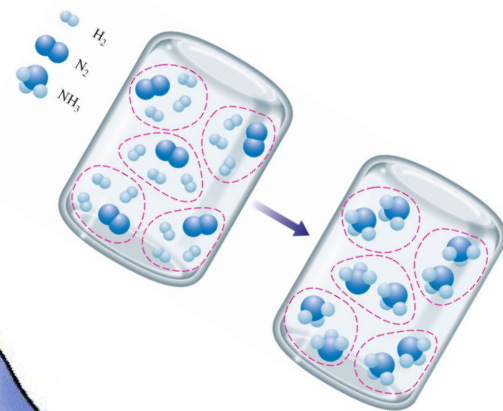


КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ СПБГЭТУ

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ



ВЕСЕННИЙ СЕМЕСТР 2015-2016 УЧ.ГОД.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика – раздел физической химии, в котором химические превращения веществ изучаются как процессы, протекающие **во времени**, исследуются закономерности, определяющие скорости этих превращений, а также их механизмы

Формальная (феноменологическая) или макрокинетика – описание химического превращения проводится на основании экспериментальных данных о текущих концентрациях (парциальных давлениях) реагентов

Молекулярная или микрокинетика – описание процессов производится на микроуровне с учетом свойств реагирующих частиц

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Прямая задача – определение скоростей химических реакций и концентраций участников этих реакций в любой момент времени

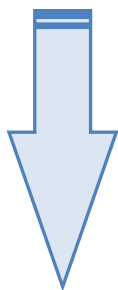
начальные условия

(начальные концентрации участников реакции)

вид кинетического уравнения

(определяется механизмом химической реакции)

Обратная задача – определение вида кинетического уравнения, описывающего реакцию



кинетические данные

(зависимости концентраций

участников реакции от времени $C^i = f(t)$)

механизм реакции

- константа скорости химической реакции
- порядок химической реакции

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

**Химическая реакция – процесс,
при котором происходит разрыв
существующих связей и образование новых**

Необходимо:

- столкновение реагирующих частиц
- наличие у этих частиц
достаточного запаса энергии
- оптимальное расположение частиц
друг относительно друга в пространстве

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая реакция – процесс, при котором происходит разрыв существующих связей и образование новых

Необходимо:

- **столкновение реагирующих частиц**
- наличие у этих частиц достаточного запаса энергии
- оптимальное расположение частиц друг относительно друга в пространстве

Молекулярность, определяется числом частиц (молекул, атомов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химической реакции

Мономолекулярные реакции

- реакции разложения, перегруппировка, полиморфные превращения в твердых телах

Бимолекулярные (тримолекулярные)

- реакции присоединения, замещения, обмена

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

- **столкновение реагирующих частиц**
- наличие у этих частиц достаточного запаса энергии
- оптимальное расположение частиц друг относительно друга в пространстве

Скорость химической реакции

определяется числом соударений (элементарных актов химической реакции), приводящих к химическому превращению в единице объема в единицу времени

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{dC_i}{d\tau} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$$

На практике **СКОРОСТЬ** гомогенных реакций определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени

Скорость **гетерогенной** реакции

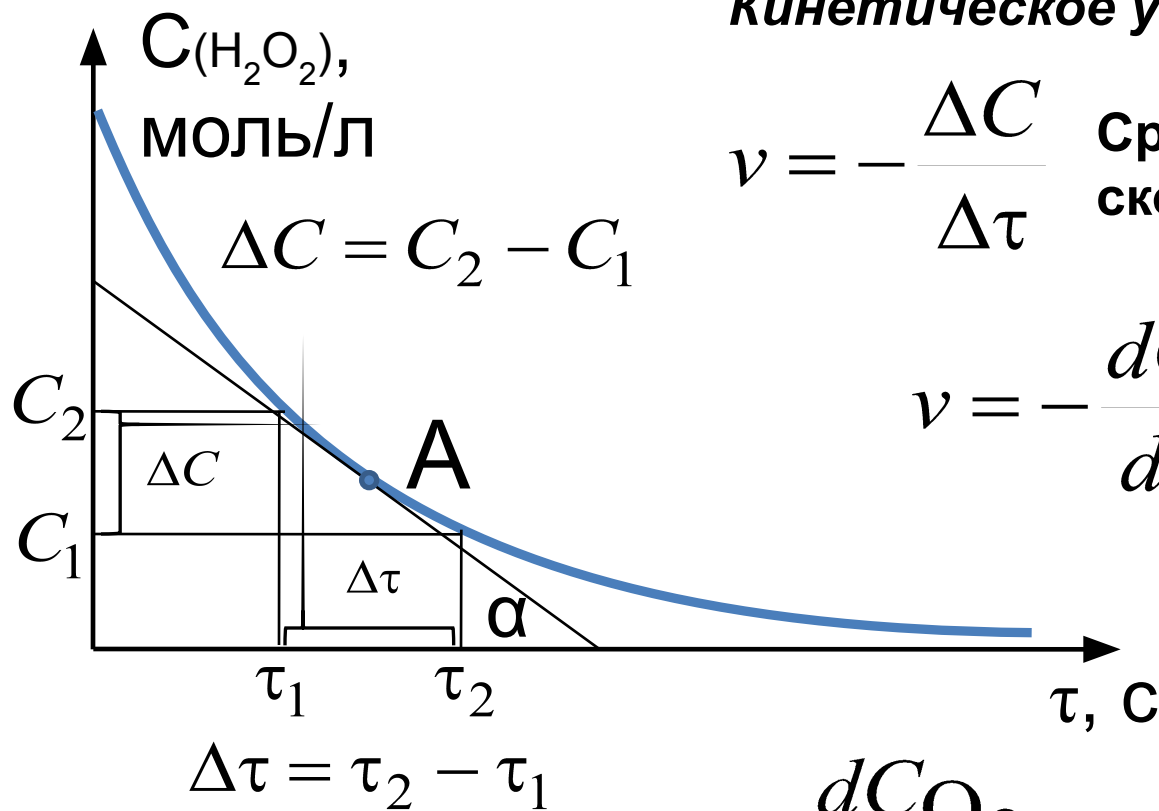
определяется числом молей веществ, вступивших в или образующихся в результате реакции в единицу времени на единице поверхности

$$v_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{d\tau} \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right]$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



Кинетическое уравнение



$$v = - \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad \text{Средняя скорость}$$

$$v = - \frac{dC}{d\tau} \quad \text{Мгновенная скорость}$$
$$v = \text{tg } \alpha$$

$$v = \frac{dC_{\text{O}_2}}{\Delta \tau} = - \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2\Delta \tau}$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость химической реакции зависит от

- Природы реагирующих веществ
- Концентрации реагирующих веществ
- Температуры
- Наличия катализатора
- Величины поверхности раздела (для гетерогенных реакций)
- Прочих энергетических воздействий (светового, радиационного и др.)

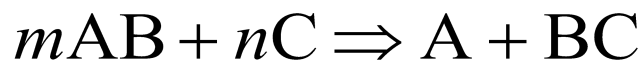
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость химической реакции зависит от

- Природы реагирующих веществ
- **Концентрации реагирующих веществ**
- Температуры
- Наличия катализатора
- Величины поверхности раздела (для гетерогенных реакций)
- Прочих энергетических воздействий (светового, радиационного и др.)

Закон действующих масс

скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ, возведенных в определенные степени



(К. Гульдберг, П.Вааге, 1867 г. Норвегия)

$$v = k \cdot C_C^m \cdot C_{AB}^n$$

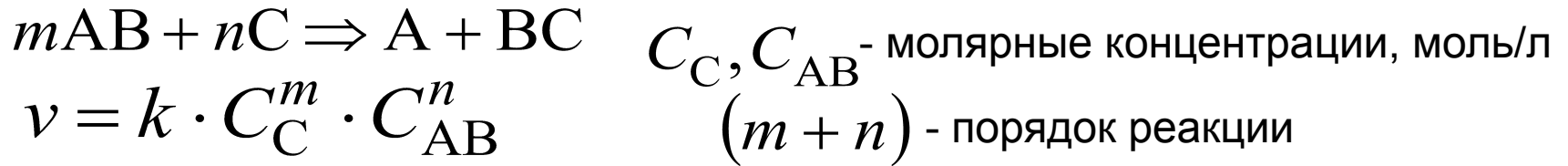
C_C, C_{AB} - молярные концентрации, моль/л

k - константа скорости реакции

$(m + n)$ - порядок реакции

(скорость химической реакции при концентрации реагирующих веществ, равных 1 моль/л)

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



k - константа скорости реакции
(скорость химической реакции при концентрации реагирующих веществ, равных 1 моль/л)

Константа скорости химической реакции **НЕ ЗАВИСИТ** от концентраций (парциальных давлений) участников реакции

и **ЗАВИСИТ** от:

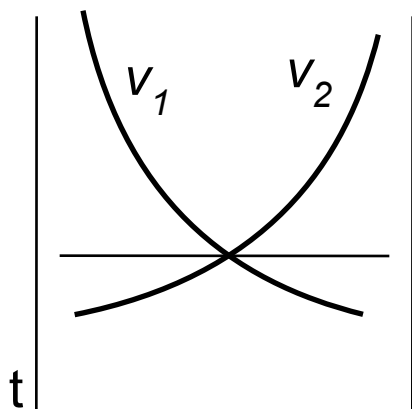
- температуры
- давления (для газофазных реакций, для жидкофазных выражено слабо, т.к. сжимаемость жидкостей очень мала)
- наличия катализатора (или ингибитора)
- ряда других факторов (например, природы растворителя – для реакций, протекающих в растворах)...

ХИМИЧЕСКОЕ

И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Обратимые реакции - химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях

Химическое равновесие - состояние системы, в котором скорость прямой реакции (v_1) равна скорости обратной реакции (v_2)



При химическом равновесии концентрации веществ остаются неизменными

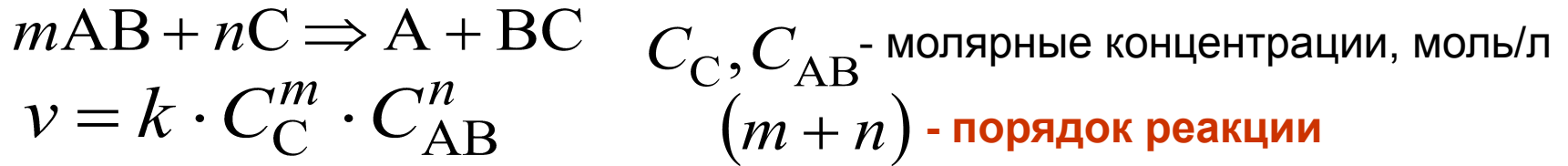
Химическое равновесие имеет динамический характер: прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются

Состояние химического равновесия количественно характеризуется константой равновесия, представляющей собой отношение констант прямой (k_1) и обратной (k_2) реакций

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Константа равновесия **зависит** от **температуры** и **природы** реагирующих веществ и **не зависит** от **присутствия катализаторов**

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



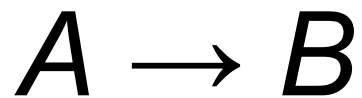
k - константа скорости реакции
(скорость химической реакции при концентрации реагирующих веществ, равных 1 моль/л)

Молекулярность определяется по числу молекул одновременное соударение которых приводит к химическому взаимодействию

Порядок реакции равен сумме показателей степеней у концентрации в уравнении, выражающей зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Порядок реакции устанавливается экспериментально при обработке данных кинетических исследований и основан на решении кинетического уравнения



$$\left. \begin{array}{l} v = -\frac{dC}{d\tau} \\ v = k \cdot C^n \end{array} \right\} \Rightarrow -\frac{dC}{d\tau} = kC^n$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

$A \rightarrow B$ **Необратимые реакции 0-ого порядка**

$n = 0$

где k - константа скорости
необратимой реакции 0-го порядка

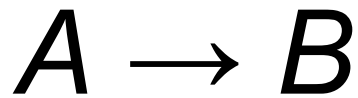
$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^0 \quad -\frac{dC}{d\tau} = k$$

- **концентрация** реагента автоматически **поддерживается постоянной** (например, в насыщенном растворе вещества, контактирующем с избытком этого не растворившегося вещества);
- **скорость** реакции **определяется **Не** концентрацией** реагирующего вещества, которая очень велика и практически не изменяется (или изменяется незначительно) в ходе реакции, а иными факторами – концентрацией катализатора (при гомогенном катализе) или фермента (при ферментативном катализе), количеством поглощенного света (для фотохимических реакций) и др.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Необратимые реакции 0-ого порядка

Графическое определение константы скорости необратимой реакции 0-го порядка

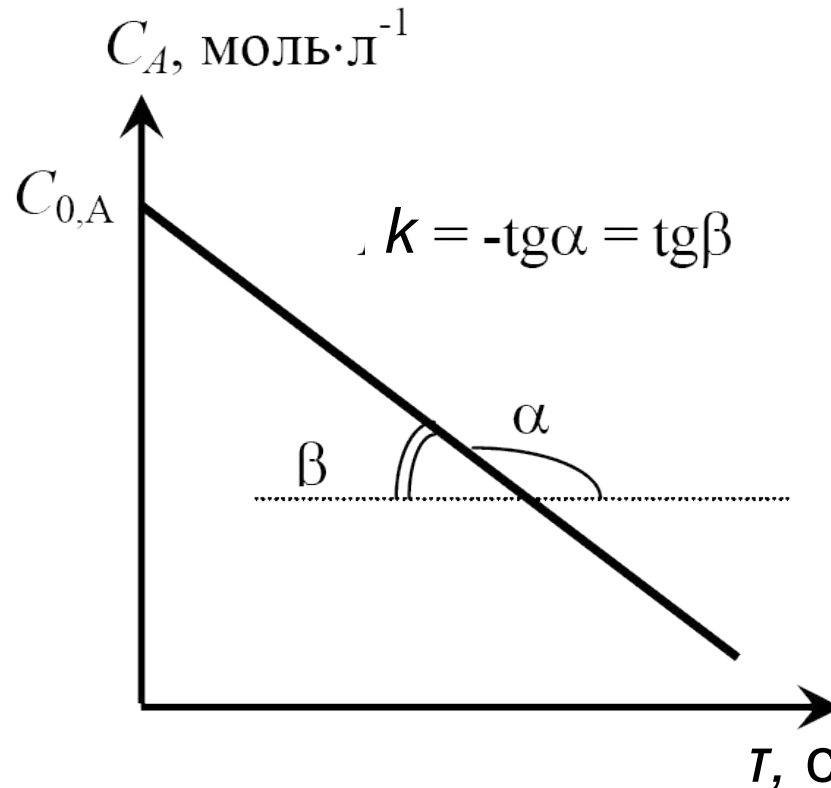


$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^0$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = k$$

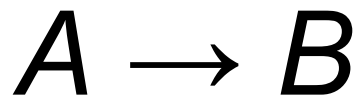
$$k = \frac{1}{\tau} (C_{0,A} - C_A)$$

$$C_A = C_{0,A} - k\tau$$



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Необратимые реакции 0-ого порядка



$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^0$$

$$C_A = C_{0,A} - k\tau$$

Время (период) полупревращения
(полураспада) - время, в течение которого
концентрация исходного вещества
уменьшается в два раза

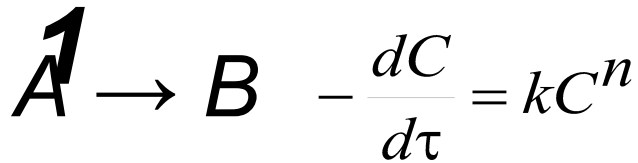
т.е. если $\tau = \tau_{1/2}$ то $C_A = \frac{C_{0,A}}{2}$

Время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{0,A}}{2k}$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

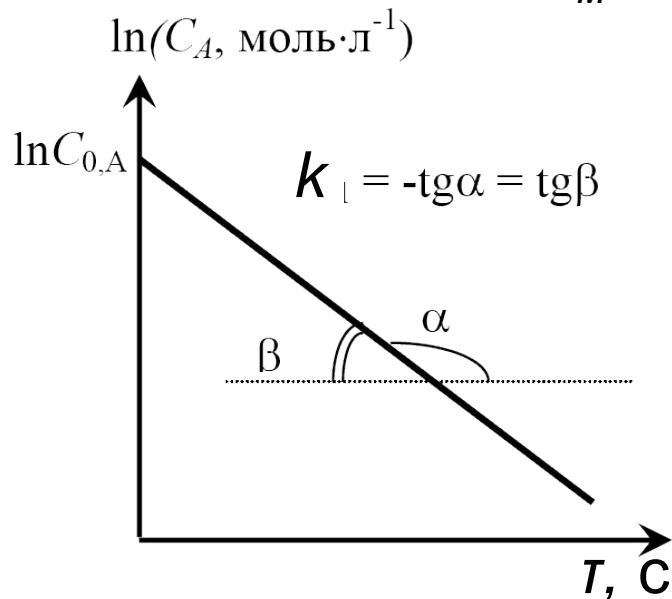
$n = 1$ **Необратимые реакции 1-ого порядка**



$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^1 \quad \rightarrow \text{интегрируем}$$

$$\ln C_A = \ln C_{0,A} - k\tau$$

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = k\tau$$



$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Порядок реакции устанавливается экспериментально при обработке данных кинетических исследований и основан на решении кинетического уравнения $-\frac{dC}{d\tau} = kC^n$

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Координаты, в которых график зависимости C(τ) линеен
0	$-\frac{dC}{d\tau} = k$	$C - \tau$
1	$-\frac{dC}{d\tau} = kC$	$\ln C - \tau$
2	$-\frac{dC}{d\tau} = kC^2$	$\frac{1}{C} - \tau$
n	$-\frac{dC}{d\tau} = kC^n$	$\frac{1}{C^{n-1}} - \tau$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость химической реакции зависит от

- Природы реагирующих веществ
- Концентрации реагирующих веществ
- **Температуры**
- Наличия катализатора
- Величины поверхности раздела (для гетерогенных реакций)
- Прочих энергетических воздействий (светового, радиационного и др.)

правило Вант-Гоффа

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma \cdot 10^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

γ - температурный коэффициент скорости реакции

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в два – четыре раза



Якоб Хендрик Вант-Гофф

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Зависимость скорости химической реакции от температуры

$$\ln k = -\frac{B}{T} + C$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2}$$

Изобара

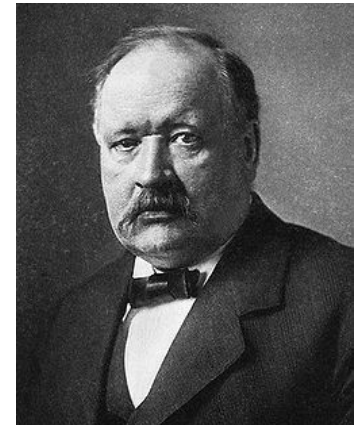
Изохора

химической реакции

химической реакции

Допущения Аррениуса

- реагировать могут не все молекулы, а лишь находящиеся в особой таутомерной форме или активной модификации
- образование активной модификации рассматривается как обратимая реакция, а концентрация этой модификации всегда соответствует термодинамическому равновесию и в принципе ее можно выразить через константу равновесия
- концентрация активной модификации всегда мала и ее образование практически не влияет на концентрацию исходных молекул
- образовавшаяся активная модификация превращается в продукт со скоростью, независимой от температуры



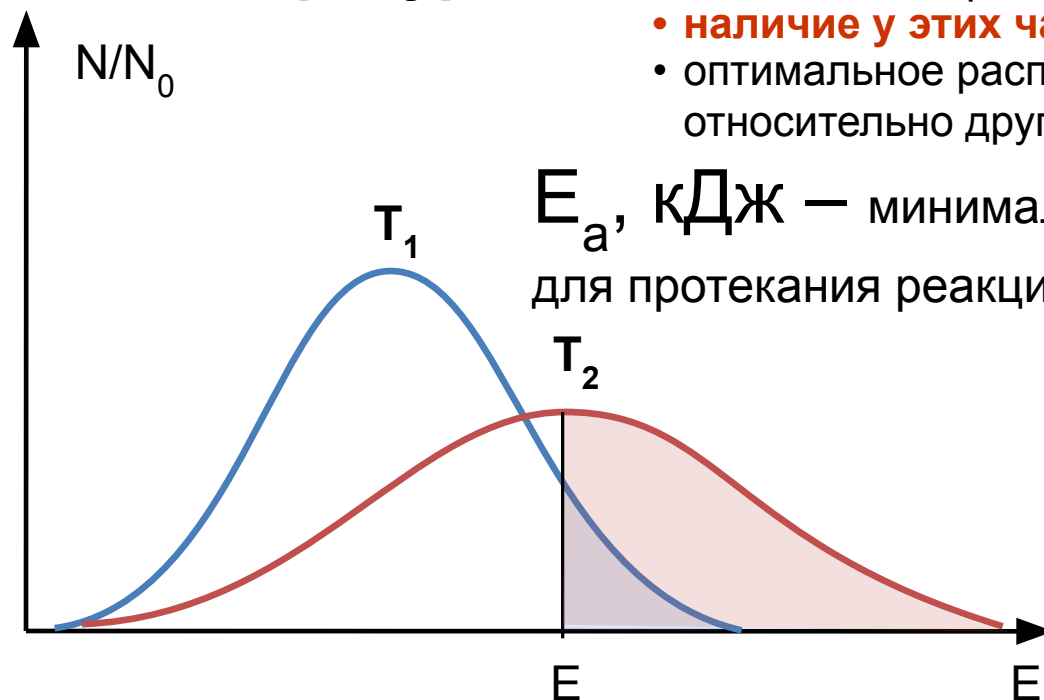
Сванте Август
Аррениус

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

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Зависимость скорости химической реакции от температуры

- столкновение реагирующих частиц
- **наличие у этих частиц достаточного запаса энергии**
- оптимальное расположение частиц друг относительно друга в пространстве



E_a , кДж — минимальная энергия необходимая для протекания реакции — **энергия активации**

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

$$A = Z_0 P$$

Z_0^a — число, пропорциональное числу соударений
 P — стерический множитель, показывающий вероятность столкновений в направлении, благоприятном для перераспределения связей

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Определение энергии активации

Аналитический метод

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

T_1 и T_2

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = R \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Определение энергии активации

Графический

метод

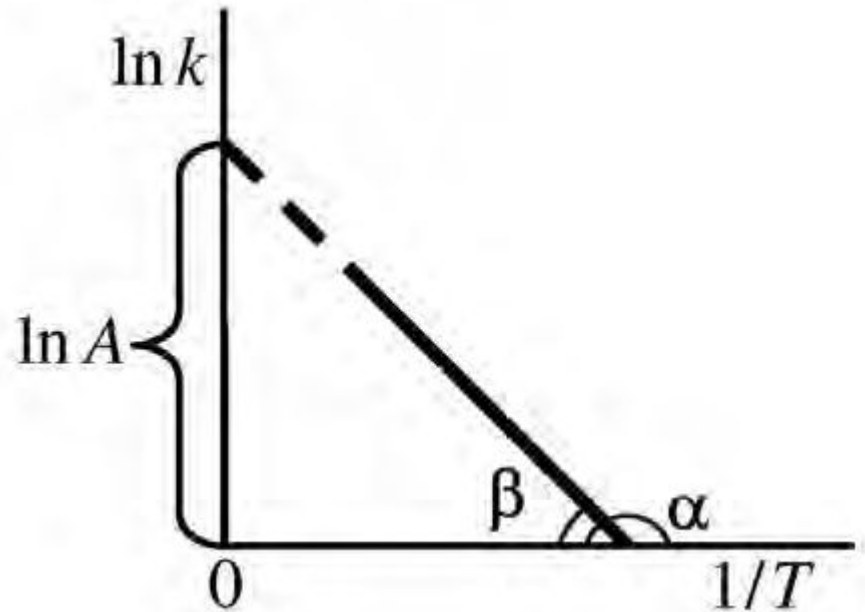
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) \longrightarrow$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta = -\frac{E_a}{R}$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{E_a}{R}$$

$$E_a = R \operatorname{tg} \beta = -R \operatorname{tg} \alpha$$



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость химической реакции зависит от

- Природы реагирующих веществ
- Концентрации реагирующих веществ
- Температуры
- **Наличия катализатора**
- Величины поверхности раздела (для гетерогенных реакций)
- Прочих энергетических воздействий (светового, радиационного и др.)

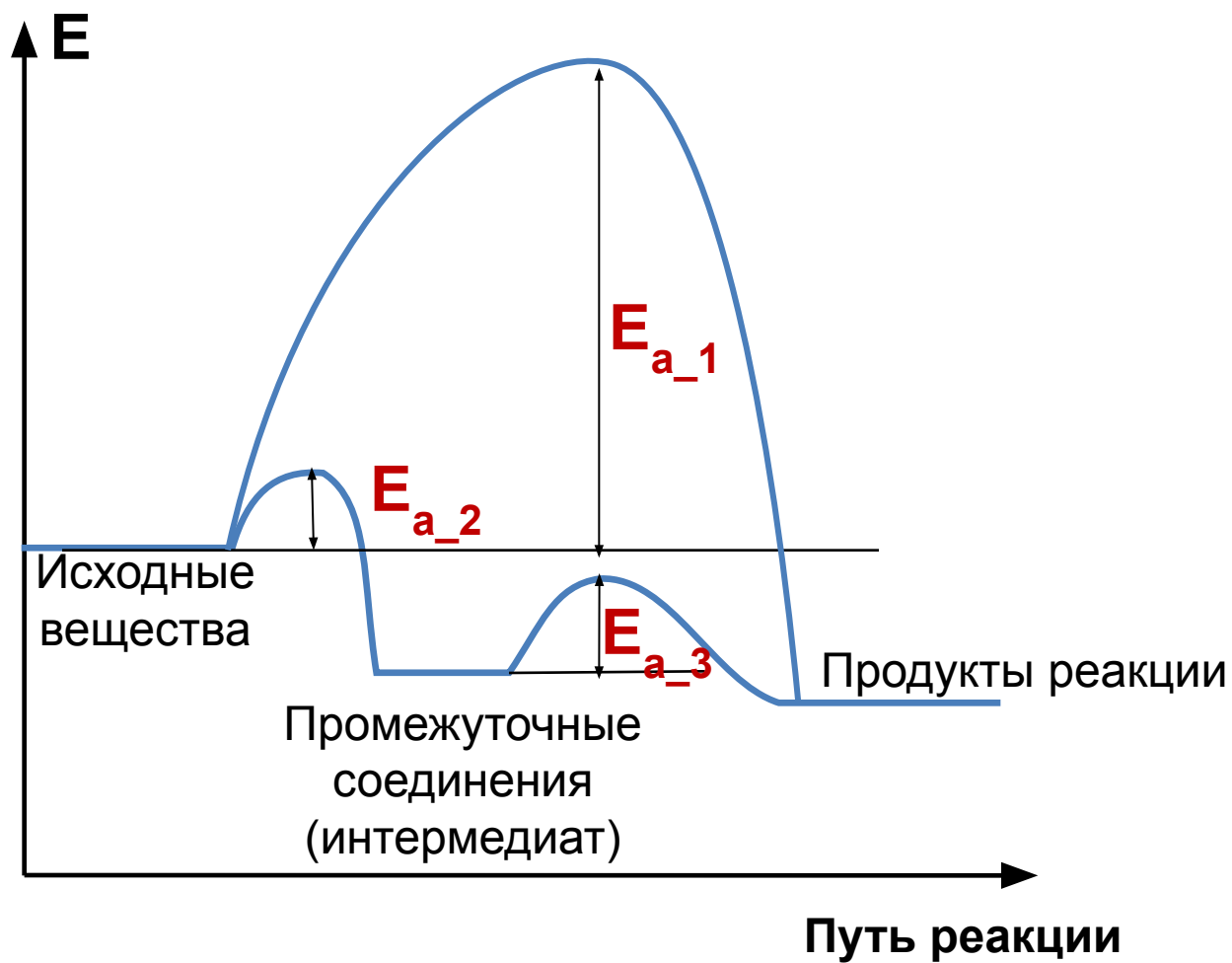
Катализатор – вещество, увеличивающее скорость химической реакции и не расходующееся в процессе взаимодействия

Ингибитор – вещество, уменьшающее скорость химической реакции

Гомогенный катализ – реагенты и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии и между ними нет поверхности раздела

Гетерогенный катализ – реакция проходит на поверхности раздела двух фаз, одна из которых является катализатором

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Сложные реакции

- химические реакции, протекающие более чем в одну стадию

Общая скорость таких реакций определяется скоростью более медленной стадии, называемой *скоростьюопределяющей* или **лимитирующей**

Сделать вывод о том, является реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения её кинетики

Реакция является сложной, если

экспериментально определенные частные порядки реакции не совпадают с коэффициентами при исходных веществах в стехиометрическом уравнении реакции (*частные порядки сложной реакции могут быть дробными либо отрицательными, в кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции*)

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Классификация сложных реакций

Последовательные

реакции сложные реакции, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии (т.е. продукты этой стадии), являются исходными веществами для другой стадии

Параллельные реакции

химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции

Сопряжённые реакции

сложные реакции, протекающие следующим образом:



причём одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Классификация сложных реакций

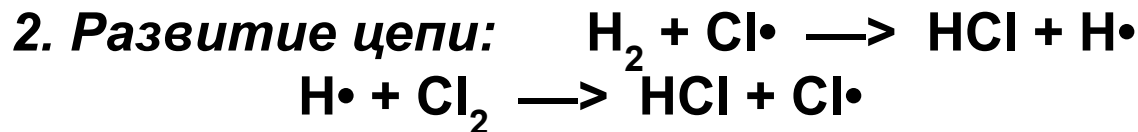
Цепные реакции

реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие

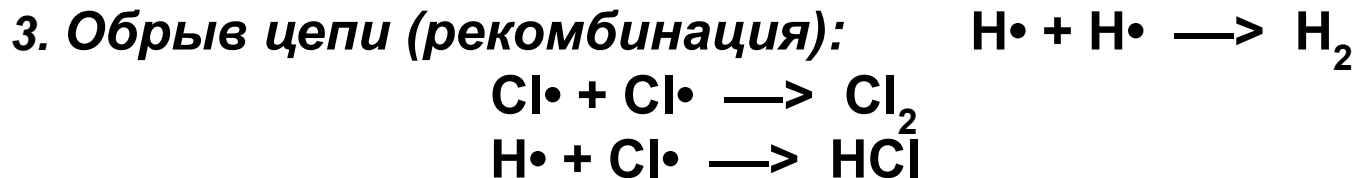
Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии:



Николай Николаевич Семёнов



Стадия развития цепи характеризуется **длиной цепи**, т. е. числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Классификация сложных реакций

Автоколебательные химические реакции

Этого не может быть, потому что этого не может быть никогда!



Б.П. Белоусов



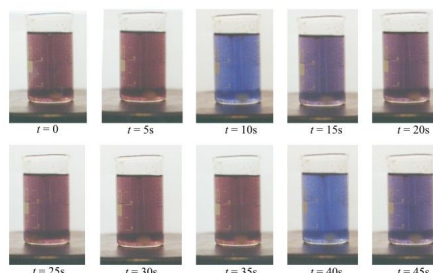
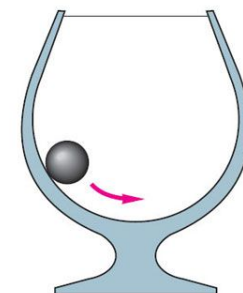
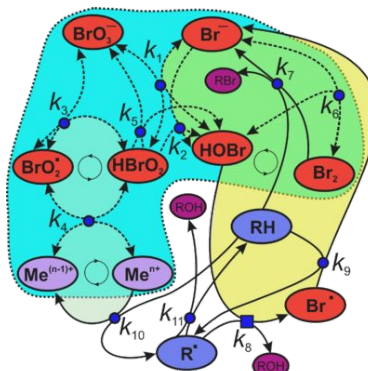
А.М. Жаботинский

1951

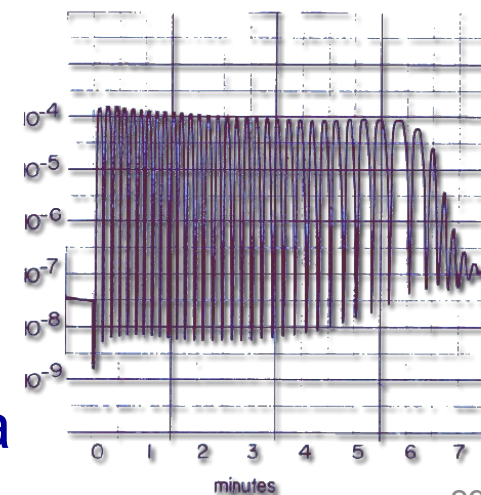
1958

1964

1969



Йодные часы
Бриггса-Раушера
1973



С.Э. Шноль



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Кинетика твердофазных реакций

Механизм разрыва связи

Связь между двумя атомами может разрываться по

Гомолитическому механизму, т.е. с образованием радикалов для разрыва связи требуется энергия активации близкая к энергии этой связи. Чаще реализуется при реакциях в газовой фазе

Гетеролитическому механизму, т.е. с образованием ионов для разрыва связи требуется значительно большая энергия. Чаще реализуется при реакциях в растворах

Цепные реакции – последовательные реакции в которых появление промежуточной активной частицы (чаще всего радикала) вызывает цепь превращений исходных веществ

- зарождение
 - продолжение
 - обрыв цепи
- **Неразветвленные** – в каждом акте образуется столько же радикалов
- **Разветвленные** – число активных частиц возрастает

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Кинетика твердофазных реакций

Основные

особенности происходят на поверхности раздела фаз

- Доставка реагирующих частиц в зону реакции затруднена
- В процессе реакции происходит образование новой фазы

Лимитирующей стадией твердофазных реакций является диффузия реагентов через слой продукта

Скорость диффузии (dn/dt) зависит от площади поверхности раздела (S) и градиента концентраций диффундирующего вещества в слое (dC/dX)

$$\frac{dn}{d\tau} = -DS \left(\frac{dC}{dX} \right)$$

- температура
- малые размеры
- реагенты с повышенной реакционной способностью

