

Кинетика химических реакций

Химическая кинетика – это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Химическая кинетика устанавливает:

- временные закономерности протекания химических реакций;
- связь между скоростью реакции и условиями ее проведения;
- выявляет факторы, влияющие на скорость и направление химических реакций.

Важнейшей задачей химической кинетики является выяснение механизма химических превращений, взаимосвязи между скоростью химической реакции и строением молекул реагирующих веществ; изучение элементарных реакций с участием активных частиц: свободных атомов и радикалов, ионов и ион – радикалов, возбужденных молекул и др.

Основоположники химической кинетики

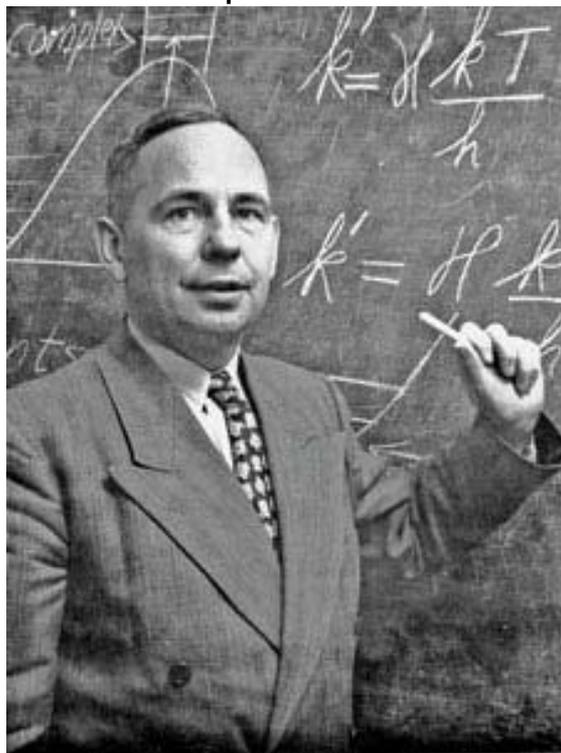
Якоб Хендрик Вант-Гофф (нидерл. Jacobus Henricus (Henry) van 't Hoff; 1852, — 1911, Роттердам) — голландский химик, первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 год)



Св́анте А́вгуст Арр́ениус (швед. Svante August Arrhenius; 1859—1927, имение Вейк) — выдающийся шведский физико-химик и астрофизик, лауреат Нобелевской премии по химии (1903).



ЭЙРИНГ (Eyring) Генри (1901-1981), американский физикохимик. Область изучения - квантовая химия и химическая кинетика. Один из создателей теории абсолютных скоростей реакций. Ввел в химию термин «активированный комплекс».



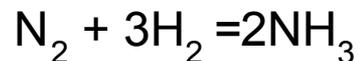
ПОЛЯНИ (Polanyi) Майкл (1891 - 1976). Основные работы посвящены физической химии, прежде всего химической кинетике и изучению кристаллических структур.



Введение в кинетику

Стехиометрия.

Химическую реакцию принято записывать в форме стехиометрического уравнения. Последнее представляет собой простейшее отношение числа молекул реагентов и продуктов и является количественным соотношением между исходными реагентами и продуктами. Нельзя считать, что стехиометрическое уравнение обязательно отражает механизм молекулярного процесса между реагентами. Стехиометрическое уравнение для производства аммиака по Габеру имеет вид:



но это вовсе не означает, что три молекулы водорода и одна азота, одновременно сталкиваясь, дают две молекулы аммиака.

Молекулярность

Число молекул реагентов, участвующих в простой реакции, состоящей из одного элементарного акта, называется молекулярностью. Большинство элементарных реакций имеет молекулярность один или два, хотя некоторые реакции происходят путем одновременного столкновения трех молекул и, в очень редких случаях, в растворах, молекулярность равна четырем.

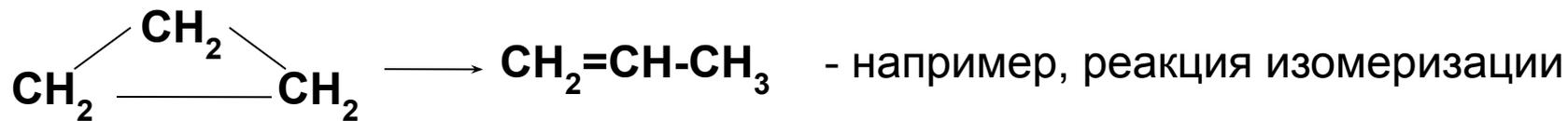
Применение термина *молекулярность* не ограничивается процессами с участием стабильных молекул, но распространяется и на реакции атомов, свободных радикалов и ионов.

Термин *молекулярность* предназначен исключительно для описания процессов, происходящих в одну элементарную стадию.

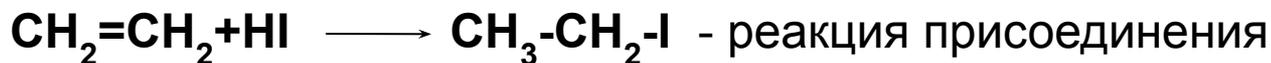
Если реакция — сложная, установление молекулярности необходимо для каждой элементарной стадии.

В зависимости от числа исходных частиц, участвующих в элементарном акте, говорят о разной молекулярности реакции.

В *мономолекулярной реакции* участвует одна частица и молекулярность равна единице.

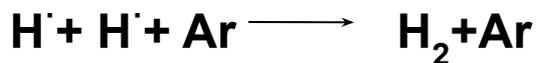


В бимолекулярной реакции взаимодействуют две одинаковые или неодинаковые молекулы реагентов с образованием одной или нескольких молекул продукта. Молекулярность равна двум.



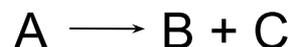
В тримолекулярной реакции одновременно происходит столкновение трех молекул с образованием продукта.

Такие реакции встречаются крайне редко. Молекулярность равна трем.



Кинетическое уравнение

Рассмотрим химическую реакцию разложения реагента А на два продукта В и С:



В процессе реакции концентрация реагента А уменьшается, а продуктов В и С — возрастает. Скорость реакции в момент времени t задается тангенсом угла наклона кривой.

Типичная кинетическая кривая:



При рассмотрении кинетики химических реакций в закрытой системе обычно изучают на опыте зависимость концентрации какого-либо компонента от времени и изображают эту зависимость в виде графика, который называется кинетической кривой.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} ; \quad v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

v – скорость реакции, кмоль/ м³, моль/л

Скорость реакции равна скорости уменьшения концентрации реагента А во времени. Кроме того, скорость реакции определяется так же, как скорость увеличения концентрации продуктов В или С во времени. Скорость реакции зависит от концентраций реагентов, поэтому одновременно с уменьшением концентрации А снижается и скорость реакции.

Соотношение между скоростью и концентрацией называют кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n ,$$

где k – константа скорости; n – порядок реакции.

Константа и скорость реакции не зависят от концентрации продуктов.

Кинетические методы обработки экспериментальных данных

Экспериментальное исследование кинетики реакции состоит в измерении скорости убыли исходных веществ или появлении продуктов реакции при данной температуре и установлении зависимости скорости реакции от концентрации этих веществ.

Существуют два метода обработки экспериментальных данных, полученных в ходе измерения – интегральный и дифференциальный.

Интегральный метод : задаются каким – либо кинетическим уравнением, его интегрируют и проверяют соответствие данных, полученных с помощью этого уравнения с экспериментальными. Если кинетическое уравнение подходит под описание экспериментальных данных, то оно выбрано верно. Например, если получилась прямая, то по тангенсу ее угла наклона находят константу скорости реакции. Однако данный метод не позволяет определить дробные порядки реакции.

Дифференциальный метод: основан на измерении скорости реакции путем определения наклона касательных кривых зависимости концентрации от времени. Тангенсами углов к этим касательным являются скорости при данном времени.

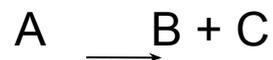
Порядок реакции

Если зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ записывается в виде

$$v = k[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_l]^{n_l}, \text{ то величины } n_i \text{ (} i=1, 2, \dots, l \text{)}$$

принято называть порядком реакции относительно вещества A_i

Порядок реакции есть сумма показателей степени $n_1 + n_2 + n_3 + \dots$, где порядок относительно реагента A_1 — n_1 , относительно A_2 — n_2 , относительно A_3 — n_3 и т. д.



Если для приведенной выше реакции экспериментально найдено, что скорость пропорциональна концентрации реагента A , реакция называется реакцией первого порядка, так как

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Если скорость пропорциональна квадрату концентрации реагента А, реакция называется реакцией второго порядка, так как

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Константа скорости

Константа скорости химического процесса – это множитель в кинетическом уравнении, показывающий, с какой скоростью идет химический процесс при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Единицы измерения константы скорости зависят от порядка реакции. Так для реакций первого порядка константа скорости измеряется в единицах [время]⁻¹.

Для реакции второго порядка - [концентрация]⁻¹·[время]⁻¹, например $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В общем случае константа скорости реакции n-го порядка измеряется в единицах [концентрация]¹⁻ⁿ·[время]⁻¹. Следовательно, для реакции нулевого порядка типичная размерность $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, для реакции третьего порядка — $\text{дм}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Константы скорости реакций разных порядков являются разными физическими величинами и сопоставление их абсолютных значений не имеет смысла.

Дифференциальные кинетические уравнения

Кинетические уравнения, записанные следующим образом:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n, \text{ являются } \underline{\text{дифференциальными}}$$

Дифференциальные уравнения показывают, как меняется скорость реакции с изменением концентраций реагентов.

Интегральные кинетические уравнения

Интегральные кинетические уравнения дают соотношение между константой скорости и скоростью химического превращения. Вид уравнения зависит от порядка реакции.

Некоторые простые кинетические уравнения приведены в таблице:

Простые кинетические уравнения

Порядок	Кинетический закон в дифференциальной форме	Кинетический закон в интегральной форме	Типичные единицы измерения константы скорости	Время полупревращения пропорционально
0	$dx/dt=k$	$kt = x$	моль·дм ⁻³ ·с ⁻¹	a^1
1	$dx/dt=k(a-x)$	$kt=\ln a/(a-x)$	с ⁻¹	$a^0(=1)$
2	$dx/dt=k(a-x)^2$	$kt=x/a (a-x)$	дм ³ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	a^{-1}
2	$dx/dt=k(a-x)(b-x)$	$kt= [1/(a - b)]\ln[b(a-x)/a(b-x)]$	дм ³ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	---
3	$dx/dt=k(a-x)^3$	$kt= 1/2 (a - x)^2 - 1/2a^2$	дм ⁶ ·моль ⁻² ·с ⁻¹	a^{-2}

Время полупревращения, $t_{1/2}$ - это время, необходимое для уменьшения концентрации реагента в двое .

Кинетические уравнения первого порядка

Рассмотрим реакцию:



Пусть a — начальная концентрация реагента A ; x — уменьшение ее за время t . Тогда концентрация A в момент t равна $a - x$. Выражение для скорости реакции примет вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

и кинетическое уравнение

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

можно записать как

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

- дифференциальное кинетическое уравнение первого порядка

1

Интегрированием последнего уравнения получаем:

$$kt = \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad \text{интегральное кинетическое уравнение первого порядка} \quad (2)$$

Определение константы скорости реакции первого порядка

Выразим константу скорости реакции из уравнения(2):

$$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (3)$$

Или используя десятичный логарифм:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (4)$$

Метод подстановки

Зная значения $a - x$, то есть текущие концентрации реагента А в разные моменты времени t , полученные величины подставляют в уравнение (3) или (4) и определяют среднее значение константы скорости.

Графический метод

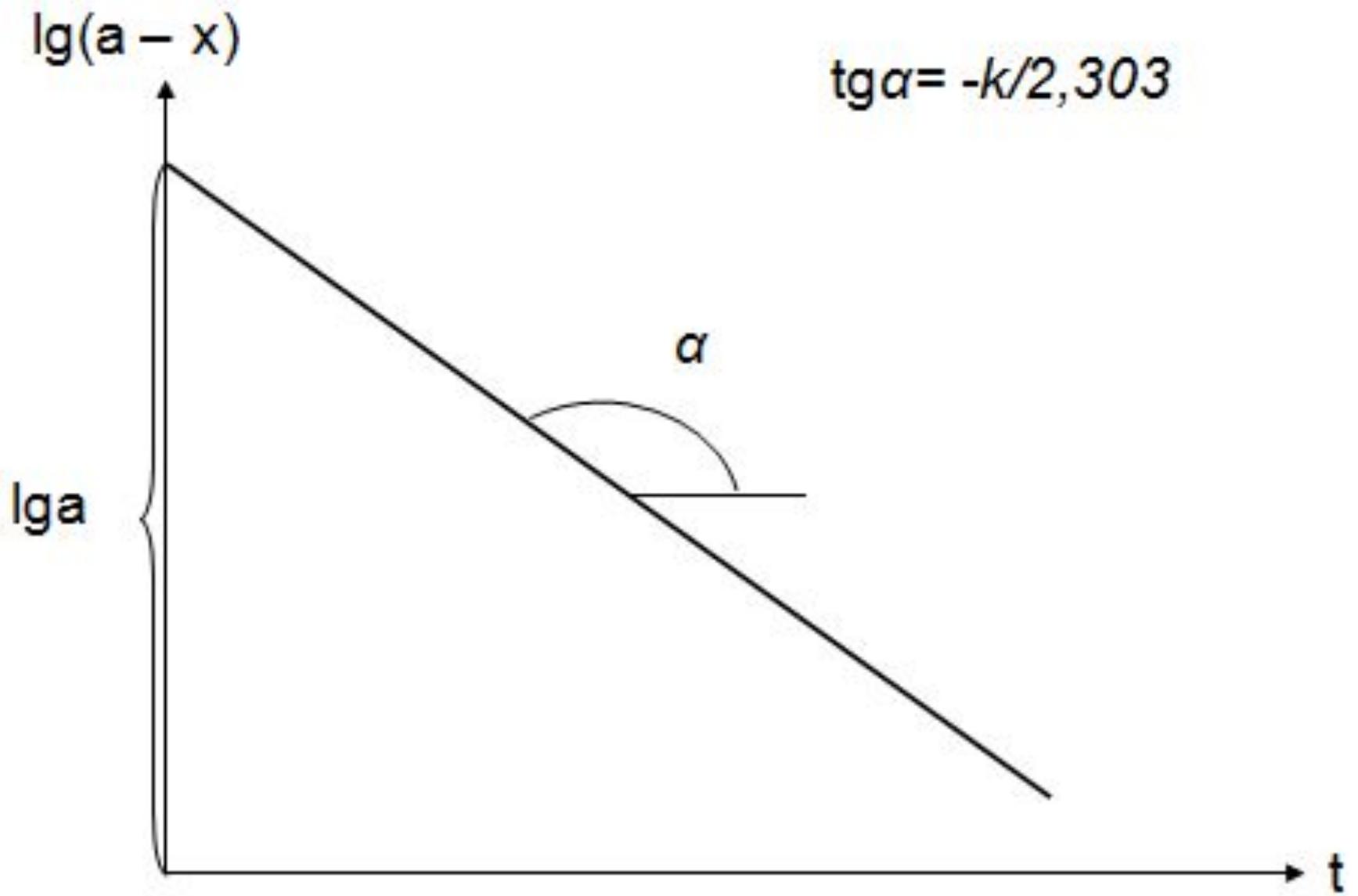
Из уравнения (4) видно, что для реакции первого порядка зависимость

$\lg\left(\frac{a}{a-x}\right)$ от t должна представлять собой прямую с тангенсом угла наклона, равным $k/2,303$. Уравнение (4) можно также преобразовать к виду

$$\lg(a - x) = \lg a - \frac{kt}{2,303}$$

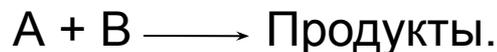
Зависимость $\lg(a - x)$ от t будет линейной с тангенсом угла наклона, равным $-k/2,303$.

Строится график в координатах $[\lg(a - x), t]$. Константа скорости определяется из угла наклона полученной прямой. Графическое определение k дает лучшие результаты, чем метод подстановки.



Кинетические уравнения второго порядка

Рассмотрим реакцию:



Пусть начальные концентрации реагентов А и В равны соответственно a и b . Пусть x — уменьшение концентраций реагентов А и В за время t . Тогда в момент t концентрации А и В равны $a - x$ и $b - x$. Кинетическое уравнение

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

принимает вид $\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$ - дифференциальное кинетическое уравнение второго порядка

Интегрированием последнего уравнения получаем:

$$kt = \frac{\ln(a - x) - \ln(b - x)}{a - b} + \text{const} \quad (5)$$

$$\mathbf{const} = \frac{\mathbf{\ln a / b}}{\mathbf{a - b}}$$

Подстановка const в уравнение (5) дает

$$\mathbf{kt} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{a - b}} \mathbf{\ln} \left[\frac{\mathbf{b(a - x)}}{\mathbf{a(b - x)}} \right] - \underline{\text{интегральное кинетическое уравнение второго порядка}}$$

6

Определение константы скорости реакции второго порядка

Выразим константу скорости реакции из уравнения(6):

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{2,303}}{\mathbf{t(a - b)}} \mathbf{\lg} \left[\frac{\mathbf{b(a - x)}}{\mathbf{a(b - x)}} \right]$$

Метод подстановки

Константу скорости рассчитывают путем подстановки экспериментальных значений $a - x$ и $b - x$, установленных в разные моменты t , в уравнение (6). Если получаемые при этом значения k постоянны в пределах ошибки эксперимента, то принимают, что реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка.

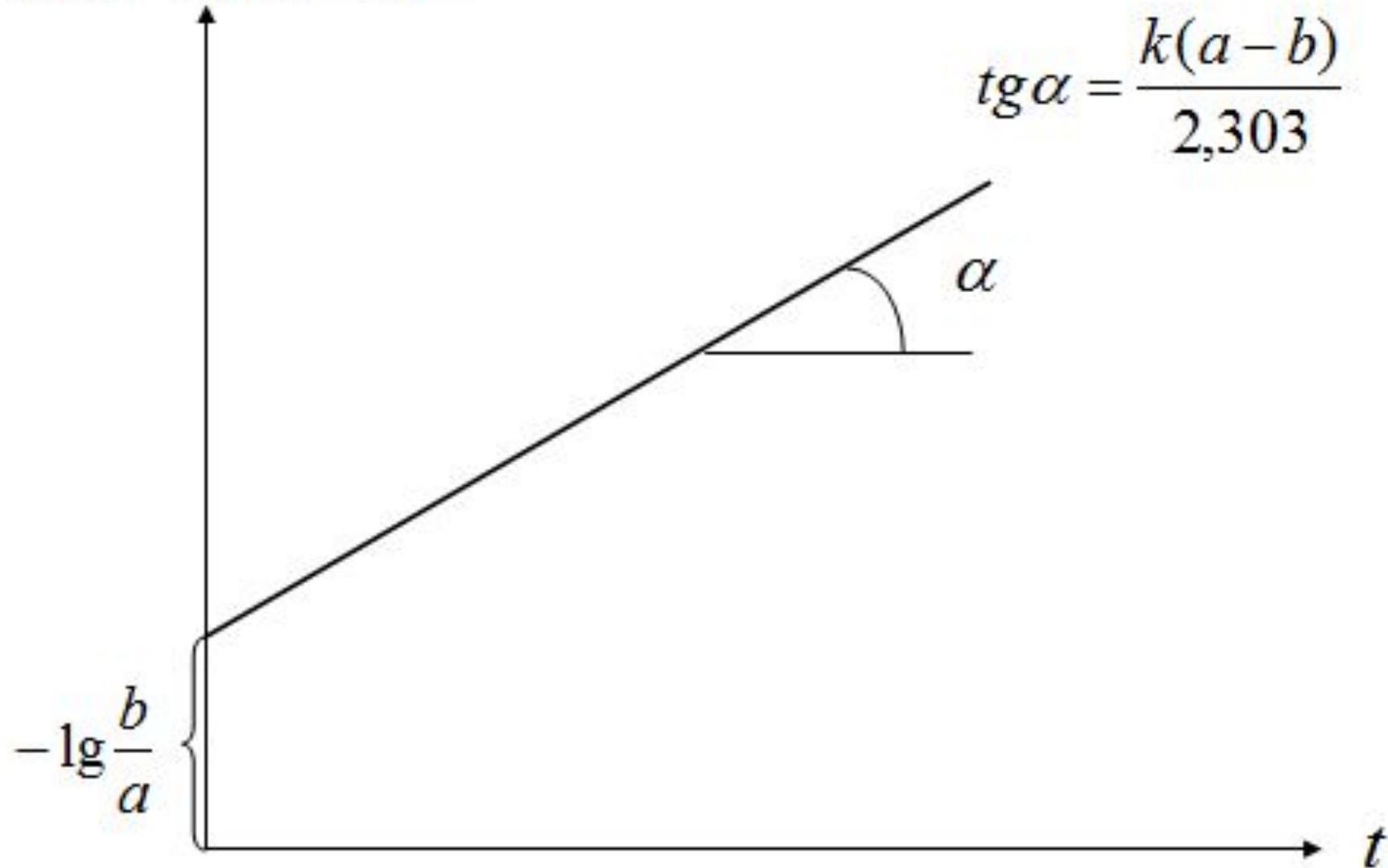
Графический метод

Для реакции второго порядка уравнение (6) можно преобразовать к виду

$$\lg\left(\frac{a-x}{b-x}\right) = -\lg\frac{b}{a} + \frac{k(a-b)}{2,303}t$$

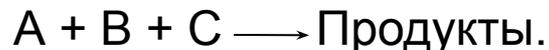
Зависимость $\lg(a-x)/(b-x)$ от t должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным $k(a-b)/2,303$, из которого можно найти k .

$$\lg(a-x)/(b-x)$$



Кинетические уравнения третьего порядка

Рассмотрим в общем виде реакцию третьего порядка



Если a , b и c — начальные концентрации реагентов А, В и С соответственно x — уменьшение этих концентраций за время t , то дифференциальное кинетическое уравнение третьего порядка имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x)$$

В простейшем случае, когда все начальные концентрации одинаковы и равны a , предыдущее уравнение может иметь вид

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$$

7

После интегрирования уравнения (7) получим

$$\frac{1}{2(a - x)^2} = kt + \text{const}$$

8

$$\mathit{const} = \frac{1}{2a^2}$$

Подстановка const в уравнение (8) дает

$$kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} - \text{интегральное кинетическое уравнение третьего порядка} \quad (9)$$

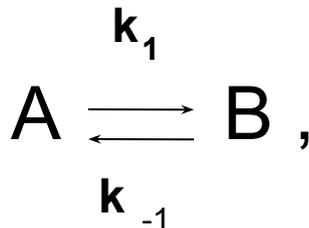
Константу скорости можно определить подстановкой соответствующих экспериментальных данных в уравнение (9), или из графической зависимости $1/(a-x)^2$ от t .

Кинетика сложных реакций

Большинство реакций являются сложными и состоят из нескольких элементарных стадий при этом все многообразие сложных реакций можно свести к комбинации нескольких типов простейших сложных реакций, а именно двусторонних (обратимых), параллельных и последовательных реакций.

Двусторонние (обратимые) реакции

Рассмотрим обратимую реакцию первого порядка



где k_1 и k_{-1} — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций.

Пусть a — начальная концентрация реагента А, x — уменьшение концентрации А за время t и x_e — уменьшение концентрации А при достижении равновесия. Тогда концентрации реагентов А и В составляют:

Реагент	Концентрации		
	Начальные	В момент t	Равновесные
А	a	$a-x$	$a-x_e$
В	0	x	x_e

Скорость реакции определяется уравнением

$$v = \frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_{-1})(C_A - \overline{C_A}), \quad (10)$$

Где $\overline{C_A}$ - равновесная концентрация вещества А.

Интегрирование кинетического уравнения (10) при начальных условиях $C_A = C_{A,0}$ и $t=0$ приводит к следующему выражению

$$\ln \frac{C_{A_0} - \overline{C}_A}{C_A - \overline{C}_A} = (k_1 + k_{-1})t$$

Полученное соотношение можно записать в виде:

$$\ln(C_A - \overline{C}_A) = \ln(C_{A_0} - \overline{C}_A) - (k_1 + k_{-1})t$$

Таким образом, при обратимой реакции должна соблюдаться линейная зависимость $\ln(C_A - \overline{C}_A)$.

Определив из экспериментальных данных равновесные значения \overline{C}_A и \overline{C}_B можно вычислить константу равновесия

$$K_c = \frac{\overline{C}_B}{C_{A_0} + C_{B_0} - \overline{C}_B} = \frac{C_{A_0} + C_{B_0} - \overline{C}_A}{\overline{C}_A}$$

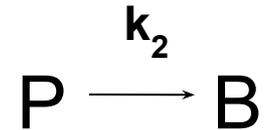
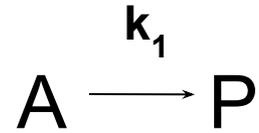
По значениям величины $(k_1 + k_{-1})$ и K_c можно вычислить k_1 и k_{-1} :

$$k_1 = \frac{K_c}{1 + K_c} (k_1 + k_{-1}) \quad \text{- константа скорости прямой реакции}$$

$$k_{-1} = \frac{k_1 + k_{-1}}{1 + K_c} \quad \text{- константа скорости обратной реакции}$$

Последовательные реакции

Рассмотрим две последовательные реакции первого порядка:



Кинетика процесса описывается системой двух дифференциальных уравнений и одного уравнения материального баланса:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (11)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_P \quad (12)$$

$$C_A + C_P + C_B = C_{A_0}$$

Интегрированием уравнения (11) при начальных условиях $C_A = C_{A,0}$ и $t=0$ получают зависимость изменения концентрации исходного реагента А во времени

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t} \quad (13)$$

или

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = k_1 t$$

Таким образом, в координатах $\ln(C_{A,0}/C_A) - t$ определяют значение константы скорости k_1 как тангенс угла наклона.

Подстановка выражения (13) в дифференциальное уравнение (12) приводит к уравнению :

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t} - k_2 C_P$$

При интегрировании полученного дифференциального уравнения при начальных условиях: $C_P=0$, $C_A=C_{A,0}$ и $t=0$, получают зависимость накопления промежуточного продукта P во времени:

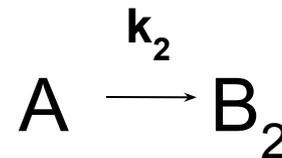
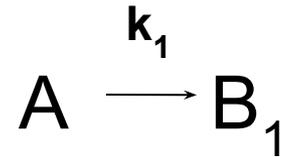
$$C_P = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

С помощью уравнения материального баланса и кинетических уравнений для A и P (11 и 12) находят выражение для конечного продукта B:

$$C_B = C_{A_0} - \frac{k_2 C_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

Параллельные реакции

Рассмотрим две параллельные реакции первого порядка, в которых вещество А одновременно превращается по двум направлениям:



Дифференциальное уравнение для вещества А имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

Интегрирование этого уравнения $C_A = C_{A,0}$ и $t=0$ приводит к выражению:

$$C_A = C_{A_0} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Дифференциальные уравнения для продуктов B_1 и B_2 имеют следующий вид:

$$\frac{dC_{B_1}}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\frac{dC_{B_2}}{dt} = k_2 C_A = k_2 C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

Интегрирование этих уравнений соответственно при начальных условиях $C_{B_1}=0$, $C_{B_2}=0$ и $t=0$ приводит к выражениям:

$$C_{B_1} = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$C_{B_2} = \frac{k_2 C_{A_0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Таким образом, для химического процесса, протекающего по схеме параллельных реакций, соотношения концентраций продуктов реакции C_{B_1} и C_{B_2} в любой момент времени постоянно и равно k_1/k_2 . Доля продукта B_1 в продуктах реакции определяется величиной $k_1/(k_1+k_2)$.

Более подробно с кинетикой химических процессов и их анализом можно ознакомиться в учебниках и учебных пособиях по химической кинетики, в частности:

Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.

Эмануэль Н.И., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: ВШ, 1984. 464с.

Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб.: Химиздат, 2007. – 944 с.