

# **Кинетика химических реакций**

Физическая и коллоидная химия

# Учение о химическом процессе



## Химическая термодинамика

возможность протекания самопроизвольного процесса

## Химическая кинетика

как протекает реакция:

- по какому пути (по какому механизму)
- с какой скоростью

## Как происходит реакция?

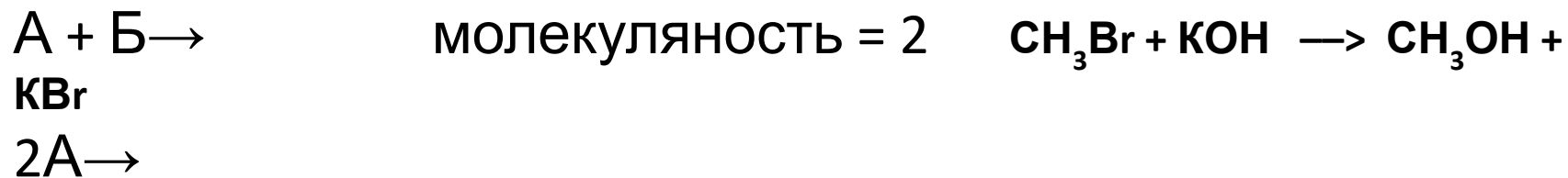
- Реагируют только сталкивающиеся частицы (факт столкновения).
- Столкновение должно быть результативным («эффективным»), то есть привести к перестройке хим. связей и образованию нового вещества.
- Столкновение будет результативным, если молекулы обладают запасом энергии ( $E_{\text{акт}}$ ).

**Элементарный акт** химической реакции – это одновременное результативное столкновение частиц.

В столкновении может принять участие 1, 2 или 3 частицы (4 и больше одновременно – низкая вероятность).

Число частиц, участвующих в элементарном акте – **молекулярность** реакции.

Она может быть равна 1, 2 или 3.



## **Скорость химической реакции $v$**

- число элементарных актов хим. реакции  $n$  в единице объема  $V$  за единицу времени  $\tau$  (строгое определение)

Но:

число элементарных актов  $\approx$  изменению числа молекул в единице объема, т.е. изменению концентрации веществ (вступивших или образовавшихся в реакции) с учетом стехиометрических коэффициентов.

**Скорость химической реакции** - изменение концентрации вещества, вступающего в реакцию или образующегося за единицу времени (традиционное определение)

$$v = \frac{n_{\text{эл. актов}}}{V \cdot \Delta\tau} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta\tau} \quad \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$$

Скорость  $v$  можно выразить через  $\Delta C$  любого участника реакции:



$$v = \frac{n_{\text{эл. актов}}}{V \cdot \Delta\tau} = -\frac{\Delta C_A}{a \cdot \Delta\tau} = -\frac{\Delta C_B}{b \cdot \Delta\tau} = \frac{\Delta C_D}{d \cdot \Delta\tau}$$

«+» для образующихся, «-» для расходуемых;  
не забыть про коэффициенты!

Пример:

$$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$$
$$v = -\frac{\Delta C_{\text{H}_2}}{3 \cdot \Delta\tau} = -\frac{\Delta C_{\text{N}_2}}{\Delta\tau} = \frac{\Delta C_{\text{NH}_3}}{2 \cdot \Delta\tau}$$

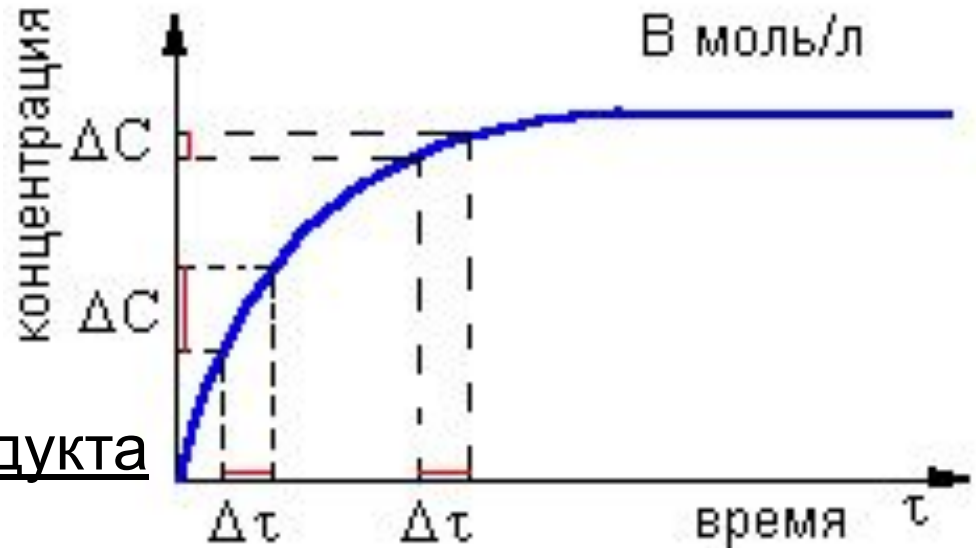
«-» для расходуемых

«+» для образующегося

Реакция

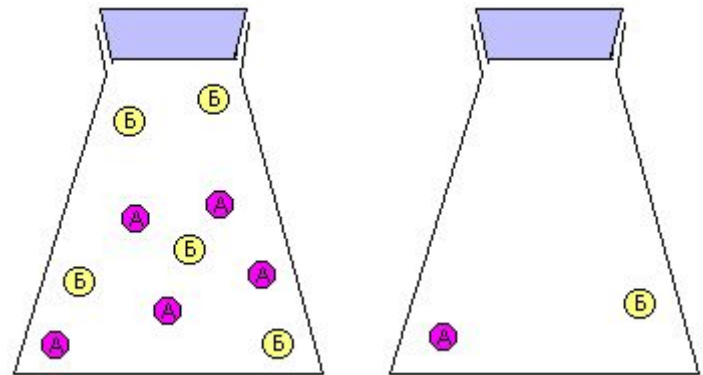


За скоростью реакции можно следить либо по расходу А или Б, либо по накоплению продукта В



$$v = \frac{\Delta C_B}{\Delta \tau} \quad \text{средняя скорость} \\ \text{(в интервале времени)}$$

$$v = \frac{dC_B}{d\tau} \quad \text{истинная скорость} \\ \text{(в какой либо момент)}$$



В ходе реакции скорость меняется (уменьшается)

Это зависит от концентрации исходных веществ.

# Зависимость скорости от концентрации исходных веществ

Скорость реакции пропорциональна произведению текущих концентраций взаимодействующих веществ, возведённых в некоторые степени.

Степень – «порядок реакции».

## Закон действующих масс

для простых реакций (состоящих из одинаковых элементарных актов).

$$v = k c_A^a c_B^b$$

порядок равен коэффициенту

## Основной закон химической кинетики для некоторых сложных реакций

(состоящих из разных элементарных актов).

$$v = k c_A^a c_B^b$$

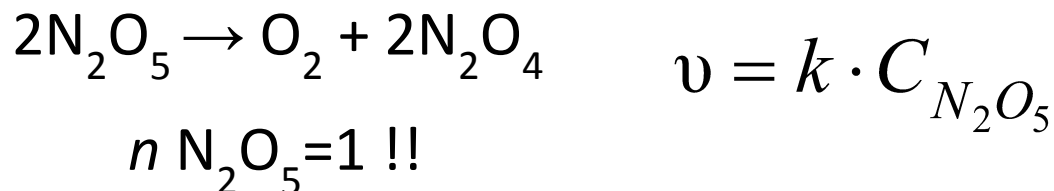
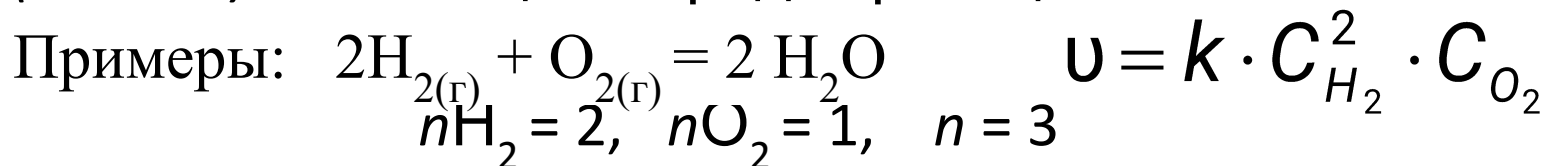
порядок не всегда равен коэффициенту, может быть даже дробным



$n_A$  – частный **порядок реакции** по веществу А,

$n_B$  – частный порядок по веществу В,

$(n_A + n_B) = n$  – общий порядок реакции.

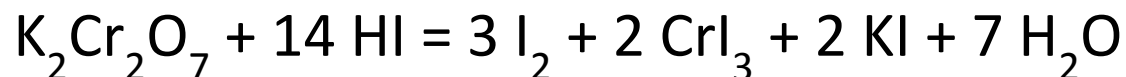


Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе – постоянная величина и поэтому входит в  $k$ .



$k$  – константа скорости, если  $C_A = C_B = 1$ , то  $k = v$ , зависит от природы реагирующих веществ,  $T$ , присутствия катализатора.

Для реакции:

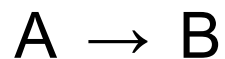


????  $v = kC_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} C_{\text{HI}}^{14}$  (неправильно!)

!!!!  $v = kC_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  но это можно определить только экспериментально.

Эти уравнения показывают, как скорость реакции зависит от концентрации исходных веществ.

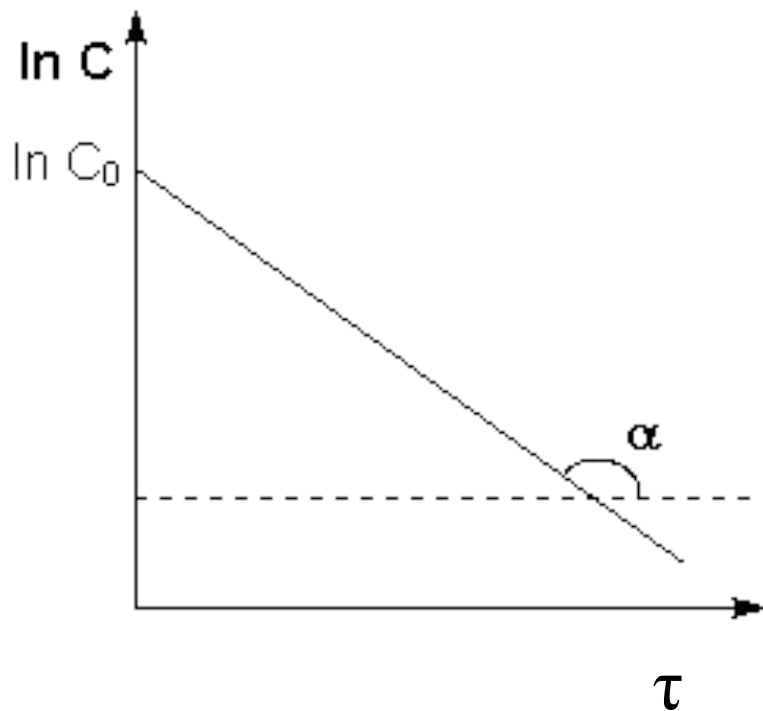
Например, если скорость реакции  $v = C_A^2 C_B$ , то при увеличении концентрации вещества А в 2 раза, скорость реакции возрастет в 4 раза, аналогичное увеличение концентрации вещества В приведет к увеличению скорости в 2 раза.



## Реакции первого порядка

кинетическое уравнение  $v = k \cdot C_A$

скорость через изменение  
концентрации  $v = -\frac{dC_A}{d\tau}$



$$kC_A = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

дифференциальная  
форма

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau$$

$$k\tau = \ln \frac{C_0}{C}$$

интегральная форма

*Концентрация* в момент времени  $\tau$   
после начала реакции (первый порядок)

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}$$

*Константа скорости* (первый  
порядок)

$$k \quad \left[ \frac{1}{\text{время}} \right]$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

Средняя продолжительность  
жизни отдельной молекулы

$$\tau_{cp} = \frac{1}{k}$$

*Время полупревращения*  $\tau_{1/2}$  – время, за которое  
концентрация исходного вещества уменьшается вдвое  
по сравнению с исходной ( $C = \frac{1}{2}C_0$ )

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

в случае первого порядка не зависит от  $C_0$



## Реакции второго

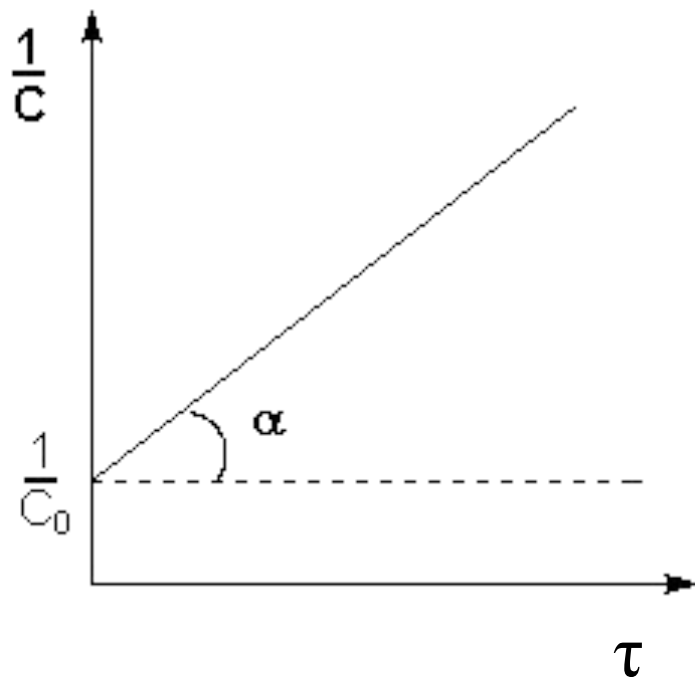
порядка

если концентрации исходных веществ одинаковы  $C_A = C_B = C$

кинетическое уравнение  $v = k \cdot C^2$

скорость через изменение концентрации  $v = -\frac{dC}{d\tau}$

$$kC^2 = -\frac{dC}{d\tau}$$



дифференциальная форма

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$$

интегральная форма

*Концентрация в момент времени  $\tau$   
после начала реакции (второй порядок)*

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0 k \tau}$$

*Константа скорости  
(второй порядок)*

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{C_0 - C}{\tau \cdot C \cdot C_0}$$

$$k \quad \left[ \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$$

*Время полупревращения  
(второй порядок)*

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{1/2 C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{k C_0}$$

## Методы определения порядка реакции

только экспериментально!

эксперимент: зависимость  $C$  от  $\tau$  (несколько измерений)

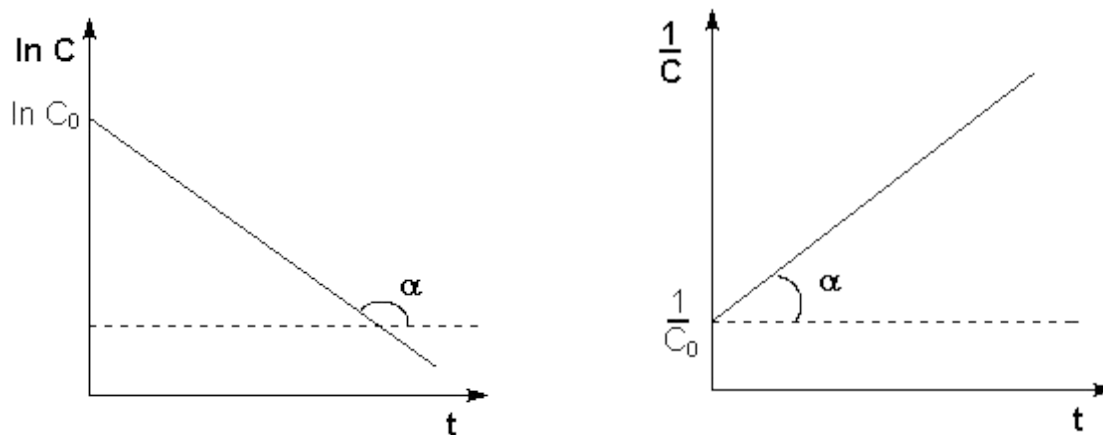
1) *метод подбора кинетического уравнения*  
все пары значений  $C$  и  $\tau$  подставляют в формулы для констант скорости 1 и 2 порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau \cdot C \cdot C_0}$$

Критерий – постоянство величины  $k$ .

2) *метод побора графического уравнения*  
строят графики  $\ln C$  от  $t$  и  $1/C$  от  $t$ ,  
критерий – линейная зависимость



3) *по времени полупревращения*  
если  $\tau_{1/2}$  не зависит от начальной концентрации –  
это признак реакции первого порядка.



# Влияние температуры на скорость

реакции  
Правило Вант-Гоффа (эмпирическое):

при повышении  $T$  на каждые 10 градусов  
константа скорости увеличивается в 2 – 4 раза

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

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

*если на 20, 30, 40.....градусов*

$\gamma$  – от 2 до 4 – температурный коэффициент скорости  
реакции, зависит от  $T$ .

Используют для ориентировочных расчетов.

## Метод ускоренного старения лекарственных веществ (ЛВ)

позволяет за 15 – 115 дней при 40 – 70°C установить сроки хранения, которые, как правило, совпадают с результатами, полученными при хранении ЛВ при комнатной температуре в течение 3 – 5 лет.

если  $\gamma = 3$ , то скорость реакции увеличится в 27 раз, что позволит получить результат не за 3 года, а за 40 дней.

## Теория и уравнение Аррениуса

В реакцию вступают молекулы с энергией  $> E_a$ .  
Учитывая распределение молекул по энергиям

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

$A$  – предэкспоненциальный множитель – постоянная величина, отражающая общее число всех соударений при данной температуре  $T$ .

Уравнение связывает константу скорости и температуру,

$E_A$  не зависит от  $T$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$

# Теория активных соударений

Развитие и уточнение теории Аррениуса.

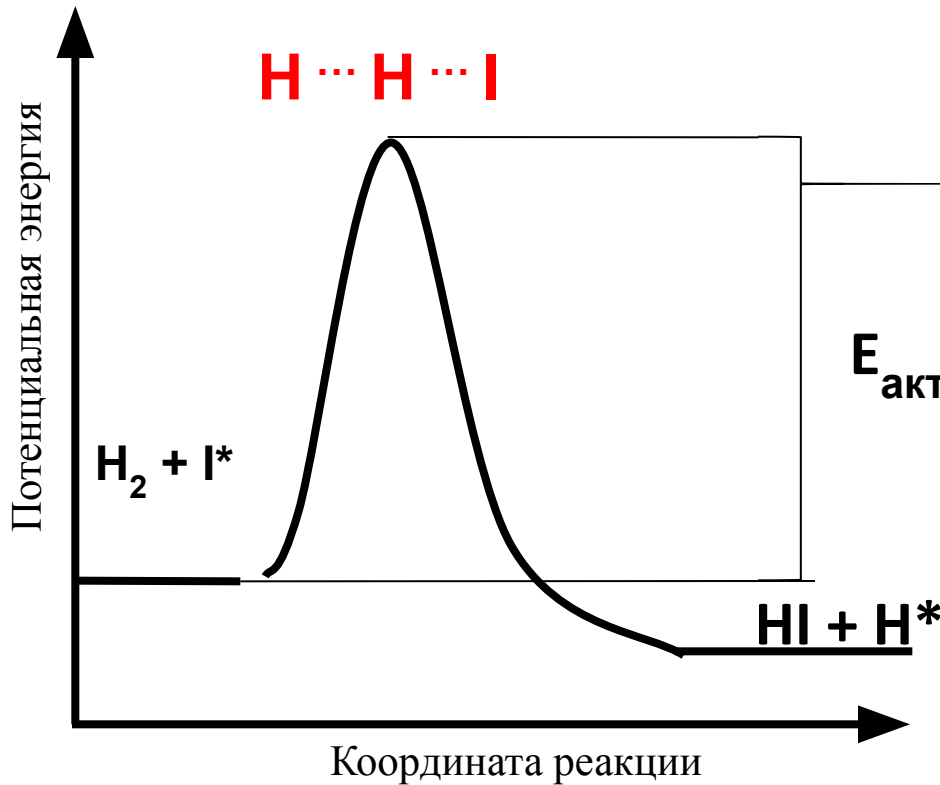
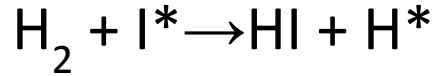
- Рассматривает соударения с учетом массы и размеров частиц (в константе  $B$ ).
- Учитывает влияние  $T$  на общее число столкновений

Уточненная зависимость константы скорости от температуры:

$$k = B \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Энергия активации по этой теории несколько превышает энергию активации по Аррениусу (на  $\frac{1}{2} RT$ )

# Теория переходного состояния



Активированный комплекс – переходное состояние на пути от исходных к продуктам.

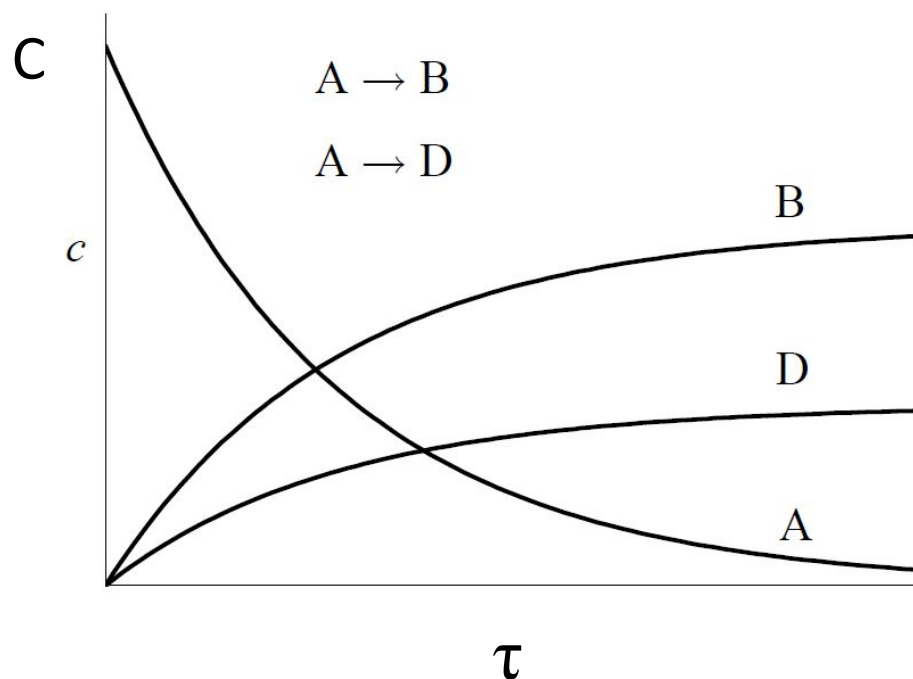
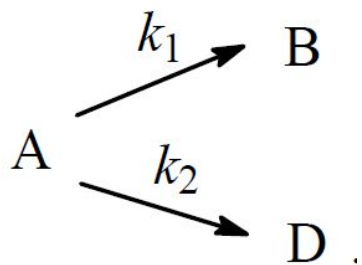
В ходе реакции одни связи растягиваются, а затем рвутся, другие – образуются. Состояние с максимальной энергией, (все связи натянуты)

**Сложные реакции** – протекают в несколько стадий.

## Параллельные

Вещество А расходуется по двум направлениям

$$k_1 > k_2$$

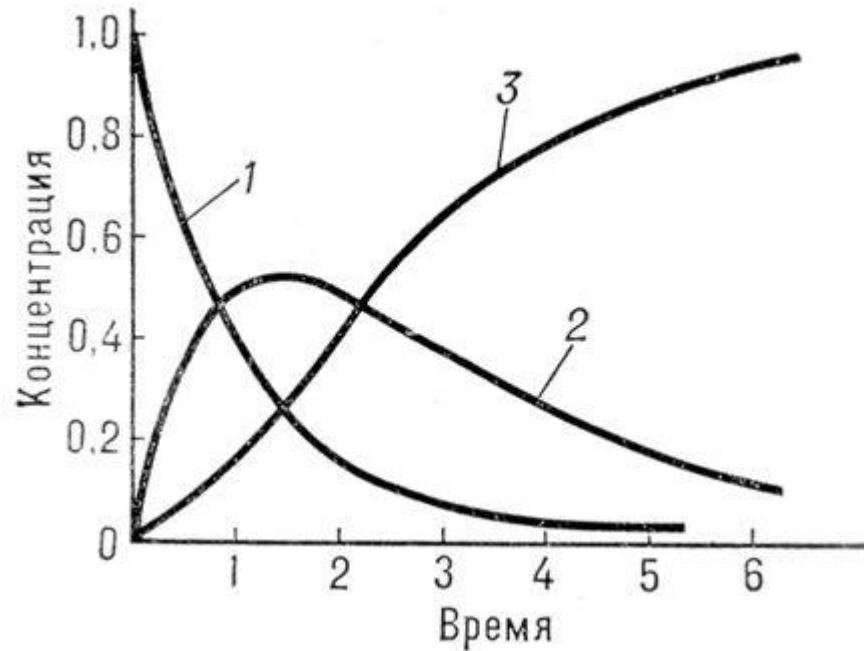


$$(k_1 + k_2)\tau = \ln \frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2)\tau}$$

## Последовательные реакции.

вещества, образующиеся в результате одной стадии, являются исходными веществами для другой стадии.



## Сопряженные реакции

химические реакции, которые протекают только совместно, причем одна из них неосуществима в отсутствие первой.



A – актор , участвует в обеих реакциях,

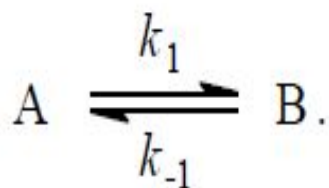
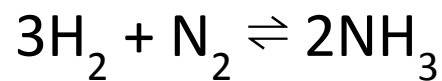
B – индуктор, реагирует с A, давая активные промежуточные вещества

C – акцептор

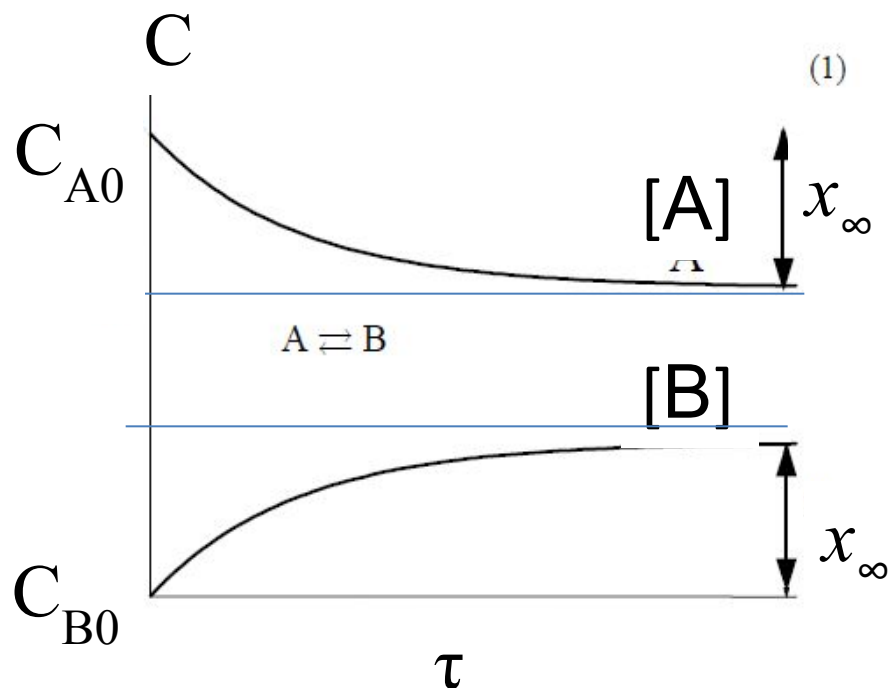


## Обратимые реакции

химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях (прямом и обратном)



$$(k_1 + k_2)\tau = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$



где  $x_\infty$  и  $x$  – расход вещества к моменту наступления равновесия и в текущий момент времени.

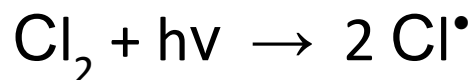
$$x_\infty = C_{A0} - [A] \quad x = C_{A0} - C_A$$

## Цепные реакции

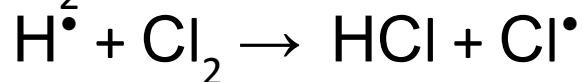
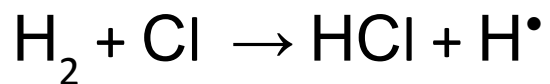
реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии.

три стадии ( на примере  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  )

*1. Зарождение цепи :*

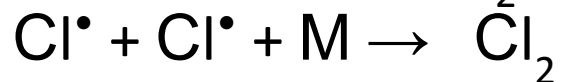
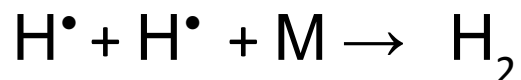


*2. Развитие цепи:*



.....

*3. Обрыв цепи :*



M – поглощает энергию  
(неактивная молекула или  
стенка сосуда)

## Фотохимические реакции

инициируются воздействием света.

1) реакции, которые в данных условиях термодинамически (самопроизвольно) протекать не могут, для осуществления необходимы затраты энергии

2) реакции, которые не протекают из-за высокой энергии активации; в данном случае свет играет роль возбудителя, инициатора реакции.

