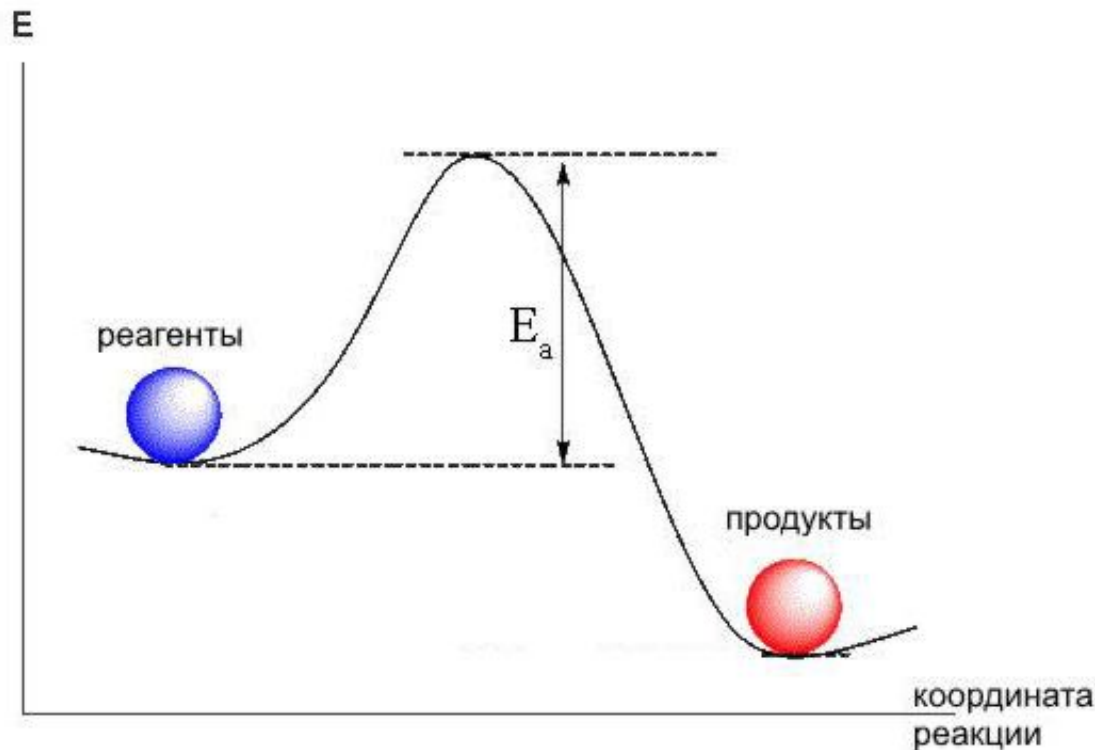
$$C \rightarrow 0 \Rightarrow t \rightarrow \infty$$



Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ.

Энергия активации

Энергия активации (E_a , кДж/моль) – это избыточная энергия по сравнению со средним ее значением, которой должны обладать взаимодействующие частицы для совершения химического превращения.



Тип реакции	Природа реагирующих частиц	Энергия активации, кДж/моль
$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$	Валентно-насыщенные молекулы	$E_a \approx [80 - 240]$
$A + A \rightarrow A_2$	Атомы, свободные радикалы	$E_a \approx [1 - 60]$
$A^+ + B^- \rightarrow AB$	Ионы, частицы с зарядами противоположного знака	$E_a \approx [0; 60]$

Уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT), \text{ где}$$

k – константа скорости, A – предэкспоненциальный коэффициент, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в К

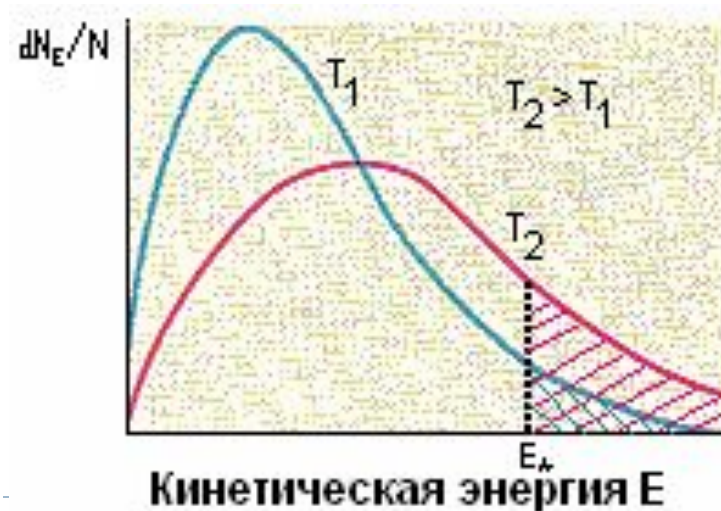


Зависимость скорости реакции от температуры

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10° скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза

$$V_{t_2} / V_{t_1} = \gamma^n,$$

где $n = (t_2 - t_1) / 10$, γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа

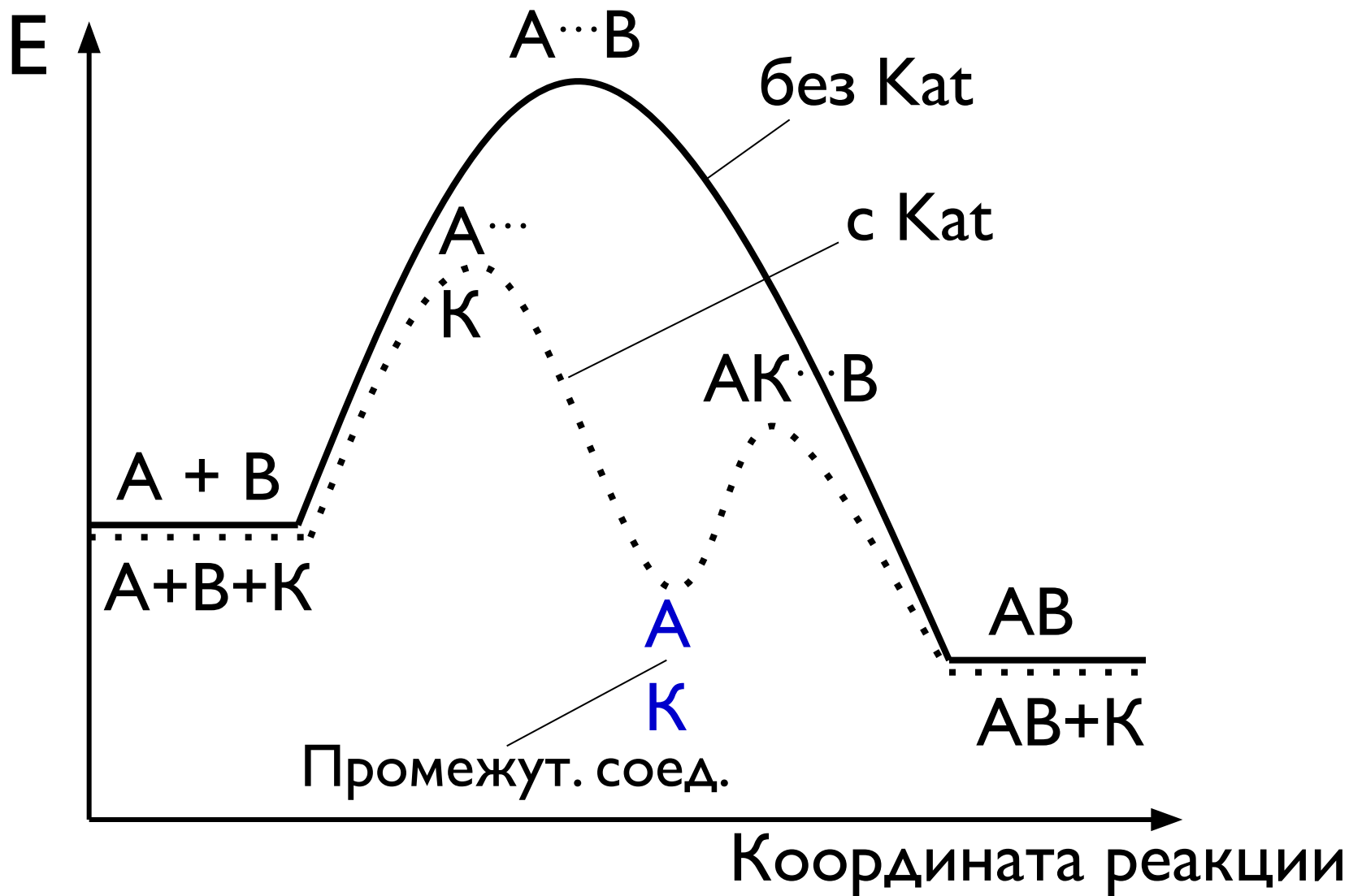


Катализ

Катализ - процесс изменения скорости химической реакции при введении дополнительных веществ, катализаторов.

Катализатор - вещество, изменяющее скорость химической реакции, но в результате реакции остающееся без изменений. Он снижает энергию активации реакции и способствует благоприятной ориентации реагентов.





Роль катализатора

k - без kat

$k_{\text{кат}}$ - с kat

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

$$k_{\text{кат.}} = A \cdot e^{\frac{-E_{a \text{ кат.}}}{RT}}$$

$$\frac{k_{\text{кат.}}}{k} = \frac{A \cdot e^{\frac{-E_{a \text{ кат.}}}{RT}}}{A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}}$$