

5. Химическая кинетика

- *учение о механизме(стадиях) химических реакций*
- *закономерности развития химических реакций во времени в зависимости от условий(факторов) протекания.*

Факторы, влияющие на скорость протекания реакции:

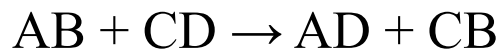
- концентрация реагирующих веществ,
- температура,
- давление,
- свойства среды протекания реакций,
- катализаторы,

Хим.кинетика содержит 2 раздела:

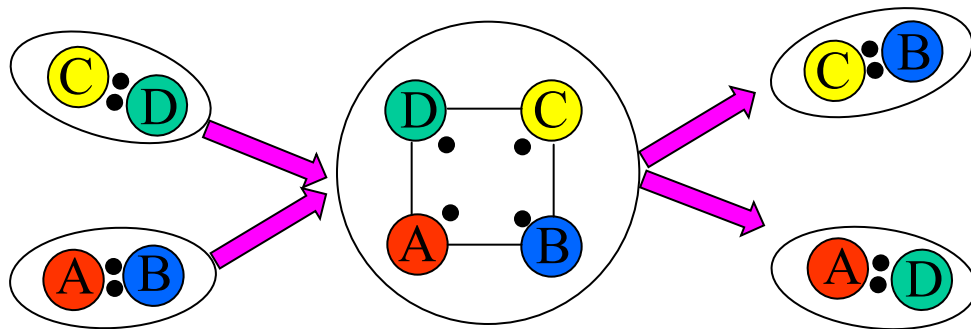
- **учение о механизме** хим.взаимодействия(стадии, молекулярность)
- **формальная кинетика**- математ. описание изменения количества реагирующих веществ во времени (без учета реального механизма)

5.1 Механизм хим. реакций.

Понятие об элементарном акте химической реакции (10^{-13} - 10^{-15} с)



1. Встреча молекул исходных веществ и непосредств. взаимодействие: **AB** и **CD**
2. Перестройка химических связей с образованием молекул продуктов: **AD** и **CB**



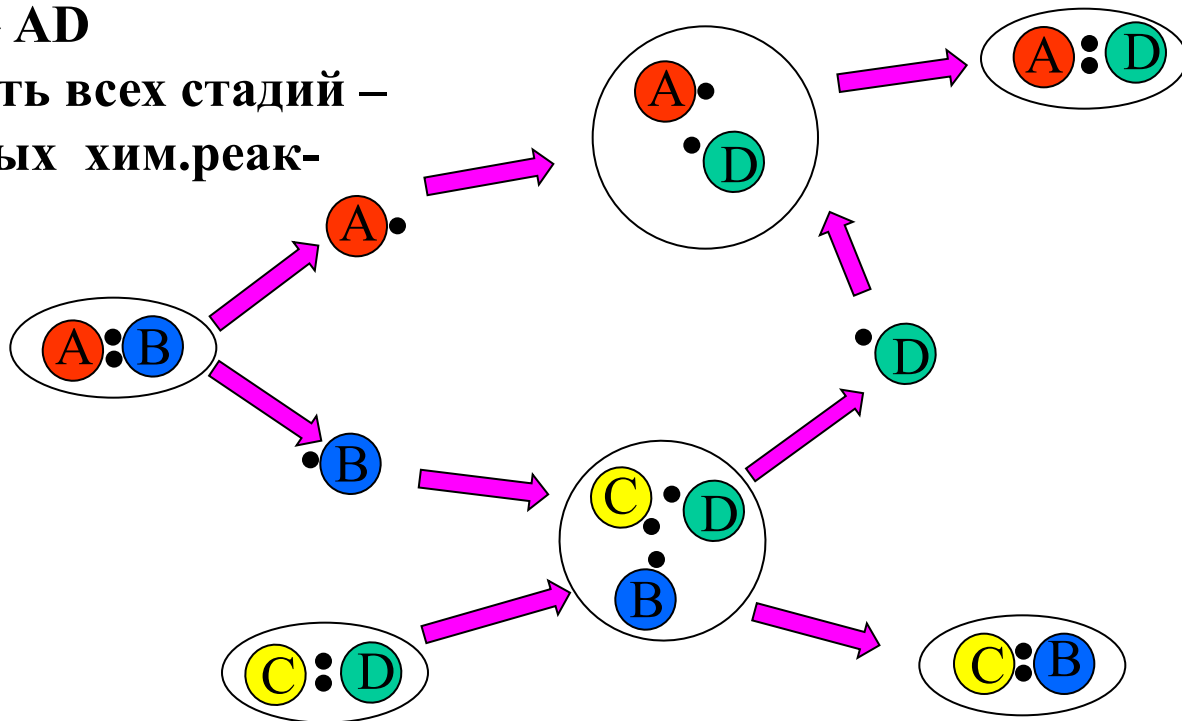
Элементарная (простая) химическая реакция протекает при непосредственном взаимодействии исходных частиц, идет в одну стадию и представляет собой совокупность элементарных химических актов

Сложная химическая реакция

$$AB + CD \rightarrow AD + CB$$

1. $AB \rightarrow A + B$ (1-3 –промежуточные стадии- элементарные хим.реакции с образованием промежуточных частиц)
2. $B + CD \rightarrow D + CB$
3. $A + D \rightarrow AD$

Совокупность всех стадий –
элементарных хим.реак-
ций и есть
механизм
сложной
реакции



Частицы, участвующие в элементарной химической реакции:



Макромолекулы ($\sim 10^2 - 10^6$ атомов)

Поверхностные атомы или молекулы

Классификация хим.реакций

Простые(элементарные), **сложные**, гомо(-**фазные**)-генные, гетерогенные, необратимые, обратимые, моно(би-, три) молекулярные[распад, диссоциация, фрагментация, изомеризация, присоединение(ассоциация), димеризация, рекомбинация, отрыв, замещение], полимеризация, окислительно-восстановительные, гомо(гетеро)литические, термические, фото-, радиационно-, электро-, механохимические

5.2 Элементарная(одностадийная) химическая реакция-непосредственное взаимодействие исходных веществ-совокупность элементарных хим.актов



Понятие молекулярности реакции

- *реакционное пространство(место встречи)* $\rightarrow V$ - объем(гомогенн.процесс)
- *реакционная поверхность* S - пов-ть(гетерогенн.процесс)

- **Число частиц, участвующих в элементарном химическом акте:**

$\nu_A + \nu_B$ - *молекулярность* реакции

*моно*молекулярные $\nu_A + \nu_B = 1$ $AB \rightarrow A + B$

*би*молекулярные $\nu_A + \nu_B = 2$ $A + B \rightarrow AB$

*три*молекулярные $\nu_A + \nu_B = 3$ $2A + B \rightarrow A_2B$

- *скорость элементарной химической реакции*

- число элементарных актов (r), совершающихся в единицу времени (t) в единице реакционного объема V :

$$v = \frac{r}{V \cdot \Delta t}$$

Скорость элементарной(простой) реакции

число элементарных актов(r) в единицу времени t в единице
реакционного объёма V (определить сложно или невозможно)



$$v = \frac{r}{V \cdot \Delta t} = -\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{\Delta n_A}{V \cdot \Delta t} = -\frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{\Delta n_B}{V \cdot \Delta t} = +\frac{1}{\nu_D} \cdot \frac{\Delta n_D}{V \cdot \Delta t}$$

$$\frac{\Delta n_i}{V} \sim \frac{N_A}{V} \Delta \nu_i \propto \Delta C_i \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right] \sim \Delta P_i [\text{Па}]$$

$$v_i = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{с}} \right] \text{ средняя скорость,}$$

$$\Delta t \rightarrow 0 \quad \text{мгновенная} \quad v_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \text{ дифф.уравнение}$$

$$v_i = \pm \frac{\Delta P_i}{\Delta t} \left[\frac{\text{Па}}{\text{с}} \right] \quad \Delta t \rightarrow 0 \quad v_i = \pm \frac{dP_i}{dt}$$

5.3 Зависимость скорости реакции от концентрации в-в. Закон действующих масс (Гульберг, Вааге 1879 г) - ЗДМ

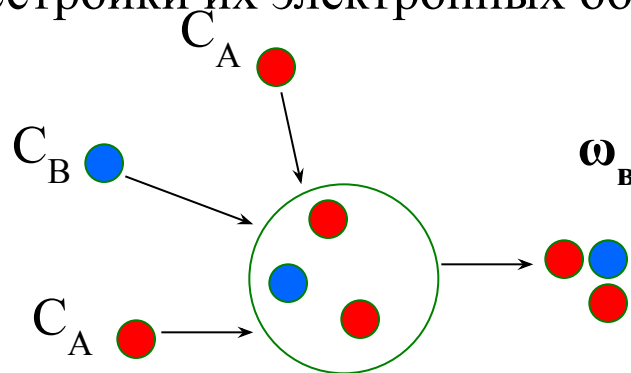
$2A + B \rightarrow A_2B$ -
Элементарная
хим.реакция

- только за счет энергии теплового движения молекул
- молекулы равномерно распределены по объему

Скорость определяется вероятностью двух независимых событий $v \sim \omega_c \cdot \omega_B$

- вероятность встречи (частотой столкновений) частиц - ω_c
- вероятность перестройки их электронных оболочек - ω_B

$$\omega_c = C_A \cdot C_A \cdot C_B$$



$\omega_B \equiv k(T)$ - константа скорости

$$v = k(T) \cdot C_A^{vA} \cdot C_B^{vB} \text{ кинетич.}$$

уравнение

$$v = k(T) \cdot P_A^{vA} \cdot P_B^{vB} \text{ для}$$

газов

5.4 Зависимость скорости реакции от температуры

уравнение
Аррениуса

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{ак}}{R \cdot T}}$$

const {

- $E_{ак}$ – энергия активации
- k_0 - предэкспоненциальный множитель (частотный фактор)
- R – универс. газ. пост.

• Теория активных соударений

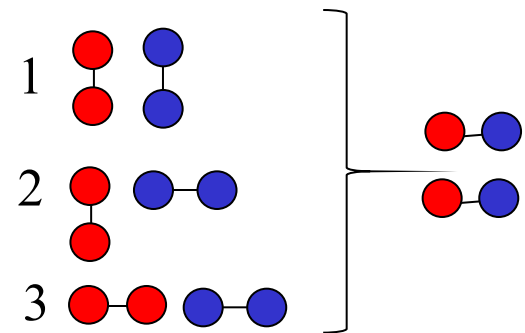
$$k_0 = p \cdot \sigma \cdot \bar{u}$$

σ - сечения упругих столкновений

\bar{u} - средняя скорость движения молекул

p - стерический фактор

$$\frac{n_{E > E_{ак}}}{n_0} = e^{-\frac{E_{ак}}{R \cdot T}}$$

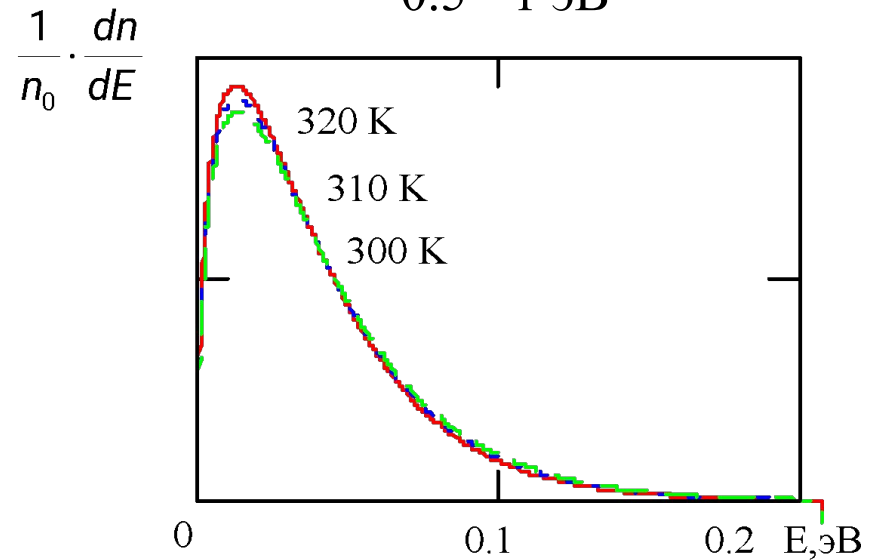
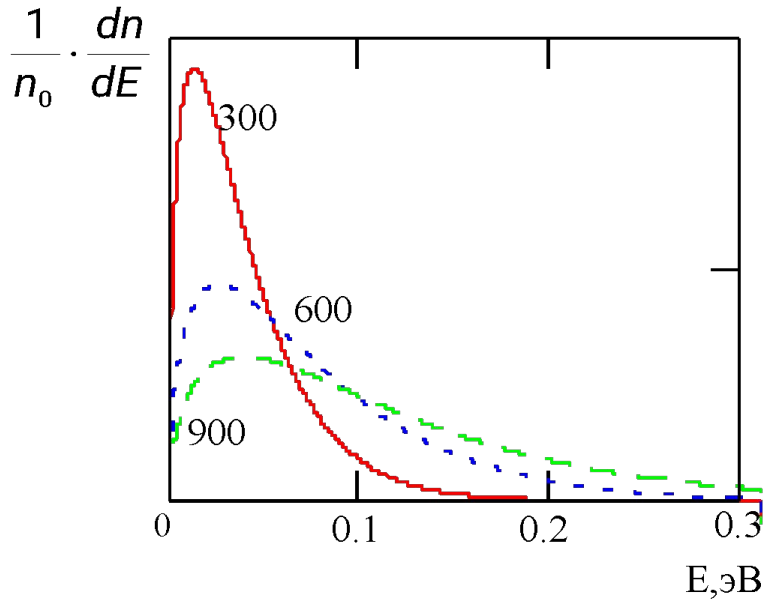


Доля реакционноспособных молекул с $E > E_{ак}$

$$\frac{n_{E > E_a}}{n_0} = e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

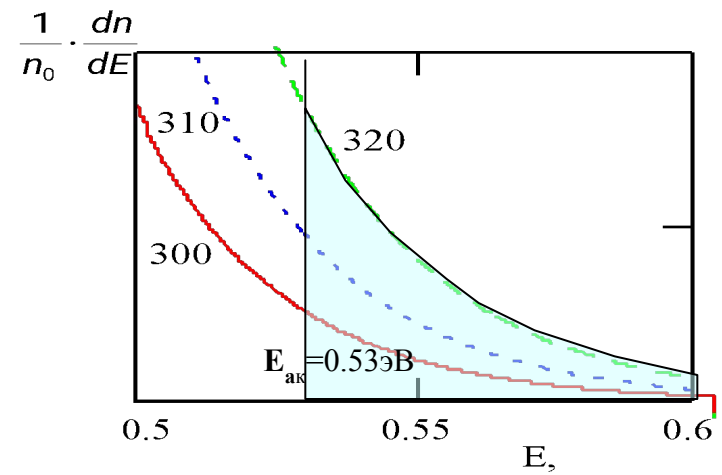
$$E_{ак} \sim 50 - 100 \text{ кДж/моль}$$

$$\sim 0.5 - 1 \text{ эВ}$$



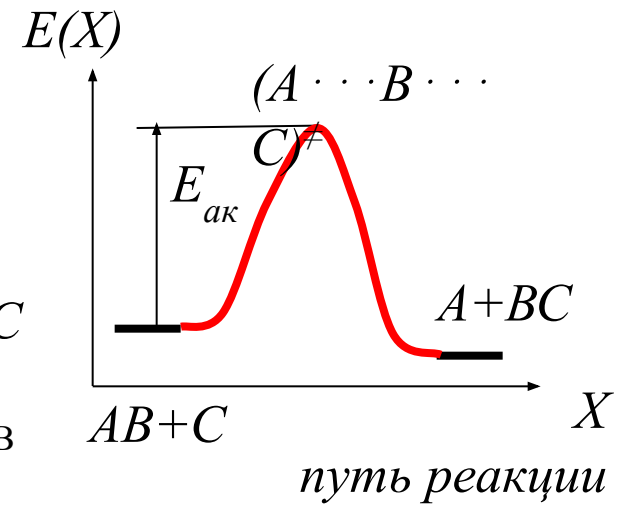
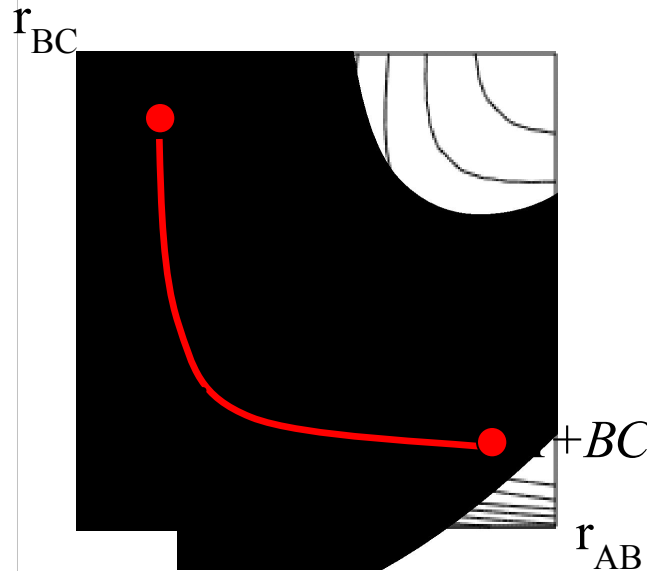
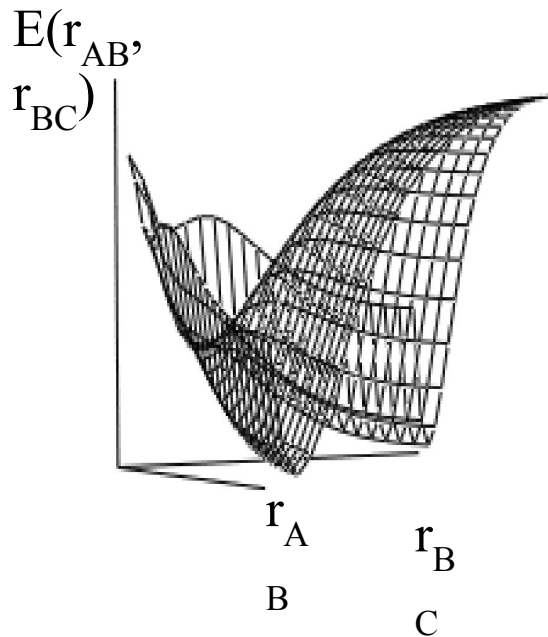
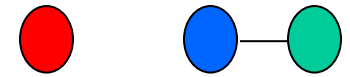
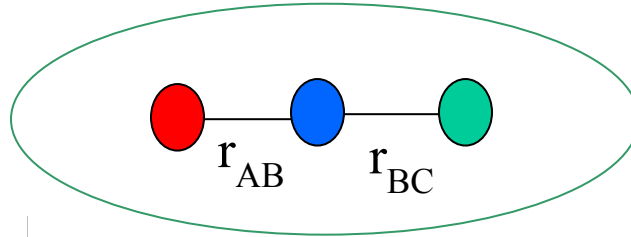
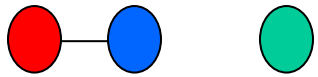
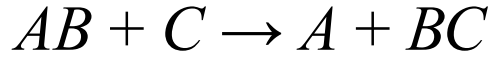
температурный коэффициент
Вант-Гоффа (1884 г.)

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} \approx 2 - 4 = \gamma$$



Теория переходного состояния-

элемент.хим.реакция на своём пути идёт через образование промежуточного состояния, наз. активированным комплексом



5.5 Формальная кинетика. Сложные химические реакции



Общая скорость сложных многостадийных реакций определяется скоростью самой медленной стадии – **лимитирующая стадия** сложной хим.реакции. Эту стадию можно описать **ЗДМ**. Такие сложные химические реакции называют формально простыми

ЗДМ для формально простых реакций (**кинетическ. уравн.хим.р.**)

$$V = k(T) \cdot C_A^x \cdot C_B^y \quad x \neq \nu_A \quad y \neq \nu_B$$

уравнение Аррениуса

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{ак}}{R \cdot T}}$$

$(x + y)$ - суммарный порядок реакции

x, y – порядок по компоненту

$E_{ак}$ - энергия активации

k_0 - предэкспоненциальный множитель (частотный фактор)

5.6 Кинетические уравнения.

Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка



$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad \longrightarrow \quad \frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot dt \quad \longrightarrow \quad \int \frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot \int dt$$

$$\longrightarrow \quad \ln C_A = -k \cdot t + \text{const}$$

$$\text{при } t = 0 \quad C_A = C_A^0$$

$$\longrightarrow \quad \ln C_A = -k \cdot t + \ln C_A^0$$

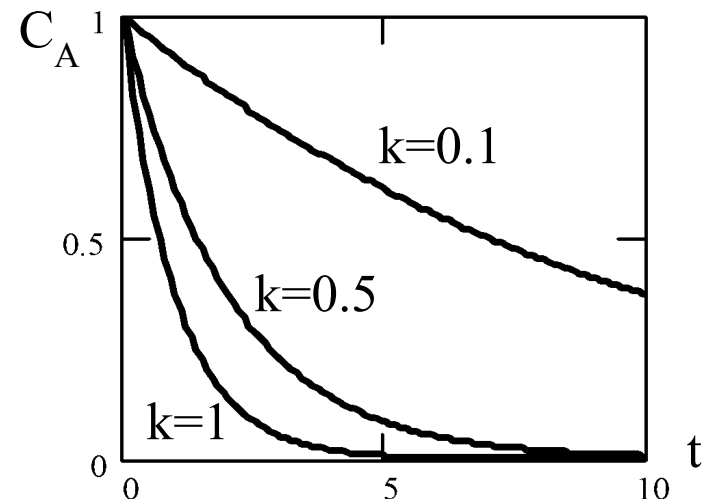


$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

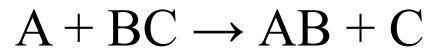
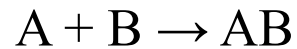
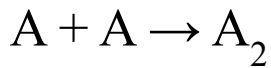
время полупревращения
(полураспада)

$$C_A(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{1}{2} \cdot C_A^0$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2$$

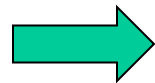


Кинетическое уравнение необратимой реакции второго порядка

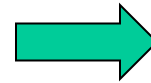


$$x + y = 2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2$$

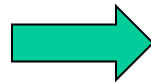


$$\frac{dC_A}{C_A^2} = -k \cdot dt$$



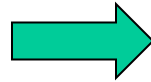
$$\int \frac{dC_A}{C_A^2} = -k \cdot \int dt$$

$$\frac{1}{C_A} = k \cdot t + \text{const}$$



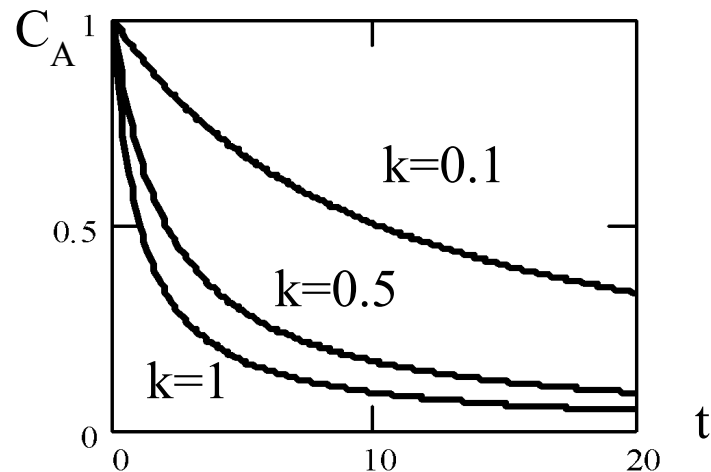
при $t = 0$ $C_A = C_A^0$

$$\frac{1}{C_A} = k \cdot t + \frac{1}{C_A^0}$$



$$C_A = \frac{C_{A0}}{C_{A0} \cdot k \cdot t + 1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_A^0}$$



5.7 Цепной механизм химической реакции

Цепные реакции (особый класс сложных многостадийных реакций) - ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций с участием активных частиц (радикалов $R\cdot$), которые взаимодействуют с молекулами реагентов с образованием продуктов реакции и новых активных частиц (радикалов).

Пусть $A \rightarrow B$ - цепная реакция

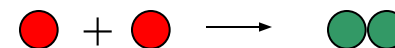
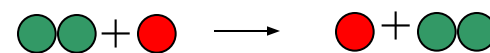
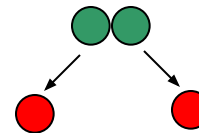
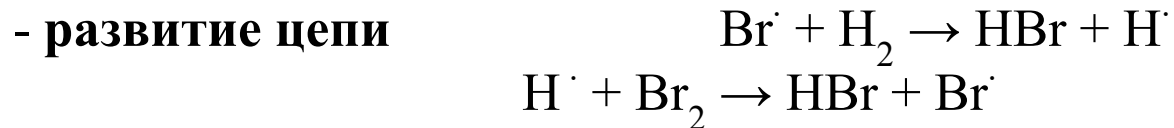
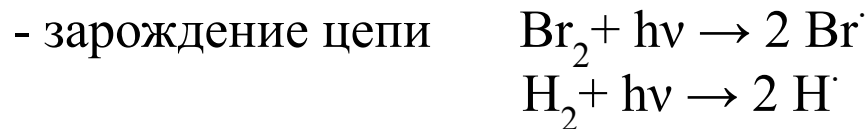
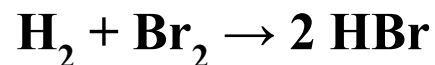
- **Стадия зарождения цепи** $A \rightarrow R_1\cdot + R_2\cdot$ - появление активной частицы
- **Развитие цепи*** $A + R_1\cdot \rightarrow R_2\cdot + B$ - большое кол-во повтор. элементарных актов с образованием продуктов реакции и новых радикалов
- **Обрыв цепи** $R_1\cdot + R_2\cdot \rightarrow A$ - исчезновение активных частиц

***длина цепи** (γ) - число актов взаимодействия от зарождения до обрыва цепи
по типу развития цепи:

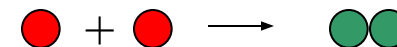
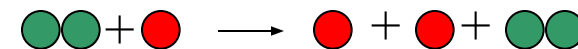
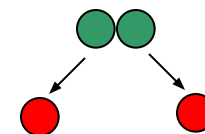
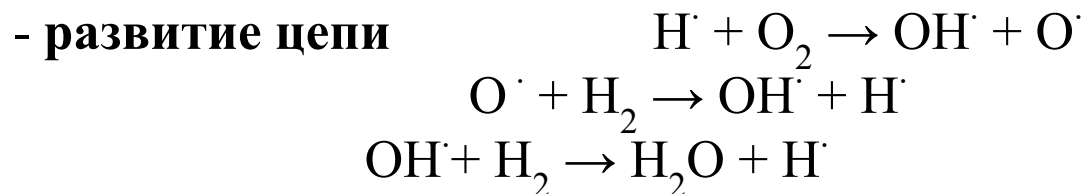
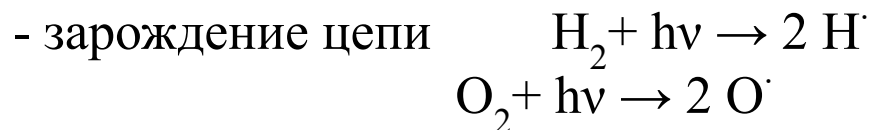
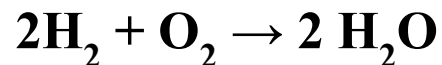
- неразветвленный цепной процесс - **коэфф. размножения** $n = 1$
- разветвленный цепной процесс $n > 1$ (n - число активных частиц образ. в элементарном акте)

Примеры

1. Неразветвленный цепной процесс

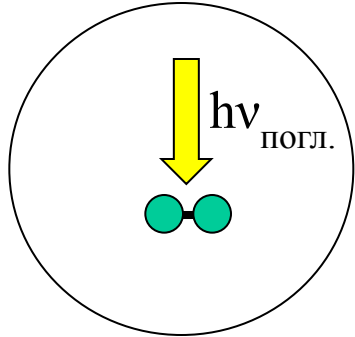


2. Разветвленный цепной процесс



5.8 Индуцированные реакции(передача энергии извне)

Фотохимические реакции



$$V = \frac{dn}{dt} = \gamma \cdot \frac{W_0}{h\nu} (1 - \exp(-kcl))$$

$$n = \gamma \cdot \frac{W_0}{h\nu} \cdot t$$

γ - квантовый выход

$\gamma \leq 1$; $\gamma > 1$ $\gamma \gg 1$

W_0 -мощность светового потока(Дж/с, Вт)

Радиационно–химические реакции - под действием **ионизирующего излучения**

ионизирующее излучение:

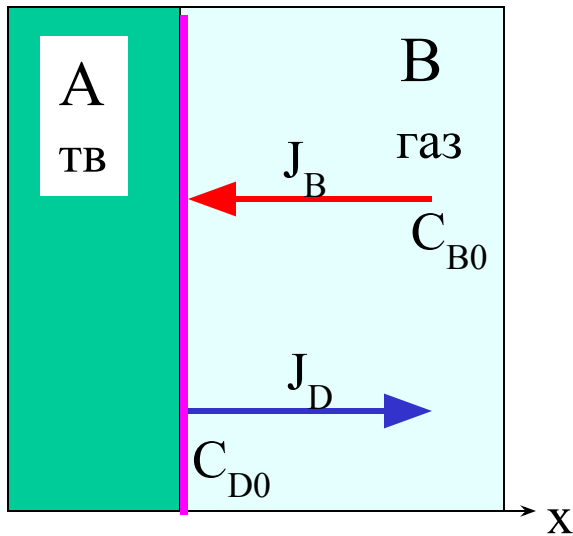
заряженные частицы или кванты эл. магн.излучения $E > \sim 50$ эВ (\sim кэВ, МэВ)

Радиолиз, зависит от поглощенной дозы **D** (энергии на ед.массы)

первичные акты взаимодействия
 $A \rightarrow B^+, B^-, \bar{e}, B^*$ (образование высокоактивных частиц)

вторичные химические реакции
 $10^{-14} - 10^{-7}$ с

5.9 Гетерогенные реакции



Лимитирующая стадия

режимы реакции:

- кинетический
- диффузионный
- смешанный

1. стадия подвода реагирующих веществ к реакционной поверхности
 J_B - диффузионный поток
2. химическая реакция на поверхности
3. отвод продуктов химической реакции от реакционной поверхности
 - обновление поверхности — J_D - диффузионный поток
 - изменением поверхности



- **Кинетический режим - 3-н действующих масс(ЗДМ)**

$$-\frac{dC_B}{dt} = k \cdot (C_A^S \cdot S_A) \cdot C_B^{\nu_B} = k' \cdot C_B^{\nu_B}$$

- **Диффузионный режим – 3-ны диффузии (J - диффузионный поток)**

$$J(x) = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{S} \quad J(x, y, z) = -D \cdot \text{grad}C \quad \text{закон Фика}$$

$$\frac{dm_B}{dt} = -D \cdot S_A \cdot \frac{dC_B}{dx}$$

D = f(T) – коэффициент диффузии

Газы - D ~ 10⁻⁵ м²/с

Жидк. - 10⁻⁹

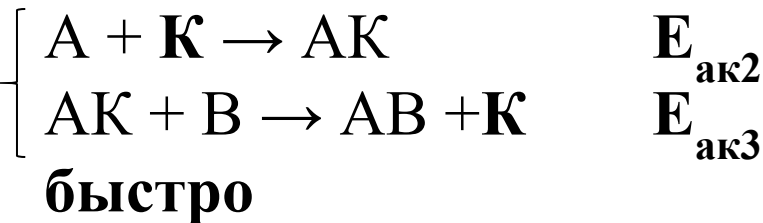
Тв.тела - 10⁻¹⁴

5.10 Катализ

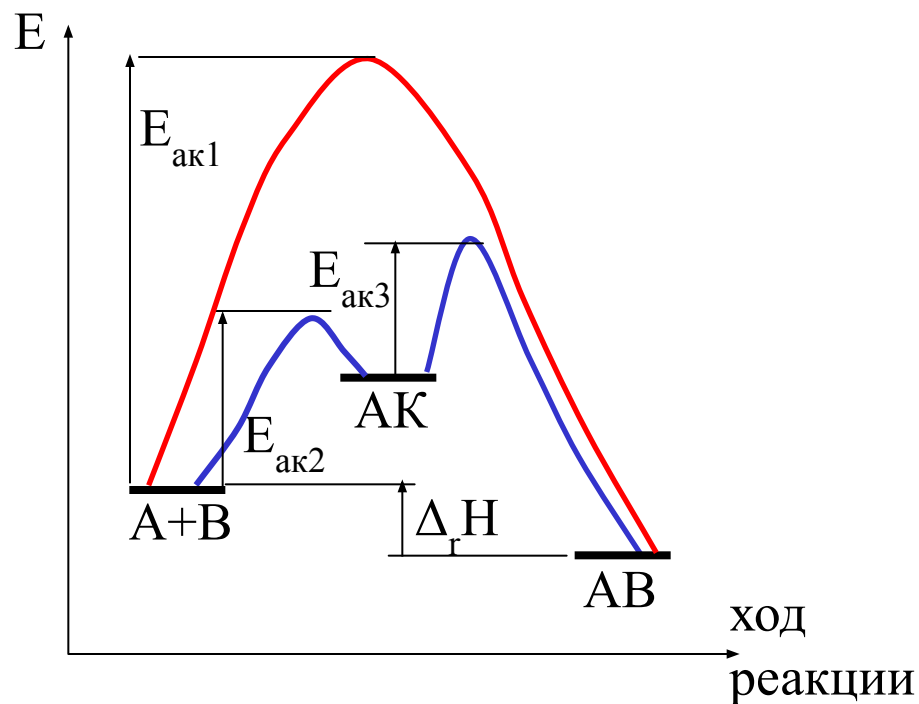
– процесс увеличения скорости химической реакции при постоянной температуре под действием дополнительных веществ – катализаторов, не расходующихся при протекании реакции и не входящих в состав продуктов

Гомогенный катализ – реагенты и катализатор в одной фазе

ингибиторы,
ферменты

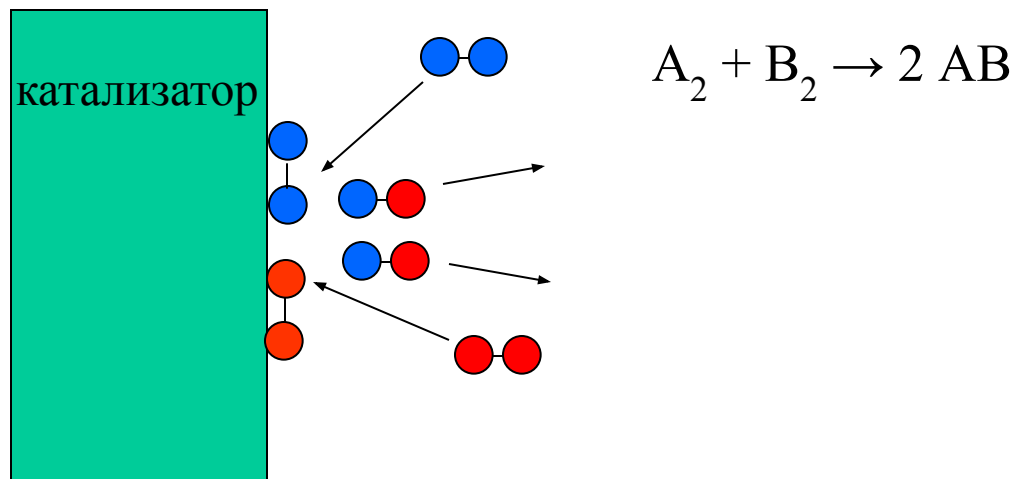


$$E_{\text{ак1}} > E_{\text{ак2}}; E_{\text{ак3}}$$



Гетерогенный катализ

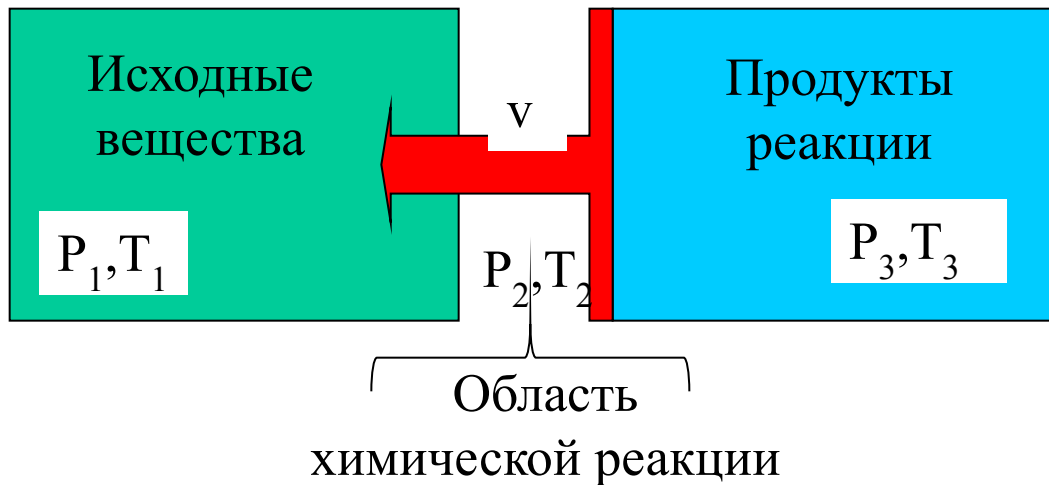
Реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах.
Реакция на границе раздела фаз.



Роль катализатора

- увеличение вероятности встречи молекул (их адсорбция и концентрирование на твёрдой поверхности катализатора)
- “активация” молекул за счет взаимодействия реагентов с кристалл. решеткой катализатора – ослабление или разрыв некоторых химических связей

5.11 Горение и взрыв(взрывчатые превращения)



Реакции:

- экзотермические $\Delta H < 0$
- высокая скорость
- газообразование
- самоускорение
- различная T и хим.состав в разл. частях системы



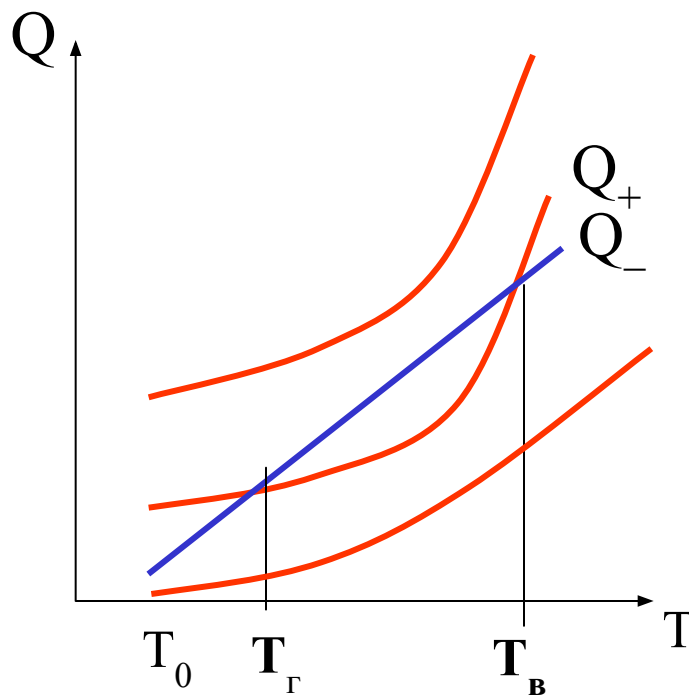
- **Горение** (лин. скорость области хим. реакции) $v \cong 10^{-3}-10^2$ м/с; повышение T , разогрев исходных веществ за счет теплопередачи, диффузии
- **Взрыв** $v \cong 10^3-10^4$ м/с; образуется ударная(сжатия) волна, v_{\max} - детонация(макс. скорость ударной волны равна скорости звука в веществе)

Тепловой взрыв (инициирование) в замкнутой системе по Н.Н.Семёнову [Q_+ и $Q_- = f(T)$]

$$Q_+ \sim v \cdot \Delta_r H \text{ еплоприход}$$

$$v \sim \text{const} \cdot e^{-\frac{E_{\text{ак}}}{R \cdot T}}$$

$$Q_+ \sim \text{const} e^{-\frac{E_{\text{ак}}}{R \cdot T}}$$



$Q_- \sim \alpha \cdot S \cdot (T - T_0)$ теплоотвод (скорость отвода тепла) – линейная зависимость от T (T_0 – пост.)

α - коэфф. теплопередачи

S - площадь

T - температ. системы

T_0 -температ. окруж. среды

Q_+ - теплоприход (скорость прихода тепла) - экспонента от T