

# Химическая кинетика

# Химическая кинетика

**Кинетика** – раздел физической химии, в котором рассматриваются закономерности, описывающие скорости химических процессов и влияния на них основных факторов – температуры, давления и концентраций реагентов.

Предметом рассмотрения химической кинетики:

- Скорость химического процесса
- Механизм химического процесса

**Механизм химической реакции** – называют обычно совокупность элементарных процессов, через которые проходит эта реакция.

# Химическая кинетика

Величина скорости процесса и ее зависимость от времени существенно определяется отклонением системы от равновесия.

***Скорость химической реакции*** есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (*для гомогенных реакций*) или на единице поверхности (*для гетерогенных реакций*).

***Скорость химической реакции*** есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

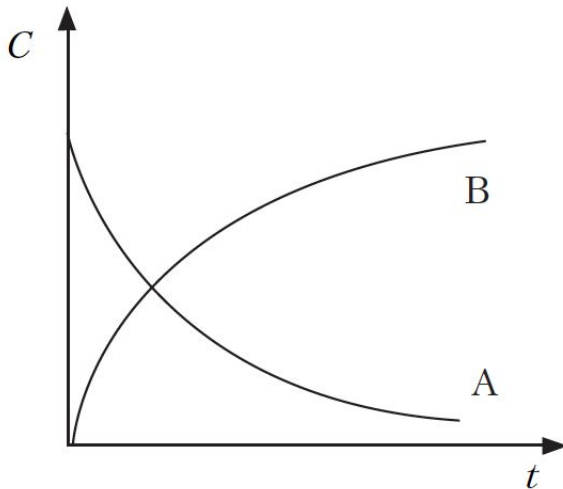
# Химическая кинетика

Средняя скорость реакции:

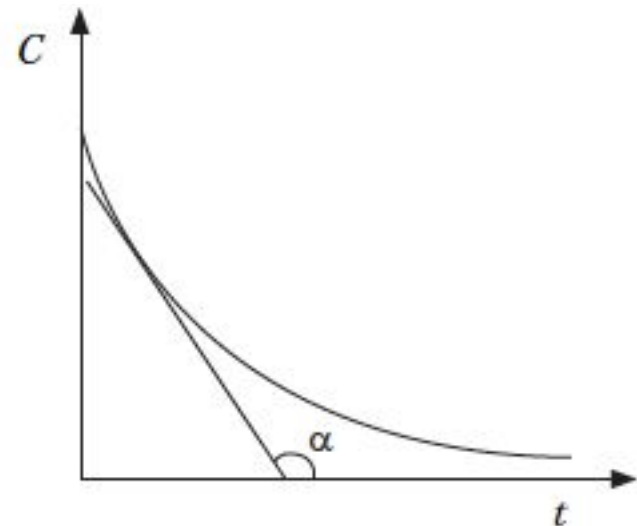
$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Истинная (или мгновенная) скорость реакции:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt}$$



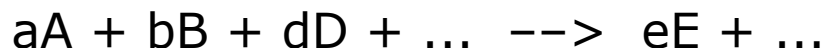
$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \operatorname{tg} \alpha$$



# Химическая кинетика

## Основной постулат химической кинетики

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.



$$V = k \cdot C_A^x C_B^y C_D^z \dots$$

$k$  – константа скорости реакции, есть скорость реакции при концентрации компонентов равной 1 моль/л.

# Химическая кинетика

Реакции нулевого порядка

$$V = k_0$$

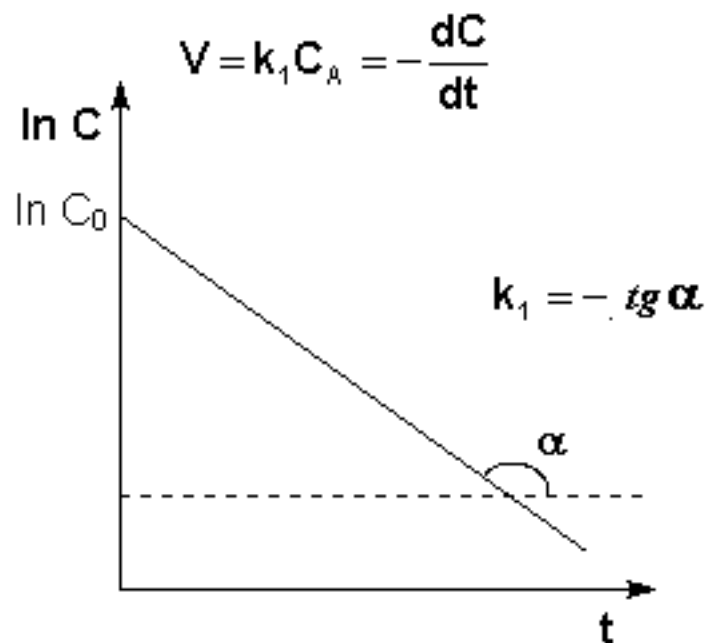
Реакции первого порядка



$$V = k_1 C_A$$

$$\ln C = -kt + g$$

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t$$



$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2} C_0\right) = \ln C_0 - k_1 t$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

# Химическая кинетика

## Реакции второго порядка

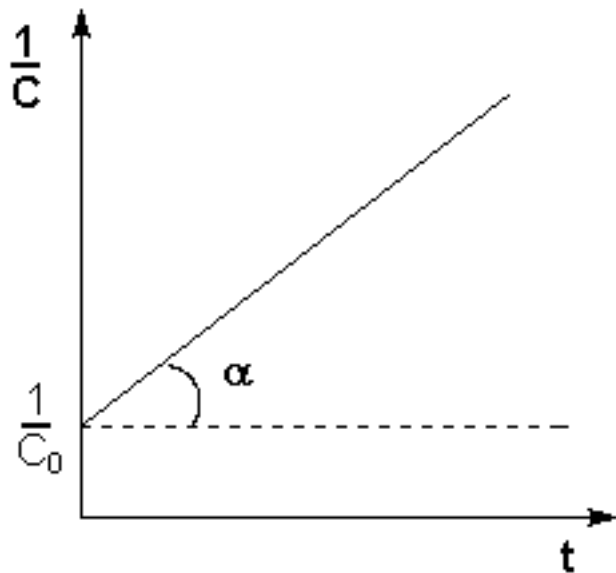
$$V = k_2 C_A^2$$

$$V = k_2 C_A C_B$$

$$V = k_2 C^2 = -\frac{dC}{dt}$$

$$\frac{1}{C} = k_2 t + g$$

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$$



$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

# Химическая кинетика

Реакции второго порядка

$$V = k_2 C_A^2$$

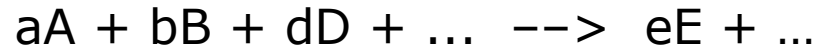
$$V = k_2 C_A C_B$$

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_2 C_A C_B$$

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B}$$



# Химическая кинетика



$$V = k \cdot C_A^x C_B^y C_D^z \dots$$

**Порядок химической реакции** есть формально-кинетическое понятие, физический смысл которого для элементарных (одностадийных) реакций заключается в следующем: порядок реакции равен числу одновременно изменяющихся концентраций.

В случае элементарных реакций порядок реакции может быть равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции.

В общем случае порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции.

# Химическая кинетика

Методы определения порядка реакции:

- 1. Метод избыточных концентраций**
2. Графический метод
3. Метод подбора кинетического уравнения
4. Метод определения времени полупревращения

# Химическая кинетика

Методы определения порядка реакции:

1. Метод избыточных концентраций
- 2. Графический метод**
3. Метод подбора кинетического уравнения
4. Метод определения времени полупревращения

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$
2	$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = k\tau + \frac{1}{C_0^2}$

# Химическая кинетика

Методы определения порядка реакции:

1. Метод избыточных концентраций
2. Графический метод
- 3. Метод подбора кинетического уравнения**
4. Метод определения времени полупревращения

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$
3	$k = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$

# Химическая кинетика

Методы определения порядка реакции:

1. Метод избыточных концентраций
2. Графический метод
3. Метод подбора кинетического уравнения
- 4. Метод определения времени полупревращения**

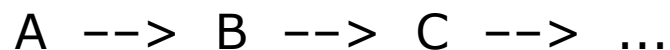
Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

# Химическая кинетика

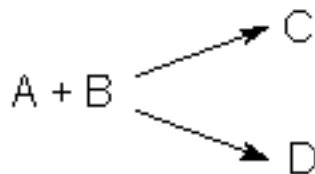
## Сложные реакции

химические реакции, протекающие более чем в одну стадию.

## Последовательные реакции



## Параллельные реакции



## Сопряженные реакции



# Химическая кинетика

Цепные реакции:

Основа теории цепных реакций – исходные вещества превращаются в конечный продукт не сразу, а с образованием активных промежуточных продуктов.

Запас энергии передаваться молекулам реагирующих компонентов, переводя их в активное состояние.

Активные молекулы (атомы, радикалы) реагирующих веществ порождают цепь реакций, где энергия передается от одной молекулы к другой. Поэтому такие реакции называются цепными.

# Химическая кинетика

Цепные реакции:

Активными центрами - химически активные молекулы, атомы, радикалы, образующиеся на элементарных стадиях цепной реакции – звеньях цепи

Длина цепи, образуемая одним начальным активным центром, может достигать несколько сотен тысяч звеньев.

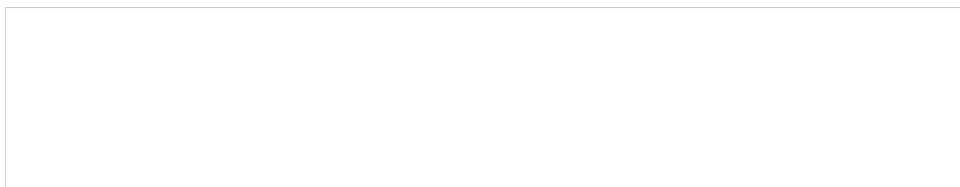
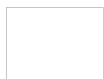
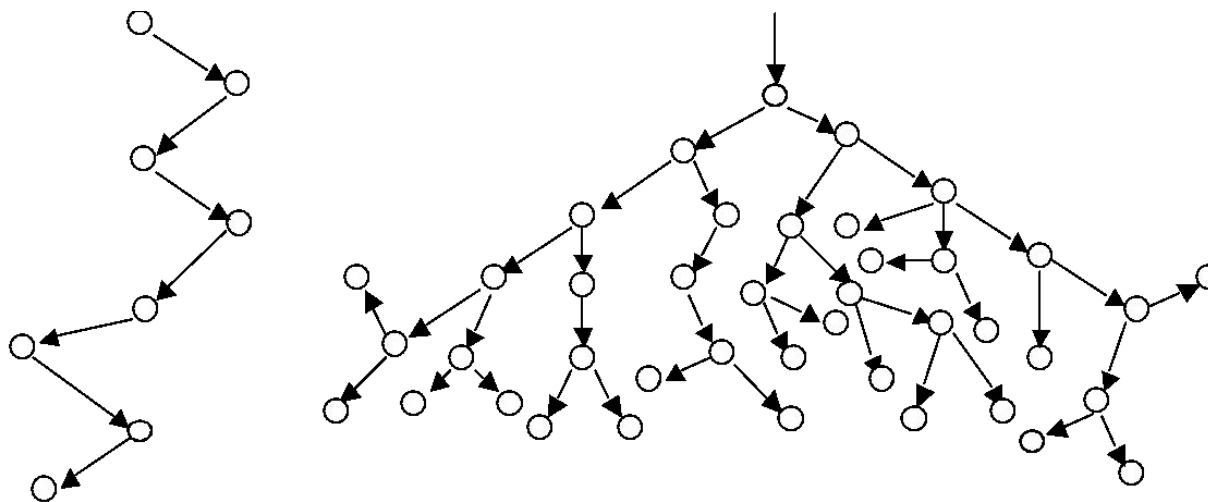
Если при участии исходного активного центра в результате образуется только один активный центр, то такая цепная реакция называется **неразветвленной**

Если же в одном звене цепи образуются два или более активных центров, то такая цепная реакция называется **разветвленной**



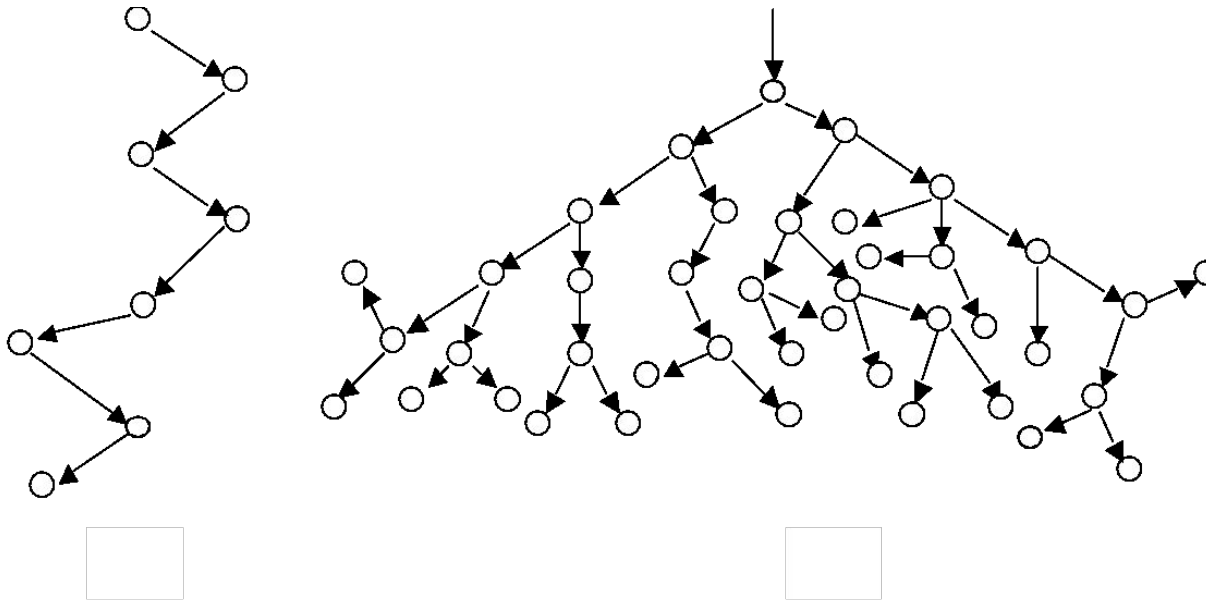
# Химическая кинетика

Цепные реакции:



# Химическая кинетика

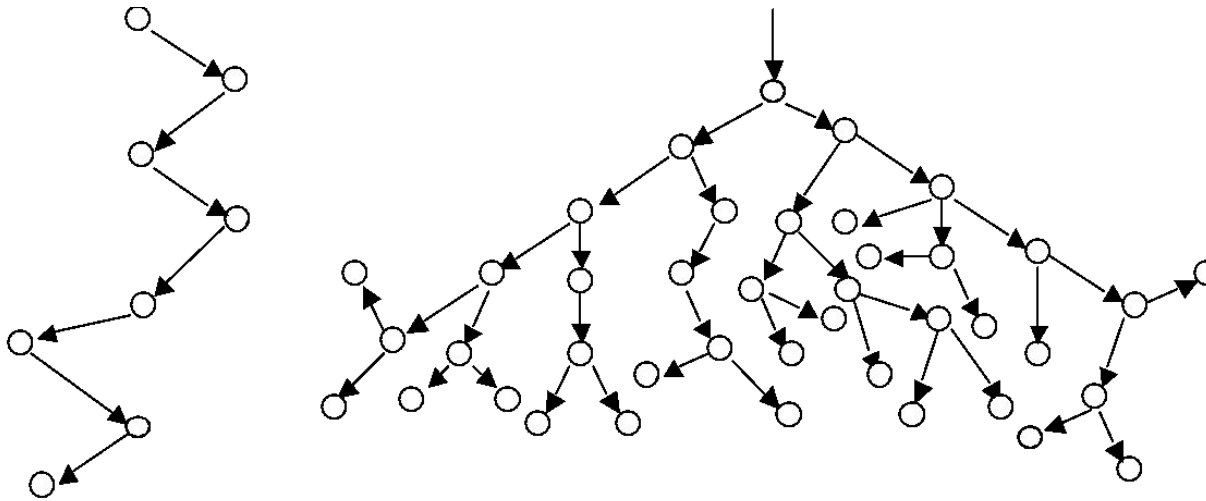
Цепные реакции:



Любая цепная реакция складывается из элементарных стадий зарождения, продолжения и обрыва цепи.

# Химическая кинетика

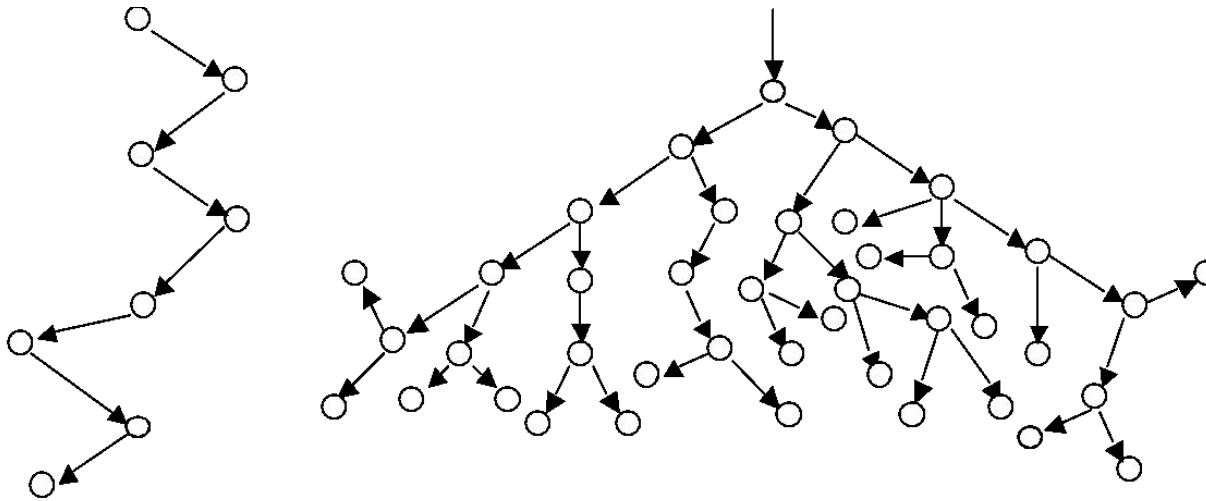
Цепные реакции:



**Зарождение**  **цепи** является  эндотермической реакцией. Образование свободных радикалов из молекул исходных веществ возможно в результате мономолекулярного или бимолекулярного взаимодействия,  а также в результате каких-либо посторонних воздействий на горючую смесь – **инициирования**.

# Химическая кинетика

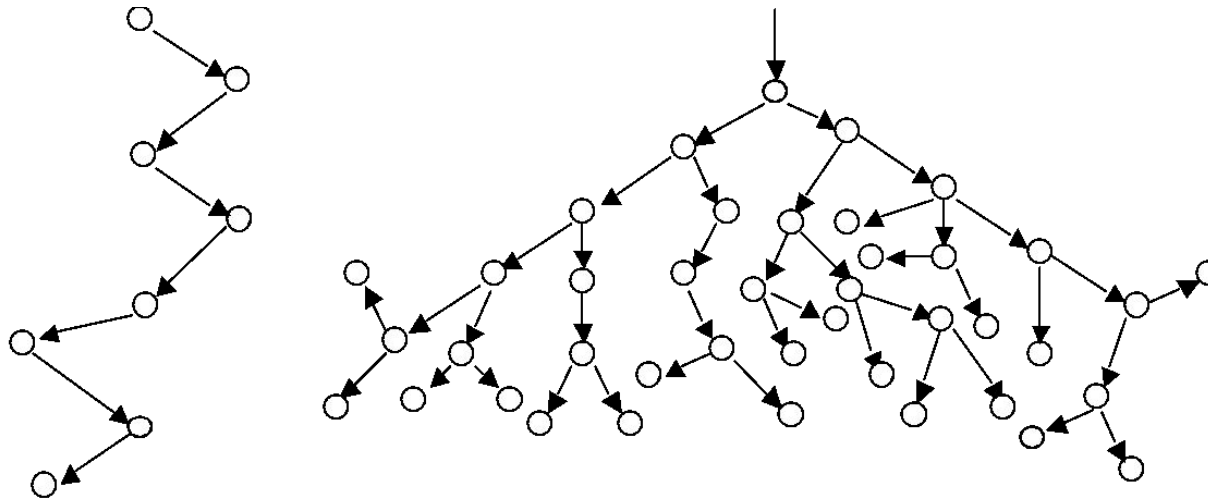
Цепные реакции:



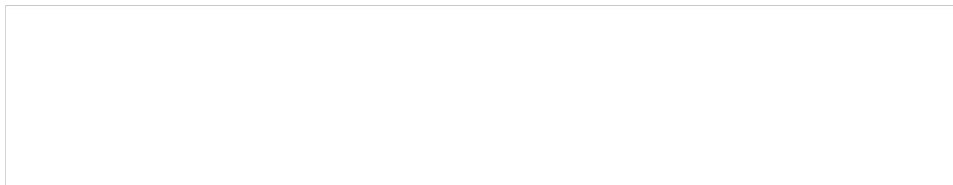
К реакциям **продолжения цепи** относятся элементарные стадии цепной реакции, идущие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции.

# Химическая кинетика

Цепные реакции:



**Обрывом цепи** называется явление, в котором активный центр прореагирует без генерации нового активного центра.



# Химическая кинетика

Цепные реакции:

**Обрыв цепи** может быть гомогенным и гетерогенным.

**Гомогенный обрыв цепей** возможен либо при взаимодействии радикалов или атомов между собой с образованием устойчивых продуктов, либо при реакции активного центра с посторонней для основного процесса молекулой без генерации новых активных центров.

**Гетерогенный обрыв цепи** происходит на стенках сосуда или поверхности твердых микрочастиц, присутствующих в газовой фазе.

# Химическая кинетика

Цепные реакции:

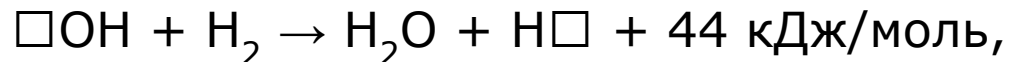
Пример разветвленной цепной реакции - реакция горения водорода в кислороде.

Взаимодействие водорода с кислородом начинается с эндотермической реакции:

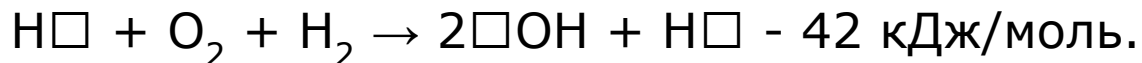
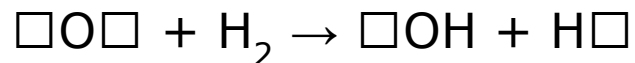


Далее происходит развитие цепи:

**продолжение**



**разветвление**



# Химическая кинетика

Цепные реакции:

реакции **обрыва** цепи:



Цепь сильно ветвится, и концентрация активных центров лавинообразно нарастает, т.е. реакция самоускоряется, что в конечном итоге приводит к самовоспламенению.



# Химическая кинетика

Влияние температуры на константу скорости реакции

**Я. Г. Вант-Гофф:**

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

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

# Химическая кинетика

Влияние температуры на константу скорости реакции

## ***Уравнение Аррениуса***

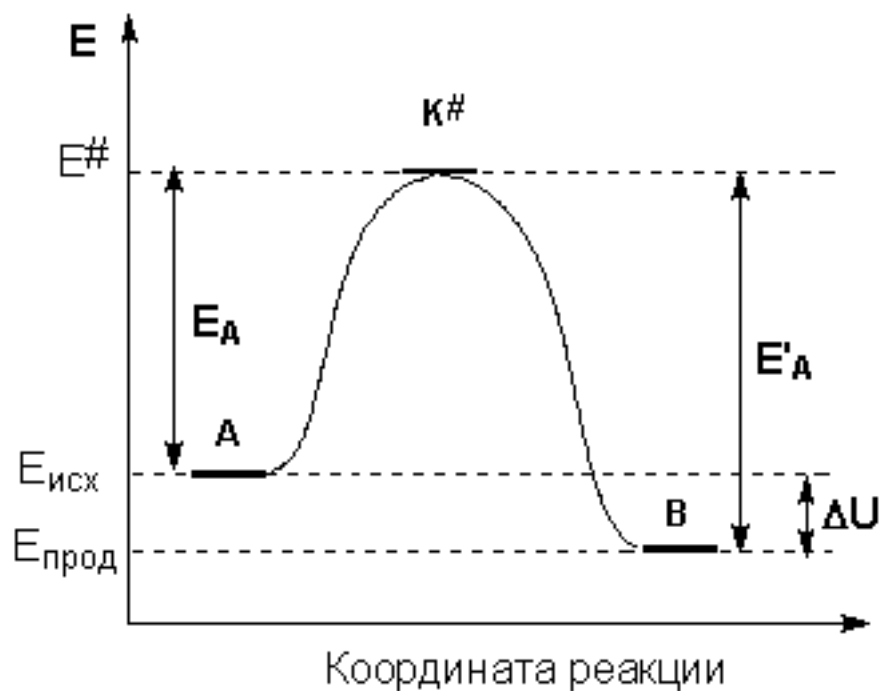
С. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации

Энергия активации есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

# Химическая кинетика

Влияние температуры на константу скорости реакции

## **Уравнение Аррениуса**



# Химическая кинетика

Влияние температуры на константу скорости реакции

## ***Уравнение Аррениуса***

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

# Химическая кинетика

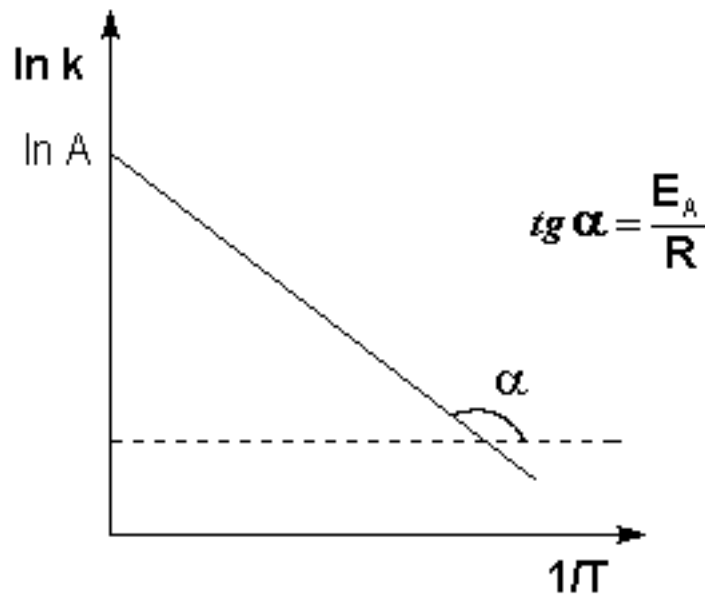
Влияние температуры на константу скорости реакции

## **Уравнение Аррениуса**

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$$k = A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)$$



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

# Химическая кинетика

## Кинетика гетерогенных химических реакций

В гетерогенном химическом процессе можно выделить следующие стадии:

1. Диффузия реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз.
2. Активированная адсорбция частиц реагентов на поверхности.
3. Химическое превращение адсорбированных частиц.
4. Десорбция образовавшихся продуктов реакции.
5. Диффузия продуктов реакции из реакционной зоны.

# Химическая кинетика

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами электромагнитного излучения видимой области спектра, называют *фотохимическими реакциями*.

При всех фотохимических процессах выполняется **закон**

### **Гротгуса:**

Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом.

# Химическая кинетика

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Иногда фотохимические процессы происходят под действием излучения, которое не поглощается реагирующими веществами; однако в таких случаях реакционная смесь должна содержать т.н. *сенсibilизаторы*.

Механизм действия сенсibilизаторов заключается в том, что они поглощают свет, переходя в возбуждённое состояние, а затем при столкновении с молекулами реагентов передают им избыток своей энергии.



# Химическая кинетика

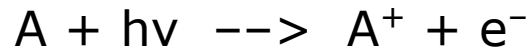
## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Взаимодействие света с веществом может идти по трём возможным направлениям:

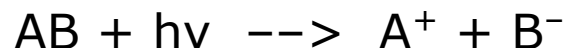
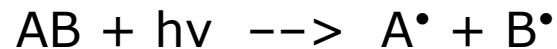
1. Возбуждение частиц (переход электронов на высележащие орбитали):



2. Ионизация частиц за счет отрыва электронов:



3. Диссоциация молекул с образованием свободных радикалов (гомолитическая) либо ионов (гетеролитическая):



# Химическая кинетика

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Между количеством лучистой энергии, поглощенной молекулами вещества, и количеством фотохимически прореагировавших молекул существует соотношение, выражаемое **законом фотохимической эквивалентности Штарка – Эйнштейна**:

Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных веществом квантов электромагнитного излучения.

# Химическая кинетика

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Поскольку фотохимическая реакция, как правило, включает в себя и т.н. вторичные процессы (например, в случае цепного механизма), для описания реакции вводится понятие квантовый выход фотохимической реакции:

Квантовый выход фотохимической реакции  $\gamma$  есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.

