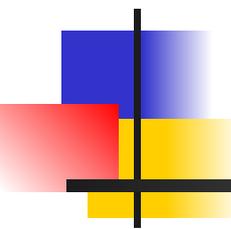


Физическая и коллоидная химия



Лекция: **Химическая кинетика.**

**Основные понятия ЗДМ для скорости
реакции**

Пасека Александра Евгеньевна

Химическая кинетика

■ **Химическая кинетика** – это раздел химии, в котором изучают влияние различных факторов на скорость химической реакции и ее механизм. Рассматриваются только реакции, которые термодинамически разрешены ($\Delta G_{\text{хр}} < 0$).

■ *Разделы кинетики*

По характеру изучаемых процессов:

гетерогенная кинетика

гомогенная кинетика

ферментативная кинетика

фармакокинетика

токсикокинетика

Каждый раздел включает составные части:

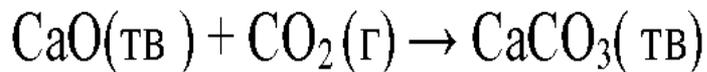
формальная кинетика

молекулярная кинетика

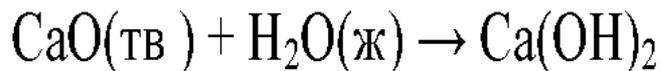
Химическая кинетика

Гетерогенные реакции

- Характеризуются наличием поверхности раздела между реагентами
- Вещества в **различных агрегатных состояниях**
- Примеры:



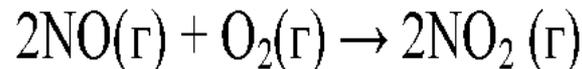
гашение извести:



Гомогенные реакции:

- Характеризуются отсутствием поверхности раздела между реагентами
- Их взаимодействие протекает **в объёме системы.**
- Вещества в одном агрегатном состоянии
- Примеры:

реакции между газами



Химическая кинетика

Средней скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции (ΔC) в единицу времени:

$$v = \pm \Delta C / \Delta t,$$

где $\Delta C = C_2 - C_1$, $\Delta t = t_2 - t_1$; C_1 и C_2 – молярная (моль/л) концентрация любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно.

$[v]$ = моль/л·с - для гомогенной реакции;

$[v]$ = моль/м²·с, для гетерогенной реакции.

В общем случае скорость реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v_t = -dC(A)/dt = -dC(B)/dt = dC(C)/dt = dC(D)/dt.$$

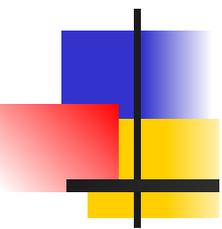
Химическая кинетика

- **Истинная скорость** химической реакции, протекающей в объёме, определяется изменением количества реагента (исходного вещества или продукта реакции) за счёт протекания реакции в единицу времени в единице объёма: $v = \pm 1/V \cdot dn/dt$,
- где V – объём системы, n – количество молей данного реагента, t – время.
- Если протекающая реакция гомогенная, то dn/V – это бесконечно малое изменение молярной концентрации за счёт протекания реакции: $v = \pm dC/dt$.
- В гетерогенных системах реакция протекает на поверхности раздела фаз, за скорость реакции принимают изменение поверхностной концентрации реагентов во времени за счёт протекания реакции (моль/м²·с).

Химическая кинетика

При *изменении объёма системы* скорость реакции выражают через *изменение количества молей* или *массы* во времени за счёт протекания реакции.

Например, для реакции $A+B=P$:



	I. По убыли реагентов	II. По накоплению продуктов
1. По изменению <u>количества</u> вещества	$v_n(A) = -\frac{dn(A)}{dt}; v_n(B) = -\frac{dn(B)}{dt}$	$v_n(P) = \frac{dn(P)}{dt}$
2. По изменению <u>массы</u> вещества	$v_m(A) = -\frac{dm(A)}{dt} = v_n(A) \cdot M(A); \dots$	$v_m(P) = \frac{dm(P)}{dt} = v_n(P) \cdot M(P)$
3. По изменению <u>концентрации</u> вещества	$v_c(A) = -\frac{dc(A)}{dt} = \frac{v_n(A)}{V}; \dots$	$v_c(P) = \frac{dc(P)}{dt} = \frac{v_n(P)}{V}; \dots$

Мгновенная скорость – это скорость реакции в данный момент времени t . Она определяется производной от концентрации по времени $v_t = \pm dC/dt$ (моль/л·с, моль/л·час).

Химическая кинетика

Под **механизмом химической реакции** понимают последовательность отдельных стадий процесса, приводящих к продуктам реакции.

По **механизму протекания** реакции: простые и сложные.

Число частиц реагентов, взаимодействующих друг с другом в одной элементарной реакции, и превращающихся в продукты называется **молекулярностью** реакции.

По молекулярности различают реакции:

1) мономолекулярные: $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B + C$



2) бимолекулярные: $A + B \rightarrow C$ или $2A \rightarrow B$



3) тримолекулярные: $A + 2B \rightarrow C$ или $3A \rightarrow B$



Химическая кинетика

СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Последовательные

параллельные (конкурирующие)

последовательно - параллельные

цепные

циклические

сопряженные

фотохимические

$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ протекает в две стадии:

1-стадия: $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$;

2-стадия: $2\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$.

Химическая кинетика

Стадия, имеющая наименьшую скорость, называется **лимитирующей**. Она определяет **скорость процесса в целом**.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции:

- а) природа реагирующих веществ;
- б) концентрация реагирующих веществ;
- в) давление (если в реакции участвуют газы);
- г) температура;
- д) наличие катализатора;
- ж) площадь поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

Закон действующих масс: При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Закон справедлив только для элементарных реакций.

Для реакции $aA + bB = cC$ аналитическое выражение закона действующих масс:

$$v_{x.p.} = k C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*; v_A и v_B – порядки реакции по каждому реагенту, соответствующие стехиометрическим коэффициентам.

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

Константа скорости простой реакции называется ***истинной константой скорости***.

Константы скоростей сложных реакций называют ***эффективными константой скорости***.



Уравнение скорости для прямой реакции: $v = k_1[\text{I}_2][\text{H}_2]$,
для обратной: $v = k_2[\text{HI}]^2$.

где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций.

Константа скорости – это скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, или произведения их концентраций, равных единице. Таким образом, *константу скорости* можно рассматривать как ***удельную скорость***.

Константа скорости зависит от

- а) природы реагирующих веществ;
- б) температуры;
- в) наличия катализаторов

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

- Для элементарных реакций $v_A = a$; $v_B = b$. В общем случае $v_A \neq a$; $v_B \neq b$. Показатели степеней концентраций реагентов называют *частным порядком реакции* по соответствующему реагенту. Сумма частных порядков - *полный (общий) порядок* реакции:

$$v = v_A + v_B.$$

- *Порядок реакции* бывает *истинный* (концентрационный) v_c и *временной* v_t . *Истинный* (концентрационный) *порядок* v_c реакции (частный или общий) определяют при начальной концентрации реагентов, т.е. в начале реакции, когда нет промежуточных или конечных продуктов реакции, которые могут влиять на скорость реакции.
- *Временной порядок* v_t реакции (частный или общий) определяют на основании измерений концентраций реагентов по ходу реакции – в различные моменты времени от начала реакции, когда в системе образовались промежуточные или конечные продукты реакции, которые могут влиять на скорость реакции.

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

По *величине общего порядка* реакции классифицируют:

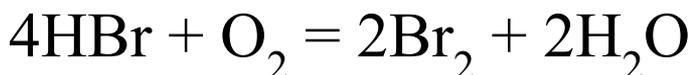
1) нулевого; 2) первого; 3) второго; 4) третьего; 5) дробного порядков.

~~Дробный порядок свидетельствует о сложном механизме реакции.~~

Реакции нулевого порядка. Кинетическое уравнение: $v = k$.
Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ

Реакции второго порядка: кинетическое уравнение: $v = kc^2(A)$,
либо $v = kc(A) \cdot c(B)$.

Реакция состоит из нескольких стадий.

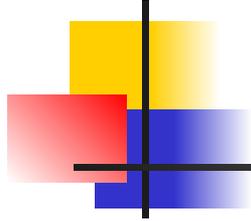


Самая медленная – первая стадия - *лимитирующая стадия*.

Кинетическое уравнение: $v = kc(\text{HBr}) \cdot c(\text{O}_2)$

Общий порядок реакции равен 2

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции



Причины несовпадения молекулярности и порядка реакции

1. Концентрации одного или нескольких участников реакции

находятся в **избытке** (в реакциях гидролиза вода в избытке, концентрация почти постоянна; реакция бимолекулярна, но первого порядка)

Реакции 1-го порядка	$2A \rightarrow P_i$	$v = kc_A$
Реакции 2-го порядка	$A + B \rightarrow P_i$	$v = kc_Ac_B$
Реакции 3-го порядка	$3A \rightarrow P_i$	$v = kc_A^3$
Реакции 3-го порядка	$A + B \rightarrow P_i$	$v = kc_A^2c_B$
Реакции 3-го порядка	$A + B + C \rightarrow P_i$	$v = kc_Ac_Bc_C$

2. реакция имеет сложный (ступенчатый) характер

Если скорости отдельных реакций сильно различаются, то скорость реакции в целом и её порядок определяются самой медленной стадией.

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

Кинетические закономерности необратимых реакций

Реакции характеризуют:

- а) кинетическим уравнением, позволяющим рассчитать константу скорости в любой момент времени.
- б) периодом полупревращения $\tau_{1/2}$ ($t_{1/2}$), который определяет момент уменьшения начальной концентрации реагирующих веществ вдвое.

Реакции нулевого порядка

$$-dC/dt = k_0$$

Интегрируем и получаем $C = -k_0 t + \text{const}$

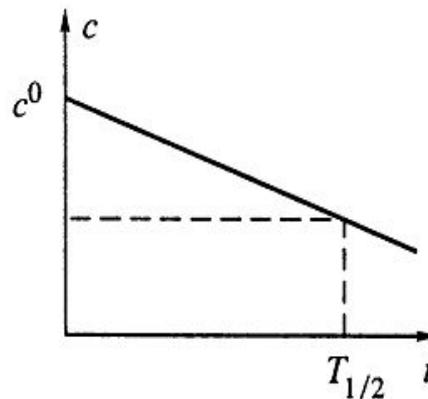
Постоянную интегрирования находим из условия, что реакция не началась, т.е. при $t = 0$, $C = C_0$, тогда

$$\text{const} = C_0$$

$$C = C_0 - k_0 t$$

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

- Выражает линейную зависимость концентрации от времени
- Выразим $k_0 = 1/t \cdot (C_0 - C)$
- Это кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка
- Позволяет определить константу скорости как $k_0 = -tg \alpha$
- Размерность $[k] = \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$



- Можно рассчитать время окончания реакции, т.е. когда $t = t_{\text{к}}$ и $C = 0$
- $t_{\text{к}} = C_0/k_0$
- Если $C = C_0/2$ то, можно рассчитать период полупревращения, который пропорционален начальному количеству вещества $t_{1/2} = C_0/2k_0$

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

Реакции первого порядка: $-dC/dt = k_1 C$

Интегрируем и получаем $-\ln C = k_1 t + \text{const}$

Постоянную интегрирования находим из условия, что реакция не началась $t = 0$, $C_0 = C$, а $\text{const} = -\ln C_0$

$-\ln C = k_1 t - \ln C_0$ - выражает линейную зависимость логарифма концентрации от времени.

$$\text{Выразим } k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

Это кинетическое уравнение для реакции первого порядка

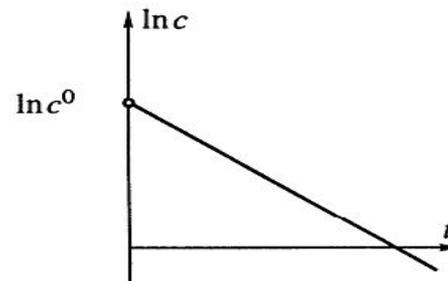
Размерность $[k] = \text{с}^{-1}$

Величина k не зависит от способа выражения концентрации

Если построить график зависимости $\lg C$ от t , то в соответствии с равенством:

$$-\ln C = k_1 t - \ln C_0 \quad \text{tg} \alpha = -\frac{k}{2,303}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = \frac{1}{k_1} \ln 2$$



Период полупревращения не зависит от начальной концентрации веществ. Какую бы концентрацию не взяли, половина её прореагирует за одно и то же время

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

- **Реакции второго порядка:** если C_1 и C_2 – концентрации реагирующих веществ в момент времени t : $v = -dC/dt = k_{II} C_1 C_2$
- Если концентрации равны, то $v = -dC/dt = k_{II} C^2$
- Разделим переменные и проинтегрируем
- $\frac{-dC}{C^2} = k_{II} dt \quad 1/C = k_{II} t + const$
- Постоянную интегрирования находим из условия, что реакция не началась $t = 0$, $C_0 = C$, а $const = 1/C_0$.

- Тогда $\frac{1}{C} = k_{II} \cdot t + \frac{1}{C_0}$ кинетическое уравнение реакции второго порядка

- Размерность $[k_{II}] = \text{л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$ $k_{II} = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$

- Пример: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

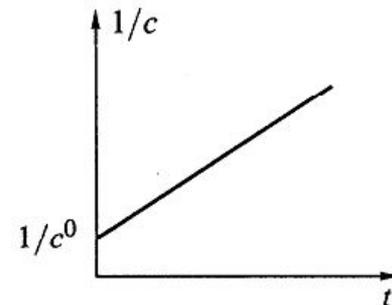
- Линейная зависимость наблюдается в координатах $1/C - t$

- Тангенс угла наклона равен константе скорости k_{II}

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_{II}} \frac{C_0 - \frac{1}{2}C_0}{C_0 \cdot \frac{1}{2}C_0} = \frac{1}{k_{II} \cdot C_0}$$

- Период полупревращения $t_{1/2}$ реакций второго порядка

обратно пропорционален начальной концентрации реагирующих веществ



Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

Реакции третьего порядка: если C_1 , C_2 и C_3 — концентрации реагирующих веществ в момент времени t , то $v = -dC/dt = k_{III} C_1 C_2 C_3$

Если концентрации равны: $v = -dC/dt = k_{III} C^3$

Разделим переменные и проинтегрируем

$$-dC/C^3 = k_{III} dt \quad 1/(2C^2) = k_{III} t + const$$

Постоянную интегрирования находим из условия, что реакция не началась $t = 0$, $C_0 = C$, а $const = 1/(2C_0^2)$.

Тогда $\frac{1}{2C^2} = k_{III} \cdot \tau + \frac{1}{2C_0^2}$ — кинетическое уравнение реакции третьего порядка

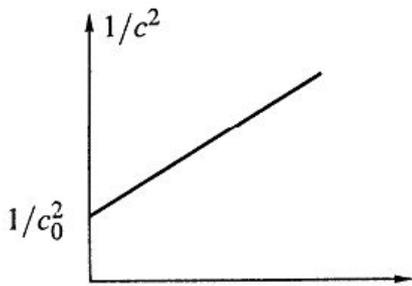
Размерность $[k_{III}] = \text{л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с}^{-1})$

Пример: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

$$k_{III} = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 \cdot C^2}$$

Линейная зависимость наблюдается в координатах $\frac{1}{C^2} - t$

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен константе скорости реакции $\frac{k_{III}}{2}$



Перис

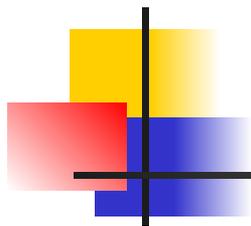
пропорционален квадрату

$t_{1/2}$ реакций третьего порядка обратно пропорционален начальной концентрации реагирующих веществ

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_{III}} \frac{C_0 - \left(\frac{1}{2} C_0\right)^2}{2C_0^2 \left(\frac{1}{2} C_0\right)^2} = \frac{3}{k_{III} 2 \cdot C_0^2}$$

Основные понятия ЗДМ для скорости реакции

- *Методы определения порядка химических реакций*
- *Интегральные методы*
 - *Метод подстановки*
 - *Графический метод*
 - *Определение порядка реакции по периоду полупревращения*
- *Дифференциальные методы*
 - *Метод Вант-Гоффа*
 $v = kC^n$. Логарифмирование даёт: $\lg v = \lg k + n \lg C$.



Спасибо за внимание!