

## 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:**

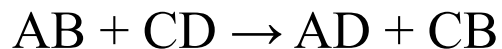
- концентрация реагирующих веществ,
- температура,
- давление,
- свойства среды протекания реакций,
- катализаторы, ....

**Хим.кинетика содержит 2 раздела:**

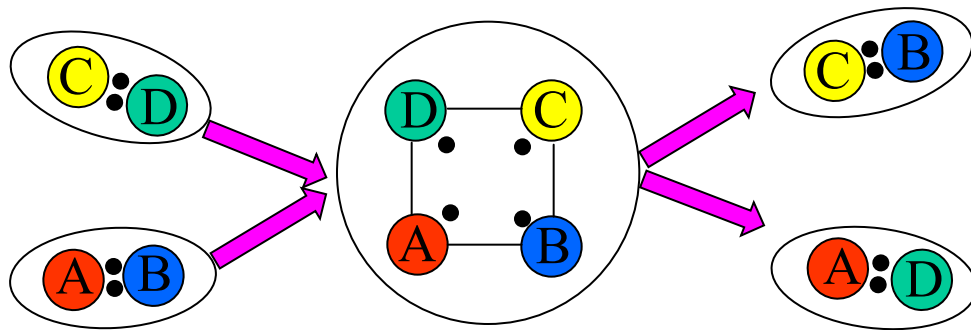
- **учение о механизме** хим.взаимодействия(стадии, молекулярность)
- **формальная кинетика**- математ. описание изменения количества реагирующих веществ во времени (без учета реального механизма)

## 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**



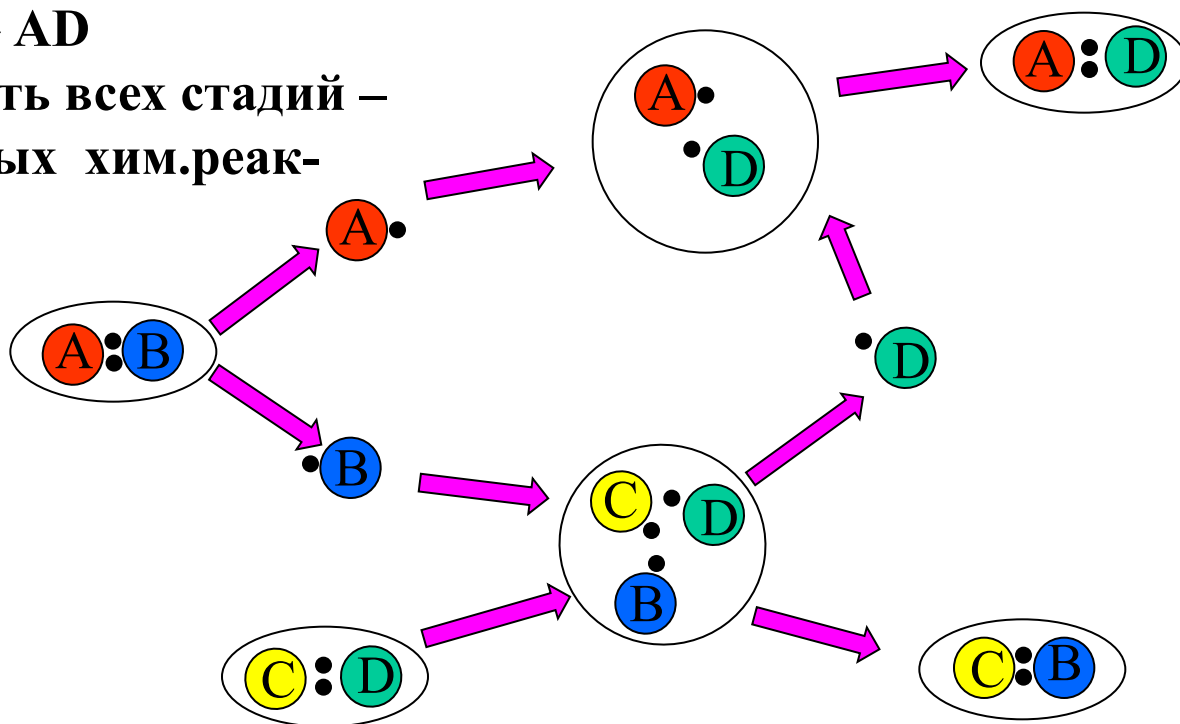
**Элементарная (простая) химическая реакция протекает при непосредственном взаимодействии исходных частиц, идет в одну стадию и представляет собой совокупность элементарных химических актов**

## 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:

- *Молекулы*  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
- *Ионы*  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- *Радикалы(атомы)*  $\text{H}^\cdot + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{HCl}$

*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(однстадийная) 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)



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

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

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

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

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

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

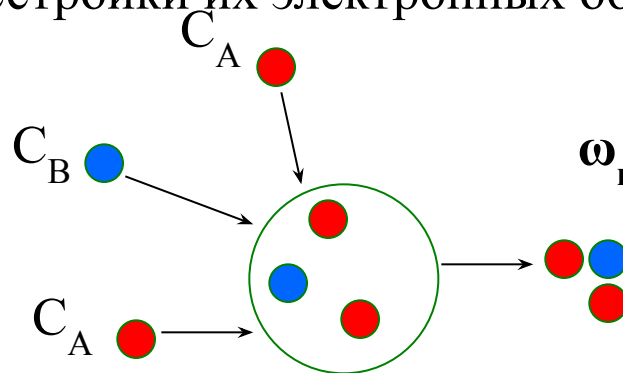
$2A + B \rightarrow A_2B$  -  
Элементарная  
хим.реакция

- 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 -  $\omega_c$
- вероятность перестройки их электронных оболочек -  $\omega_b$

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



$\omega_b \equiv k(T)$  - 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

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

**const** — {  $E_{\text{ак}}$  — энергия активации  
 $k_0$  — предэкспоненциальный множитель  
(частотный фактор)  
 $R$  — универс.газ.пост.

### • Теория активных соударений

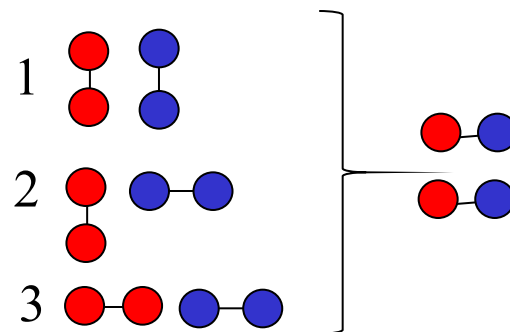
$$k_0 = p \cdot \sigma \cdot \bar{u}$$

$\sigma$  - сечения упругих столкновений

$\bar{u}$  - средняя скорость движения молекул

**$p$  - стерический фактор**

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

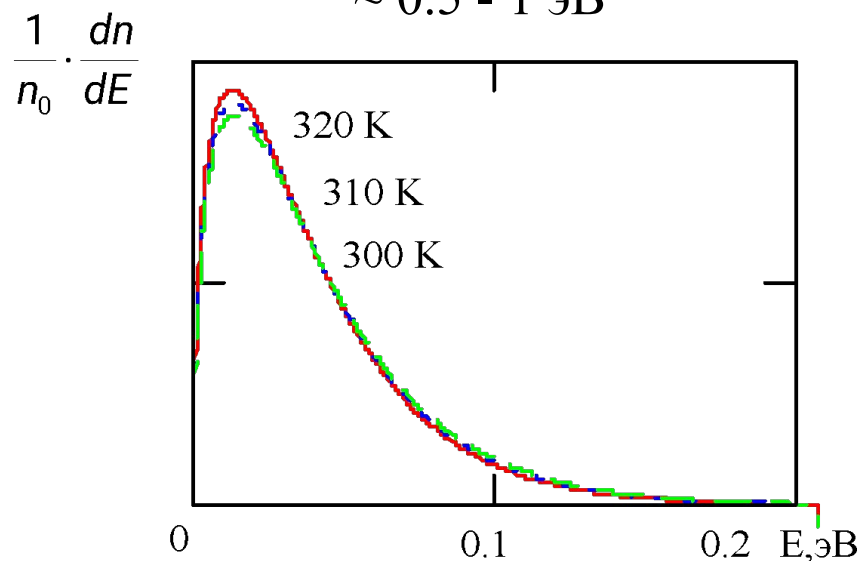
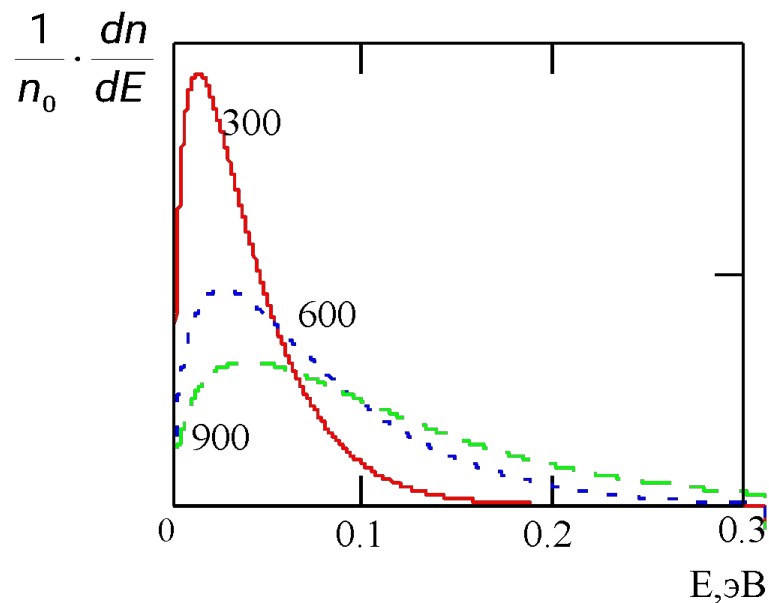


Доля реакционноспособных молекул с  $E > E_{ак}$

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

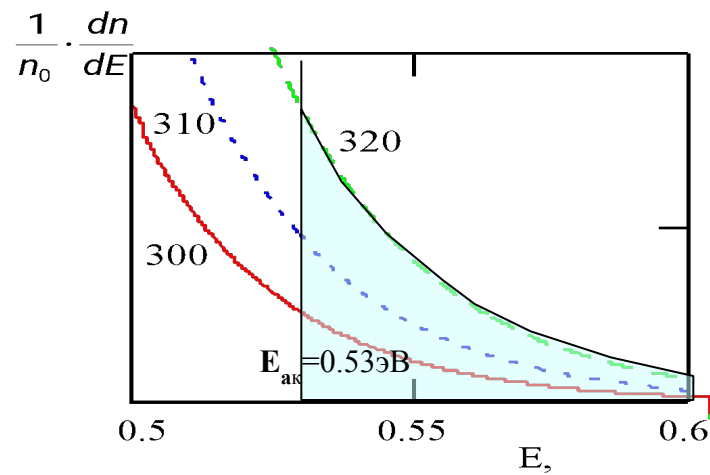
$$E_{ак} \sim 50 - 100 \text{ кДж/моль}$$

$$\sim 0.5 - 1 \text{ эВ}$$

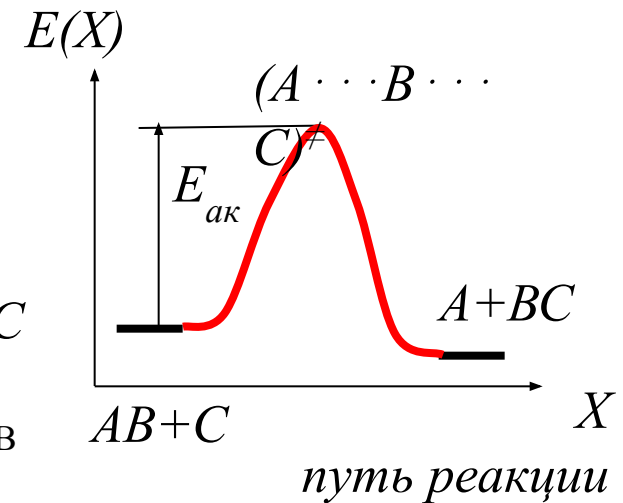
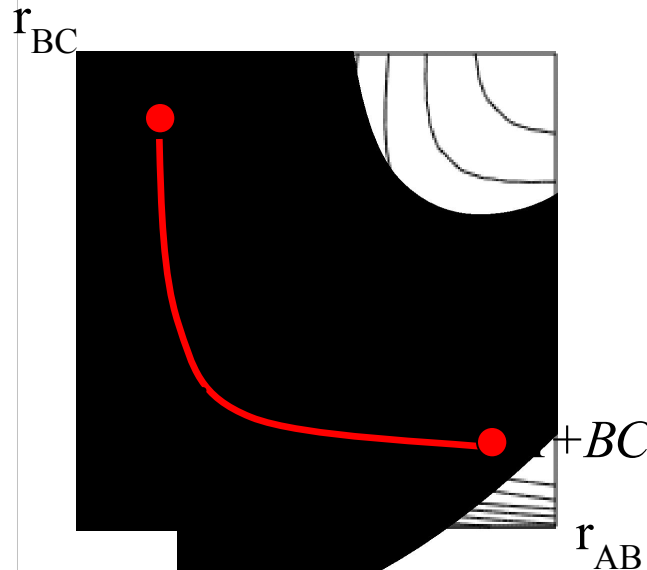
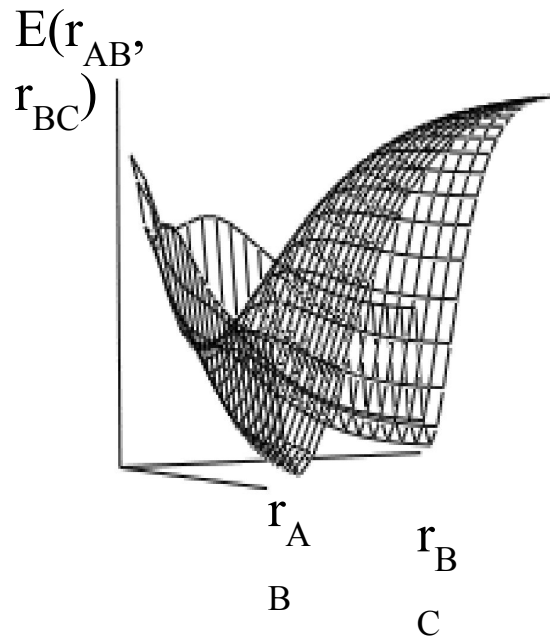
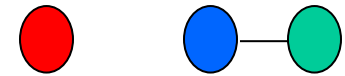
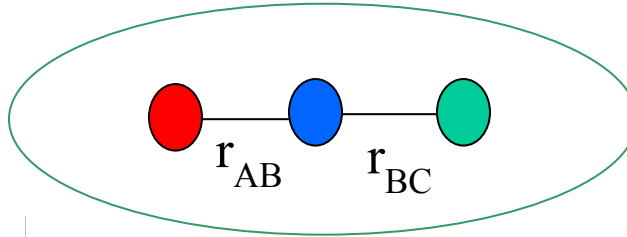
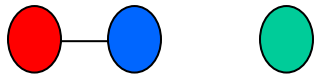
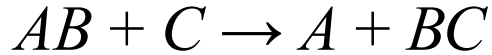


температурный коэффициент  
Вант-Гоффа(1884 г.)

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



**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



$$\boxed{-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A} \Rightarrow \frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot dt \Rightarrow \int \frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot \int dt$$

при  $t = 0$   $C_A = C_A^0$

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

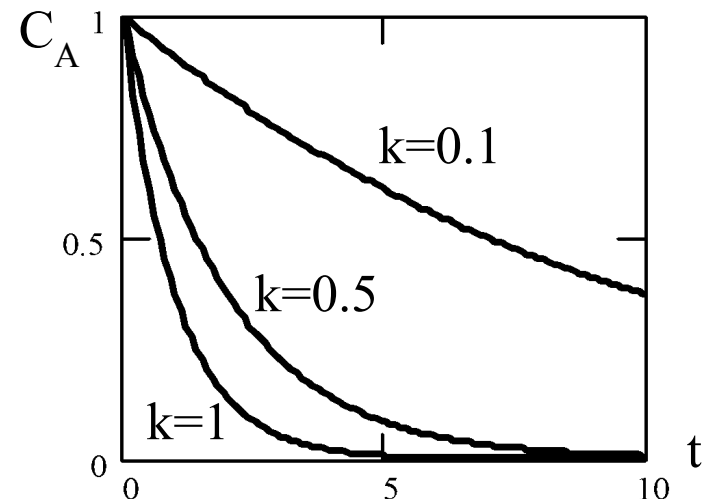
$$\Rightarrow \ln C_A = -k \cdot t + \ln C_A^0 \Rightarrow$$

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

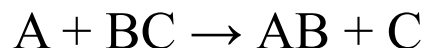
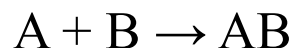
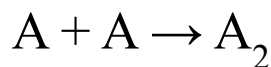
время полупревращения  
(полураспада)

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

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



## Кинетическое уравнение необратимой реакции второго порядка



$$x+y=2$$

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

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



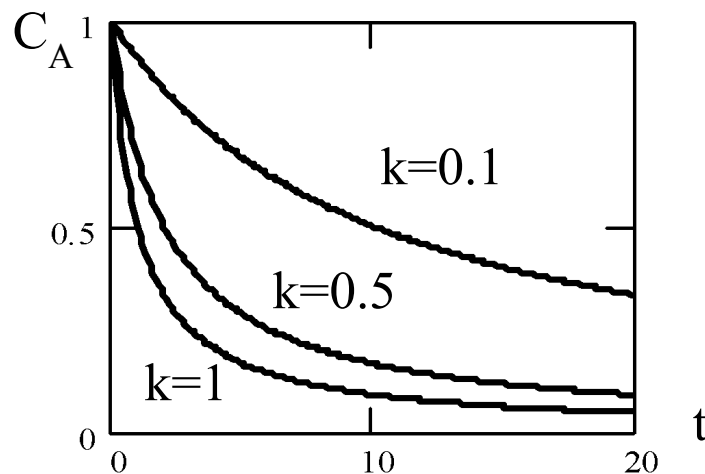
$$\text{при } t=0 \quad C_A = C_A^0$$

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



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

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



## 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

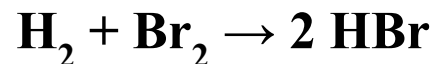
- **Стадия зарождения цепи**  $A \rightarrow R_1^\cdot + R_2^\cdot$  -появление активной частицы
- **Развитие цепи\***  $A + R_1^\cdot \rightarrow R_2^\cdot + B$  - большое кол-во повтор. элементарных актов с образованием продуктов реакции и новых радикалов
- **Обрыв цепи**  $R_1^\cdot + R_2^\cdot \rightarrow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

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

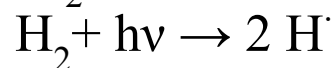
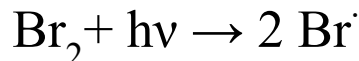
- неразветвленный цепной процесс - **коэфф.размножения**  $n = 1$
- разветвленный цепной процесс  $n > 1$  ( $n$  - число активных частиц образ. в элементарном акте)

## Примеры

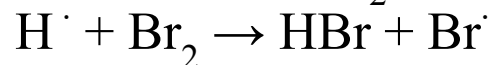
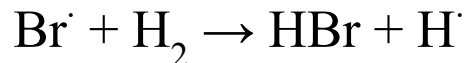
### 1. Неразветвленный цепной процесс



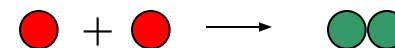
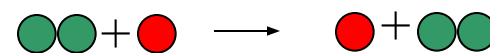
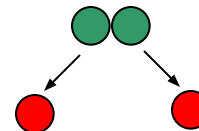
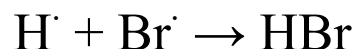
- зарождение цепи



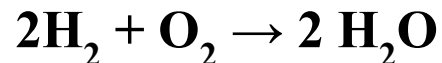
- развитие цепи



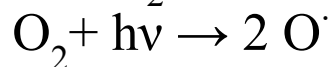
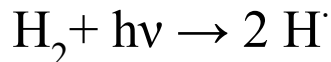
- обрыв цепи



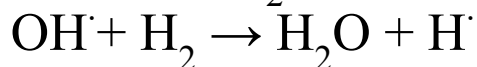
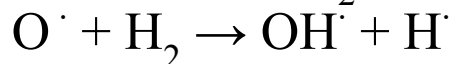
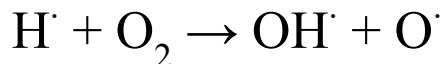
### 2. Разветвленный цепной процесс



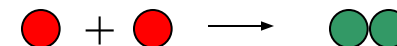
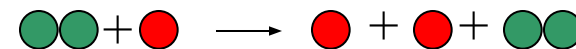
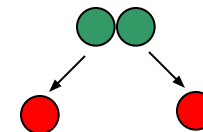
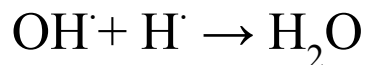
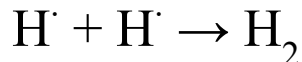
- зарождение цепи



- развитие цепи

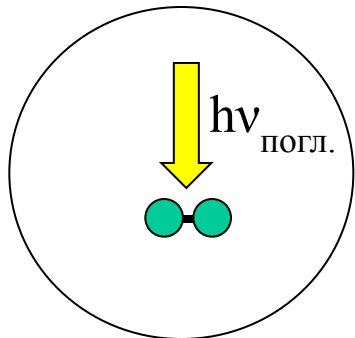


- обрыв цепи



## 5.8 Индуцированные реакции(передача энергии извне)

### Фотохимические реакции



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

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

$\gamma$  - квантовый выход

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

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

**Радиационно–химические реакции -**  
под действием **ионизирующего излу-**  
**чения**

**ионизирующее излучение:**

заряженные частицы или кванты эл.

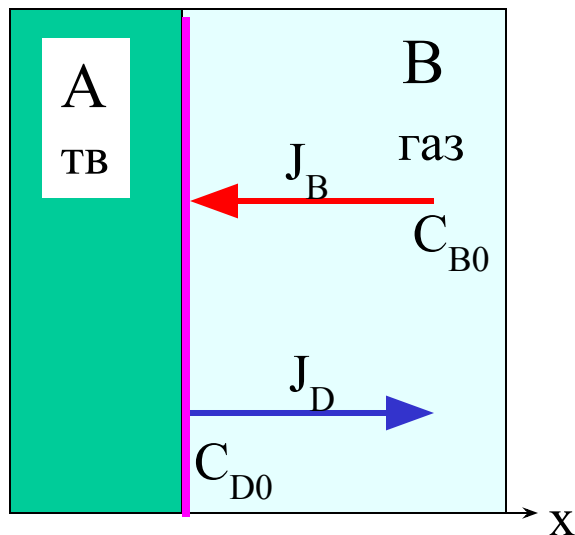
магн.излучения  $E > \sim 50$  эВ ( $\sim$  кэВ, МэВ)

**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<sup>-5</sup> м<sup>2</sup>/с**

**Жидк. - 10<sup>-9</sup>**

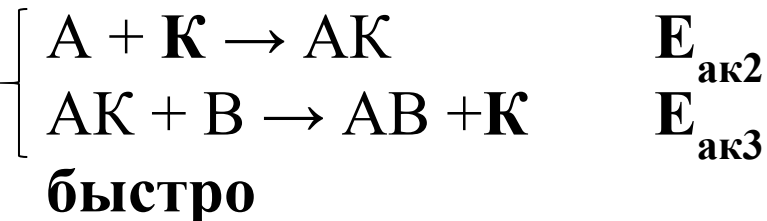
**Тв.тела - 10<sup>-14</sup>**

## 5.10 Катализ

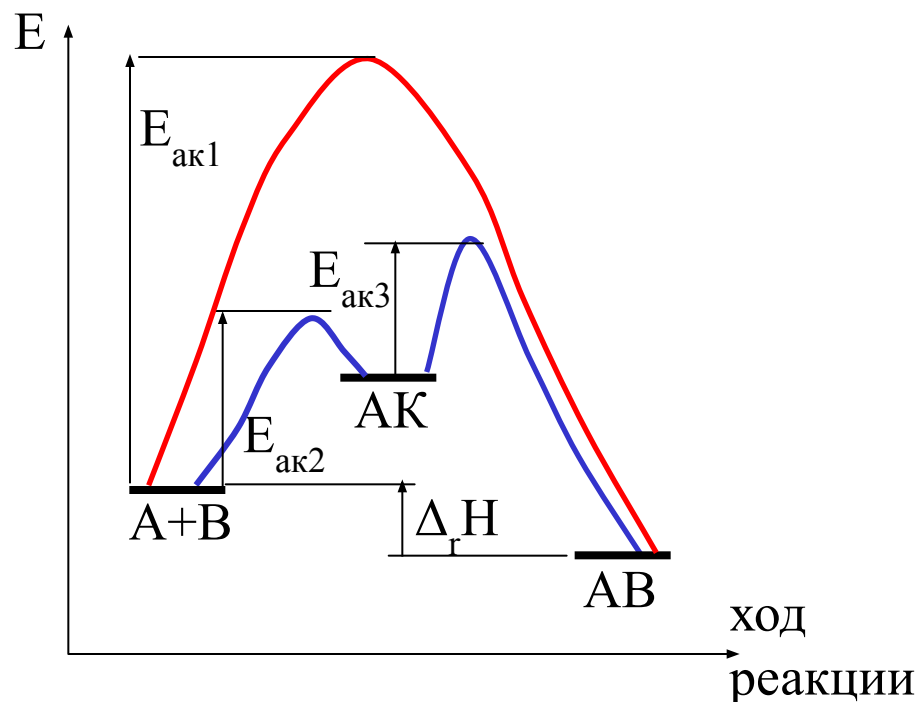
– процесс увеличения скорости химической реакции при постоянной температуре под действием дополнительных веществ – катализаторов, не расходующихся при протекании реакции и не входящих в состав продуктов

**Гомогенный катализ** – реагенты и катализатор в одной фазе

ингибиторы,  
ферменты

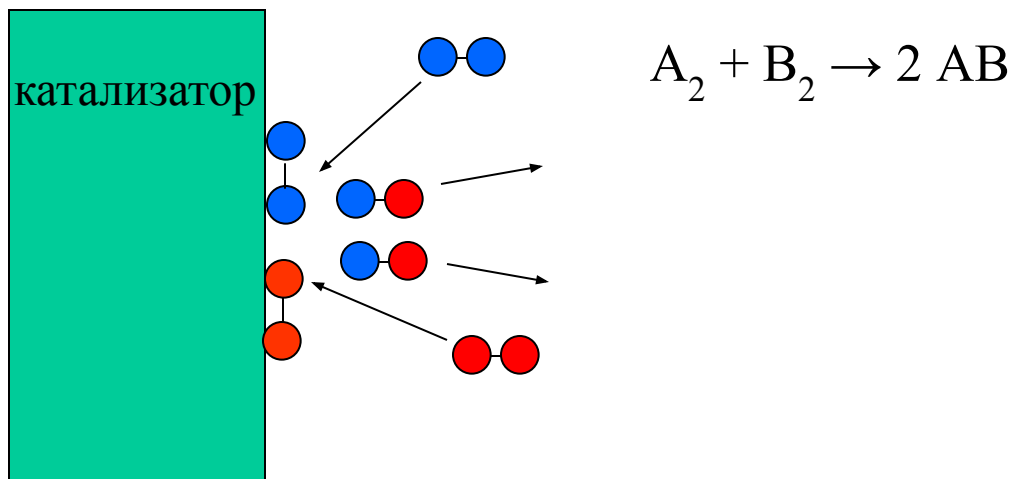


$$E_{\text{ак1}} > E_{\text{ак2}}; E_{\text{ак3}}$$



## Гетерогенный катализ

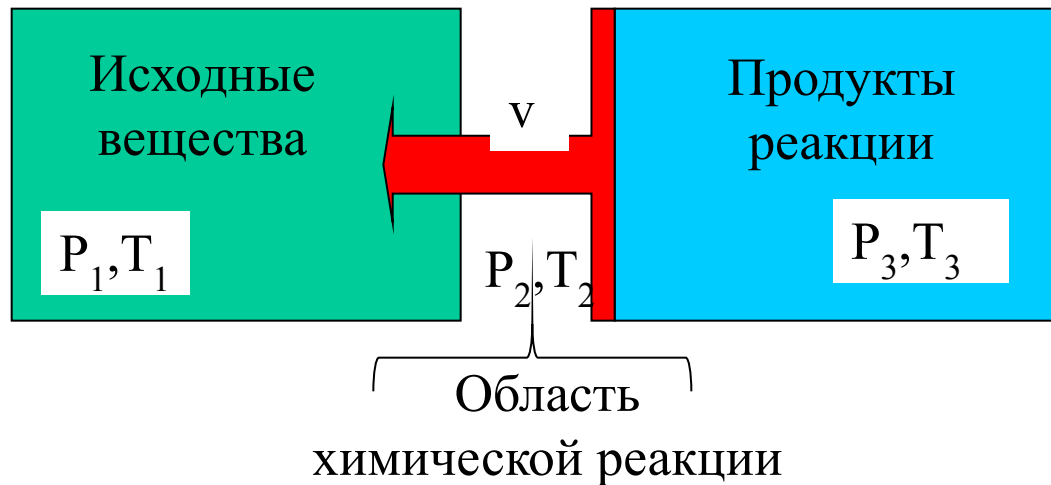
Реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах.  
Реакция на границе раздела фаз.



### 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



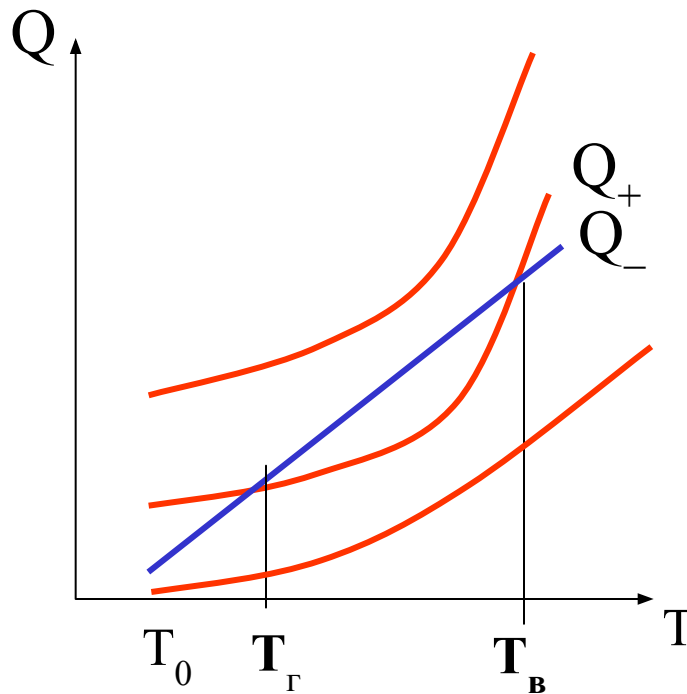
- Горение** (лин.скорость области хим.реакции)  $v \cong 10^{-3}-10^2$  м/с; повышение  $T$ , разогрев исходных веществ за счет теплопередачи, диффузии
- Взрыв**  $v \cong 10^3-10^4$  м/с; образуется ударная(**сжатия**) волна,  
 $v_{\max}$  - детонация(макс.скорость ударной волны равна скорости звука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

$\alpha$ - коэфф.теплопередачи

$S$ - площадь

$T$ - температ.системы

$T_0$ -температ.окруж.среды

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