



Лекция 3

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



Содержание

- Общие понятия
- Скорость реакций в гомогенных и гетерогенных системах
- Энергия активации
- Влияние различных факторов на скорость химических реакций
 - Влияние концентрации. Кинетические уравнения
 - Влияние давления
 - Влияние температуры
 - Влияние катализаторов



Основные понятия химической кинетики

- **Химическая кинетика** изучает скорости и механизмы химических процессов, а также факторы, влияющие на них
- **Скорость реакции** равна числу элементарных актов взаимодействия, происходящих за единицу времени в единице реакционного пространства
- **Элементарный акт** - каждое непосредственное взаимодействие частиц, приводящее к изменению их химического строения
- **Элементарная стадия** химического превращения - сумма всех однотипных элементарных актов
- **Механизм химической реакции** - совокупность элементарных стадий, из которых складывается данная реакция

Химическая кинетика.

Время в химии

Характерные времена химических реакций:

- $10^{-14} - 10^{-11}$ с – **элементарные реакции** образования и разрыва химических связей
- 10^{-6} с – **взрывные реакции** и реакции ионного обмена в растворе
- $10^0 - 10^4$ с – **органические реакции**
- $> 10^{12}$ с – образование и разрушение горных пород

Время в химии изучает **химическая кинетика** – наука о **скоростях** и **механизмах** химических реакций

От чего зависит скорость реакции?

- От **концентрации** (**поверхности**) – закон действующих масс
- От **времени**: уменьшается в ходе реакции
- От **температуры**: увеличивается при нагр.
- От **катализатора**: увеличивается

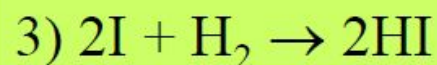
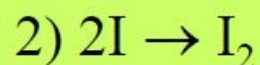
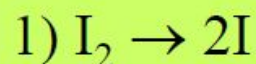
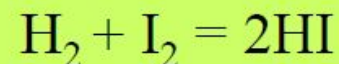
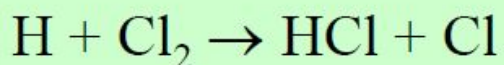
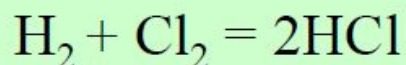
Способы активации реагентов:

1. Нагревание
2. Измельчение (для тв.) или увеличение конц-ии
3. Использование катализатора
4. Освещение
5. Подбор растворителя

Механизм реакции

Механизм химической реакции - совокупность элементарных реакций, которые протекают в реакционной системе и реализуют превращение исходных веществ в продукты

Элементарная реакция – одна стадия (один максимум на энергетической кривой)

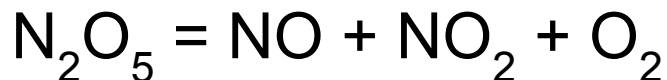




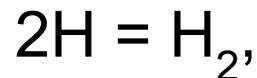
Молекулярность реакции

определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется элементарный химический акт

- Мономолекулярная реакция:



- Бимолекулярная реакция:



- Тримолекулярная реакция:



- Реакции с молекулярностью выше трех неизвестны



Скорость реакции в гомогенных системах

$$\overline{v}_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta \nu}{V \Delta \tau} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

$\overline{v}_{\text{гом}}$ – средняя скорость реакции в интервале времени $\Delta \tau$, моль / (л · с)

$\Delta \nu$ – изменение количества вещества, моль

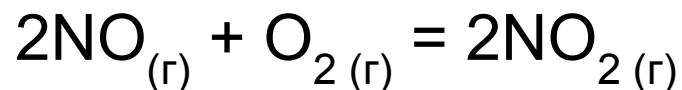
V – объем системы, л

C – концентрация вещества, моль/л



Скорость реакции по различным реагентам

Средняя скорость реакции

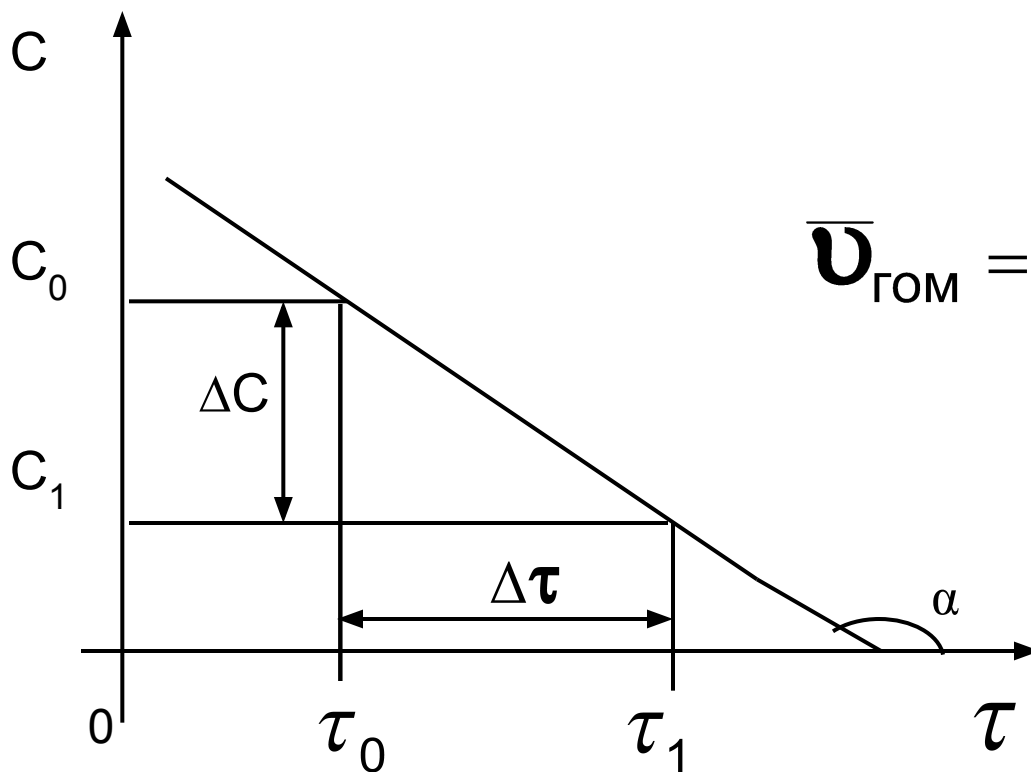


по оксиду азота (II) $\longrightarrow$ $\bar{v}_{\text{NO}} = -\frac{\Delta C_{\text{NO}}}{\Delta \tau}$

по кислороду $\longrightarrow$ $\bar{v}_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta C_{\text{O}_2}}{\Delta \tau}$

$$\Delta C_{\text{NO}} = 2\Delta C_{\text{O}_2} \longrightarrow \bar{v}_{\text{NO}} = -\frac{2\Delta C_{\text{O}_2}}{\Delta \tau} = 2\bar{v}_{\text{O}_2}$$

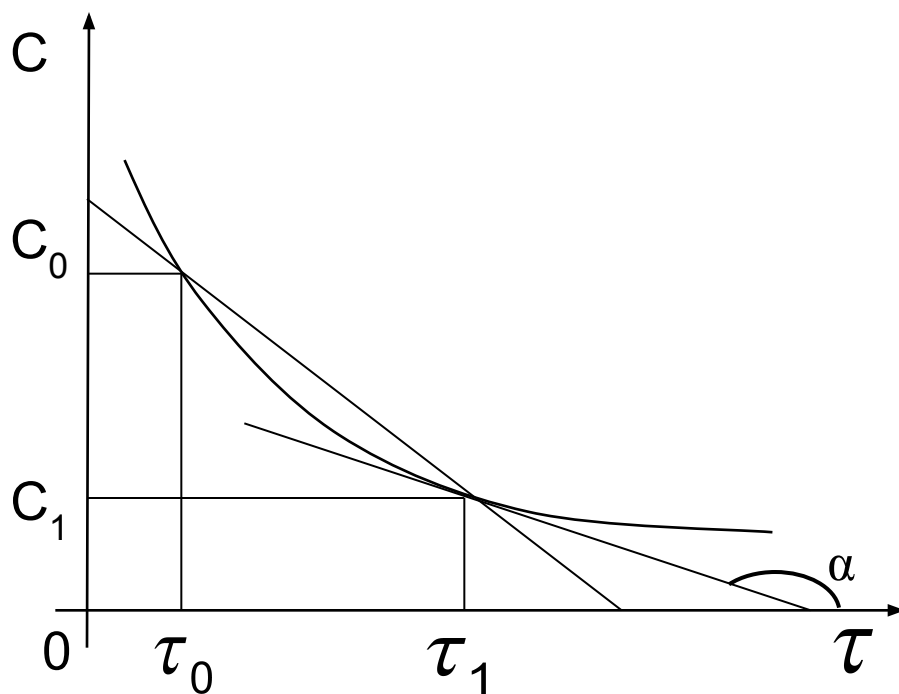
Определение средней скорости реакции



$$\bar{v}_{\text{ГОМ}} = - \frac{C_1 - C_0}{\tau_1 - \tau_0}$$

Мгновенная скорость реакции (скорость в данный момент времени)

равна первой производной от концентрации реагента по времени



$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

$$\pm dC/d\tau = \operatorname{tg} \alpha$$

$$\bar{v}_{\text{гом}} = - \frac{C_1 - C_0}{\tau_1 - \tau_0}$$



Скорость реакции в гетерогенных системах

В гетерогенной системе взаимодействие компонентов происходит на поверхности раздела фаз

$$\overline{v}_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta \nu}{S \Delta \tau}$$

$$v_{\text{гетер}} = \pm \frac{d\nu}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}$$

S - площадь поверхности раздела фаз, м^2

Размерность скорости реакции в гетерогенных системах – $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

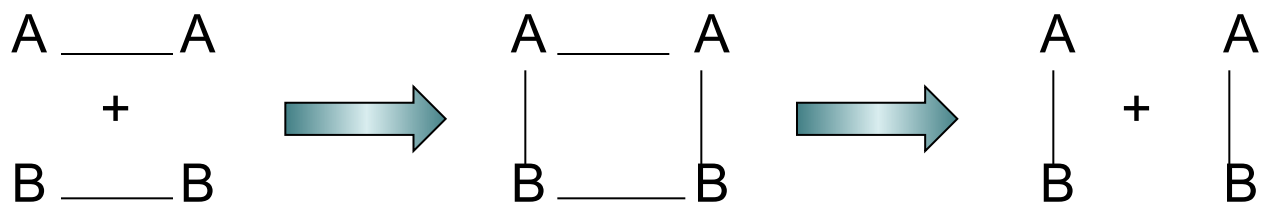


Энергия активации

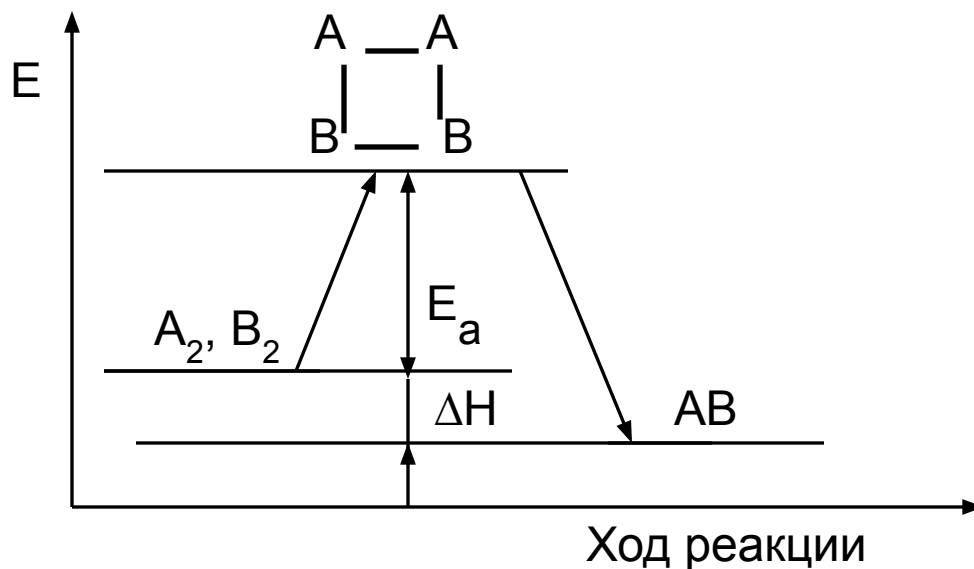
- Химическое взаимодействие осуществляется при столкновении частиц, которые обладают избытком энергии, достаточным для преодоления сил взаимного отталкивания их электронных оболочек
- При эффективном соударении частицы переходят в неустойчивое промежуточное состояние - нестабильный **активированный комплекс**, с более высоким уровнем энергии, чем средний уровень энергии частиц системы
- **Энергия активации (E_a)** - минимальная избыточная энергия частиц по сравнению со средним уровнем, необходимая для протекания реакции

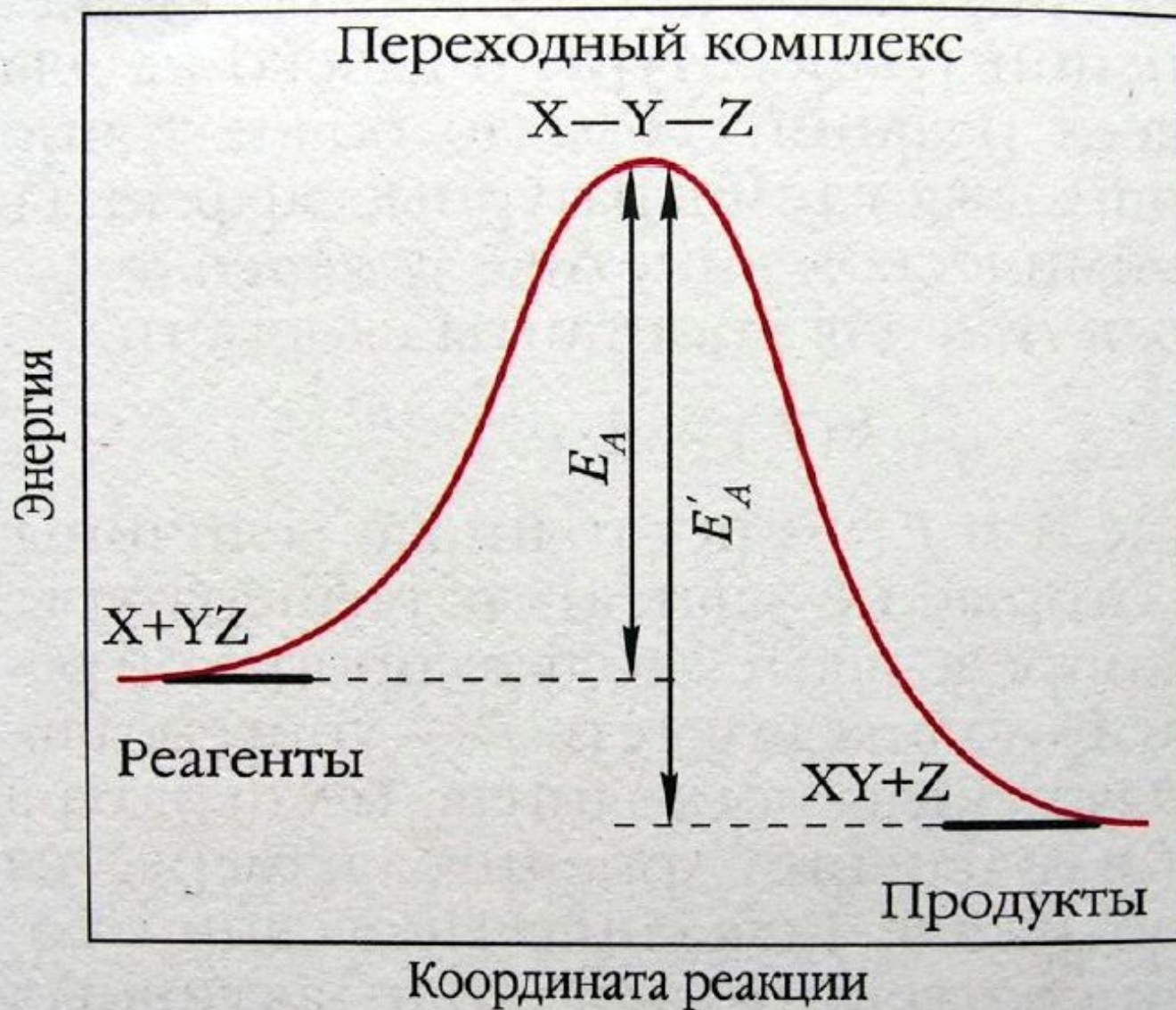
Энергетическая диаграмма взаимодействия $A_2 + B_2 = 2AB$

Схема образования активированного комплекса:



Изменение энергии системы в ходе химической реакции:





Энергетическая кривая, показывающая изменение энергии ядер в ходе химической реакции.



Влияние концентрации на скорость химической реакции

- **Закон действующих масс:**

скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам

- **Элементарные реакции** - реакции, протекающие в одну стадию

- **Кинетическое уравнение** - математическая зависимость скорости реакции от концентрации

- Кинетические уравнения элементарных реакций: $v = kC_A C_B$



k – константа скорости

Кинетический закон действующих масс

Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций каждого из реагентов в степенях, равных молекулярности по данному веществу $aA + bB \rightarrow zZ$

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

Кинетическое уравнение

Константа скорости, $k(T)$

Скорость сложной реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в некоторых степенях

$$r = k_{\text{эксп}} c_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

Порядки реакции по веществам – n_A, n_B (могут быть положительными, отрицательными, нулевыми, дробными)

Общий порядок реакции: $n_A + n_B$

Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка



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

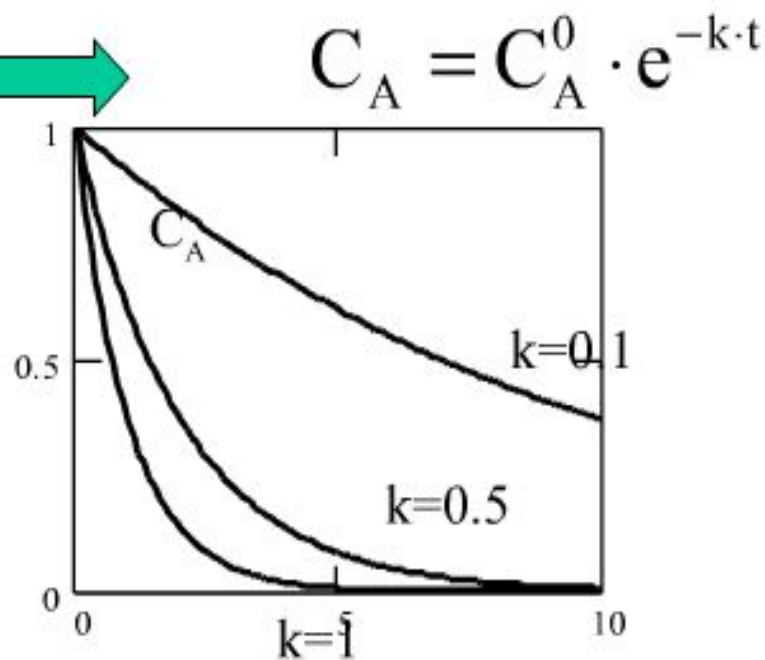
$$\Rightarrow \ln C_A = -k \cdot t + \text{const} \quad \text{при } t=0 \quad C_A = C_A^0$$

$$\Rightarrow \ln C_A = -k \cdot t + \ln C_A^0 \quad \Rightarrow \quad C_A = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

время полупревращения
(полураспада)

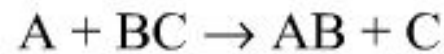
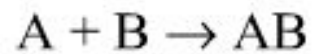
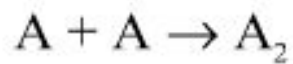
$$C_A(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{1}{2} \cdot C_A^0$$

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



Кинетическое уравнение необратимой реакции второго порядка

$$x+y=2$$



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

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

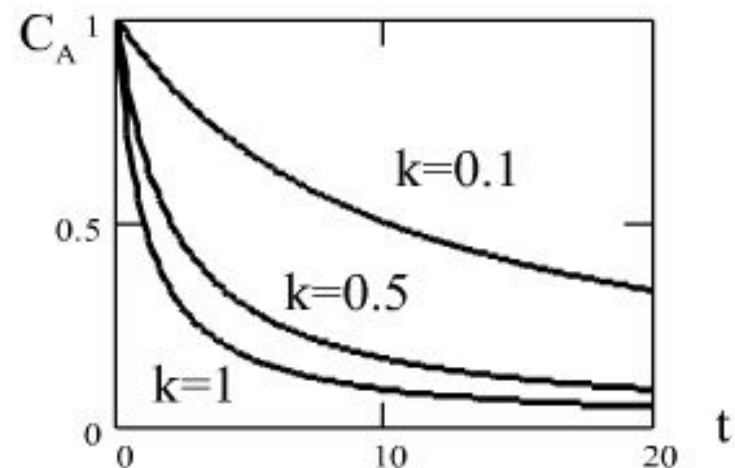
$$\Rightarrow \quad \text{при } t = 0 \quad C_A = C_A^0$$

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

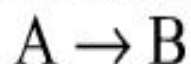


$$C_A = \frac{C_{A0}}{C_{A0} \cdot k \cdot t + 1}$$

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



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



• Стадия зарождения цепи $A \rightarrow R^\bullet + R^\bullet$

• Развитие цепи* $A + R^\bullet_1 \rightarrow R^\bullet_2 + B$

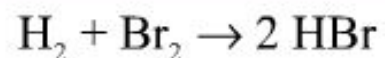
• Обрыв цепи $R^\bullet + R^\bullet \rightarrow A$

***длина цепи** γ - число актов взаимодействия от зарождения до обрыва цепи

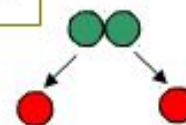
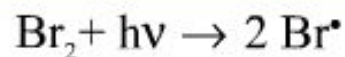
- неразветвленный цепной процесс-коэфф.размножения $n = 1$

- разветвленный цепной процесс $n > 1$ (число активн. частиц образ. в элемент. акте)

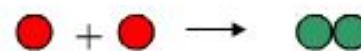
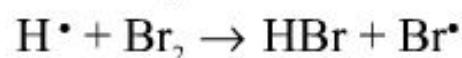
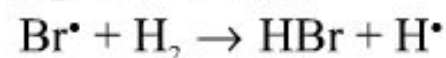
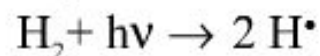
1. Неразветвленный цепной процесс



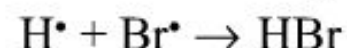
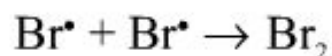
- зарождение цепи



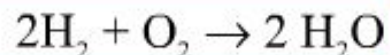
- развитие цепи



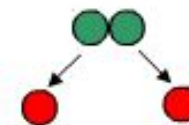
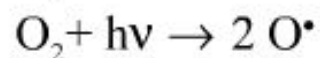
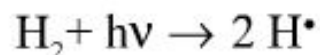
- обрыв цепи



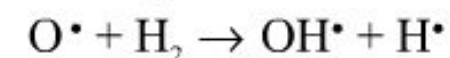
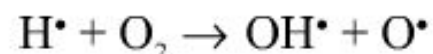
2. Разветвленный цепной процесс



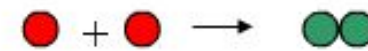
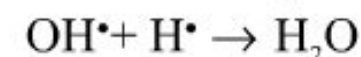
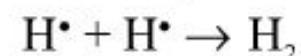
- зарождение цепи



- развитие цепи

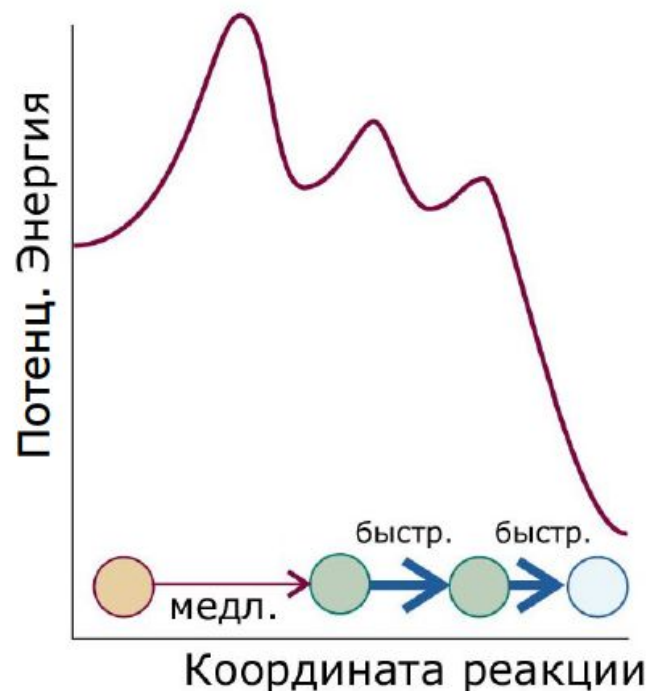
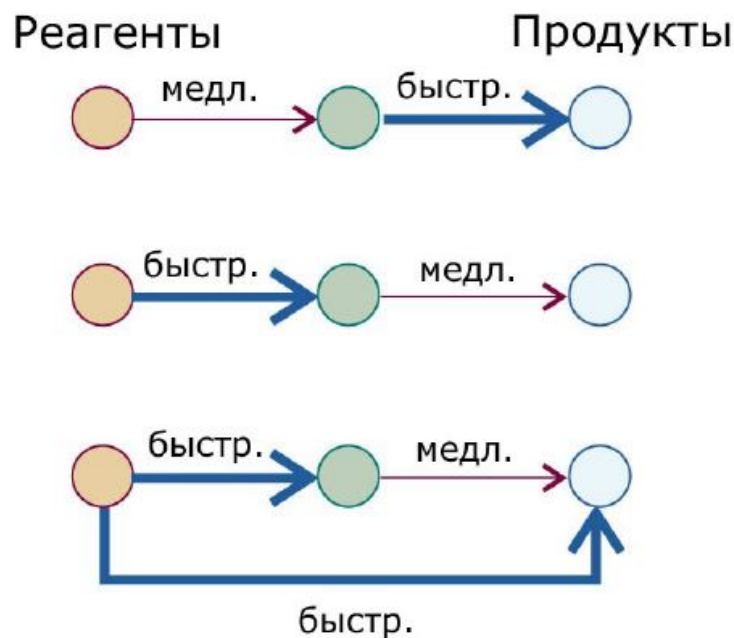


- обрыв цепи

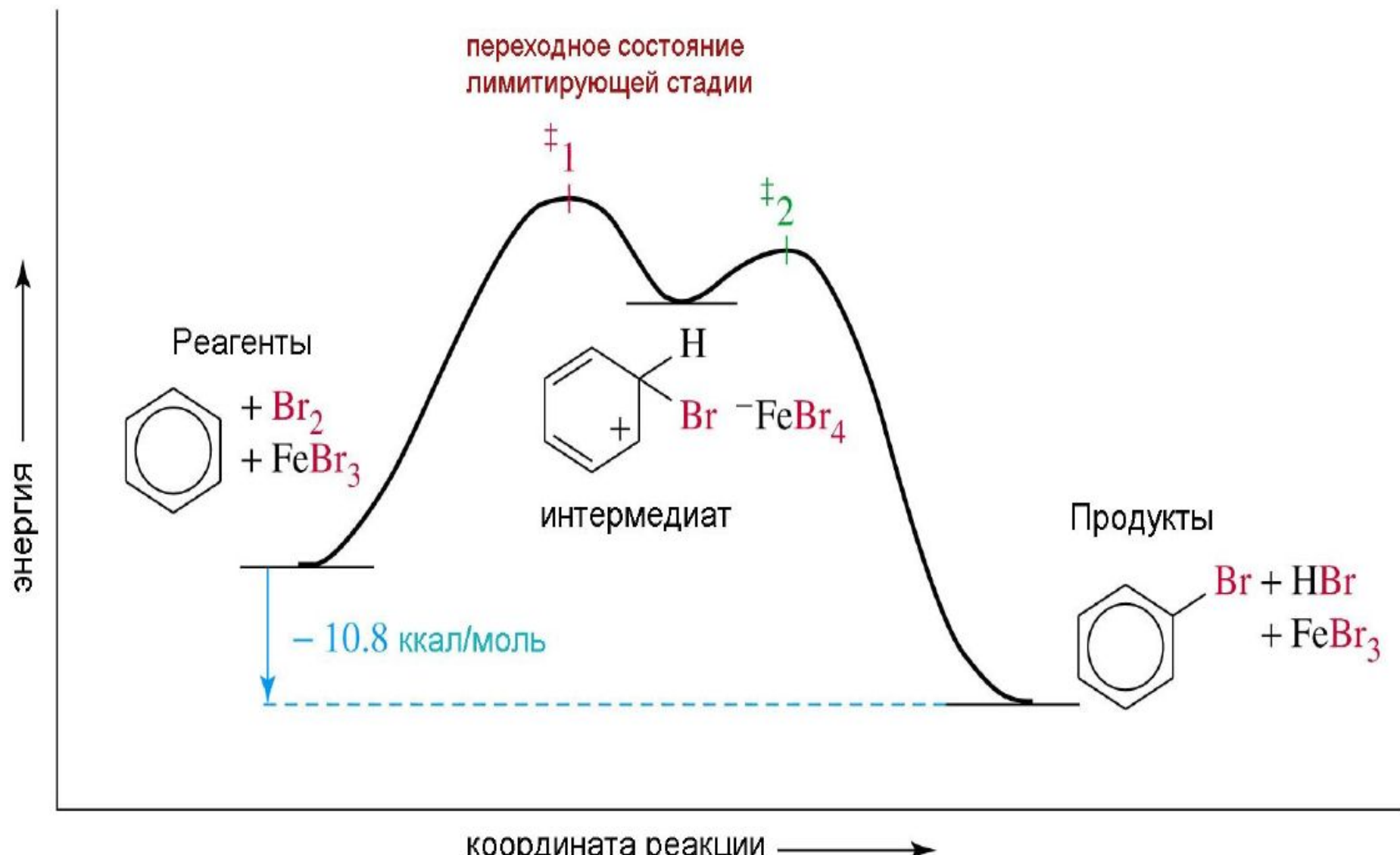


Принцип лимитирующей стадии

В последовательных реакциях общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии, а в параллельных – скоростью самой быстрой стадии



Двухстадийная реакция





Особенности гетерогенных реакций

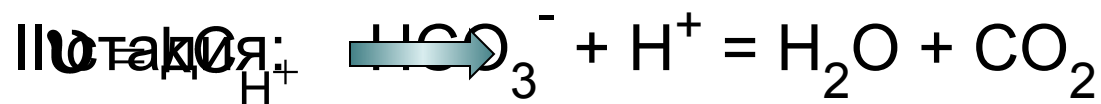
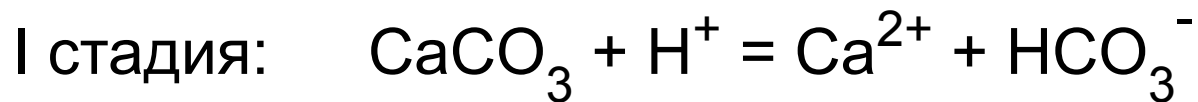
Стадии гетерогенных реакций :

- подвод вещества к реакционной поверхности
 - химическое взаимодействие
-
- отвод продукта реакции от поверхности

Для реакции $C + O_2 = CO_2$

лимитирующая стадия - подвод вещества

Скорость реакции $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$
определяется скоростью химического взаимодействия



I стадия лимитирующая



Влияние давления на скорость химической реакции

Влияние давления существенно для реакций с участием газообразных веществ, так как концентрация реагентов меняется пропорционально давлению ($T = \text{const}$)

Пример. Реакции $2\text{NO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{N}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ соответствует кинетическое уравнение

$$v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$$

При увеличении давления в 3 раза константа скорости не изменяется, а концентрации реагирующих веществ увеличиваются в 3 раза

$$v_2 = k(3C_{\text{NO}})^2 3C_{\text{H}_2} = 27kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2} = 27v_1$$

скорость увеличивается в 27 раз



Правило Вант-Гоффа

При повышении температуры на каждые 10^0 скорость большинства реакций увеличивается в 2÷4 раза:

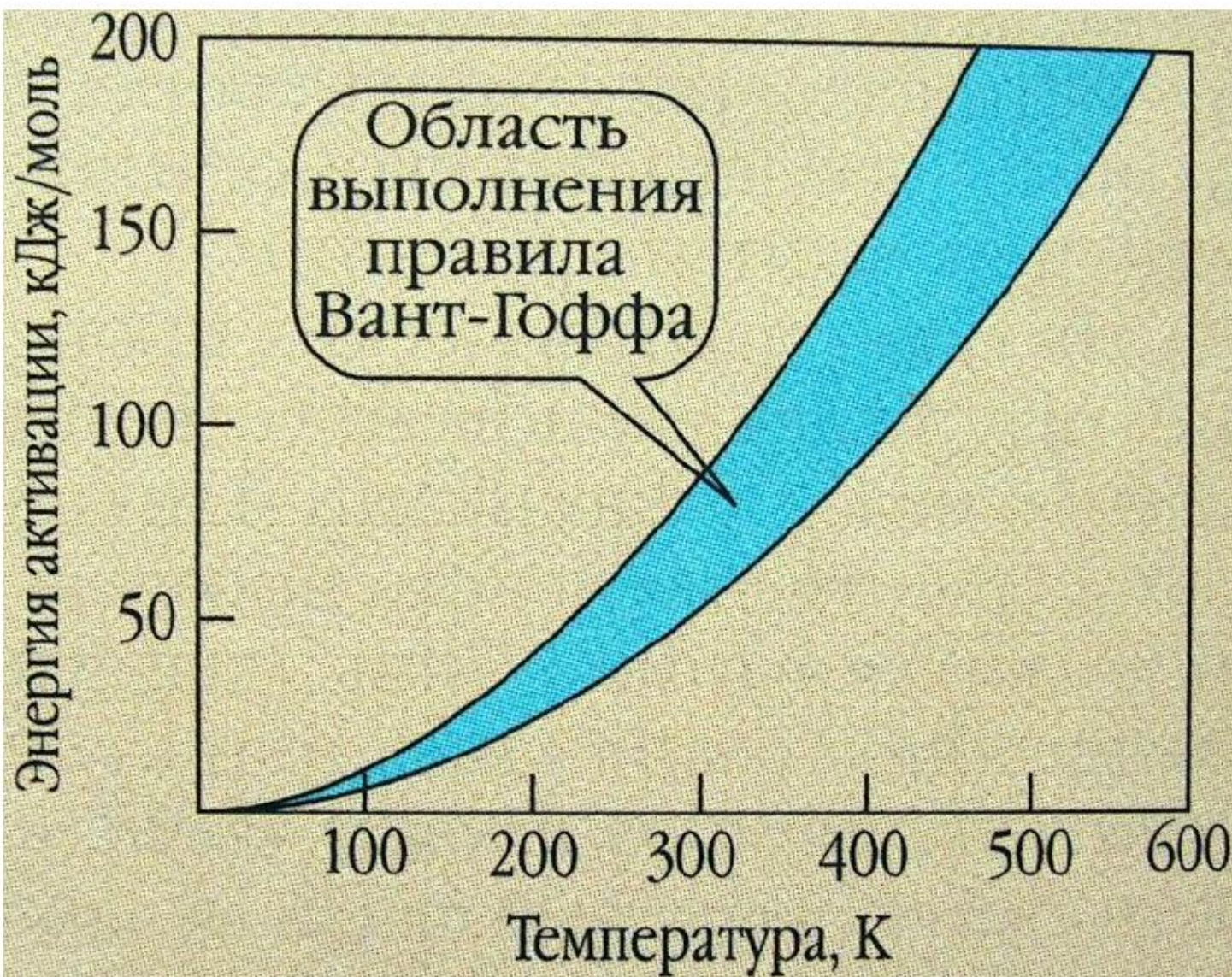
$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$$

v_1 и v_2 - скорость реакции при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$)

γ - температурный коэффициент скорости, равный 2÷4

Например, при повышении температуры с 20 до 40^0C скорость реакции ($\gamma = 2$) увеличивается в 4 раза:

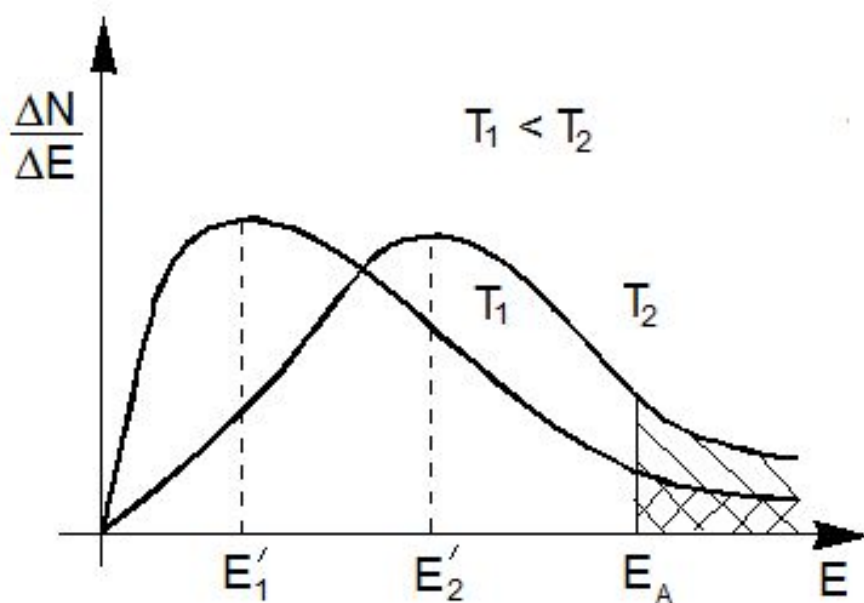
$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2^{\frac{40-20}{10}} = 2^2 = 4$$



Соотношение между энергией активации и температурой, при котором выполняется правило Вант-Гоффа.

Влияние температуры на скорость химической реакции

Распределение частиц по энергиям при температурах T_1 и T_2
(распределение Максвелла-Больцмана):



Нагревание



Увеличение количества
активных частиц

$$(E \geq E_a)$$



Увеличение количества
эффективных соударений



Увеличение скорости реакции



Зависимость константы скорости от температуры

Уравнение Аррениуса

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E_a - энергия активации, кДж/моль

R - универсальная газовая постоянная, равная
 $8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж / (моль · К)

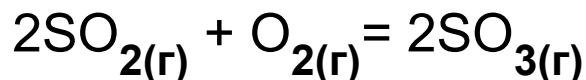
T - абсолютная температура, К

A - коэффициент пропорциональности, отражающий вероятность столкновения активных частиц; величина постоянная для данной реакции

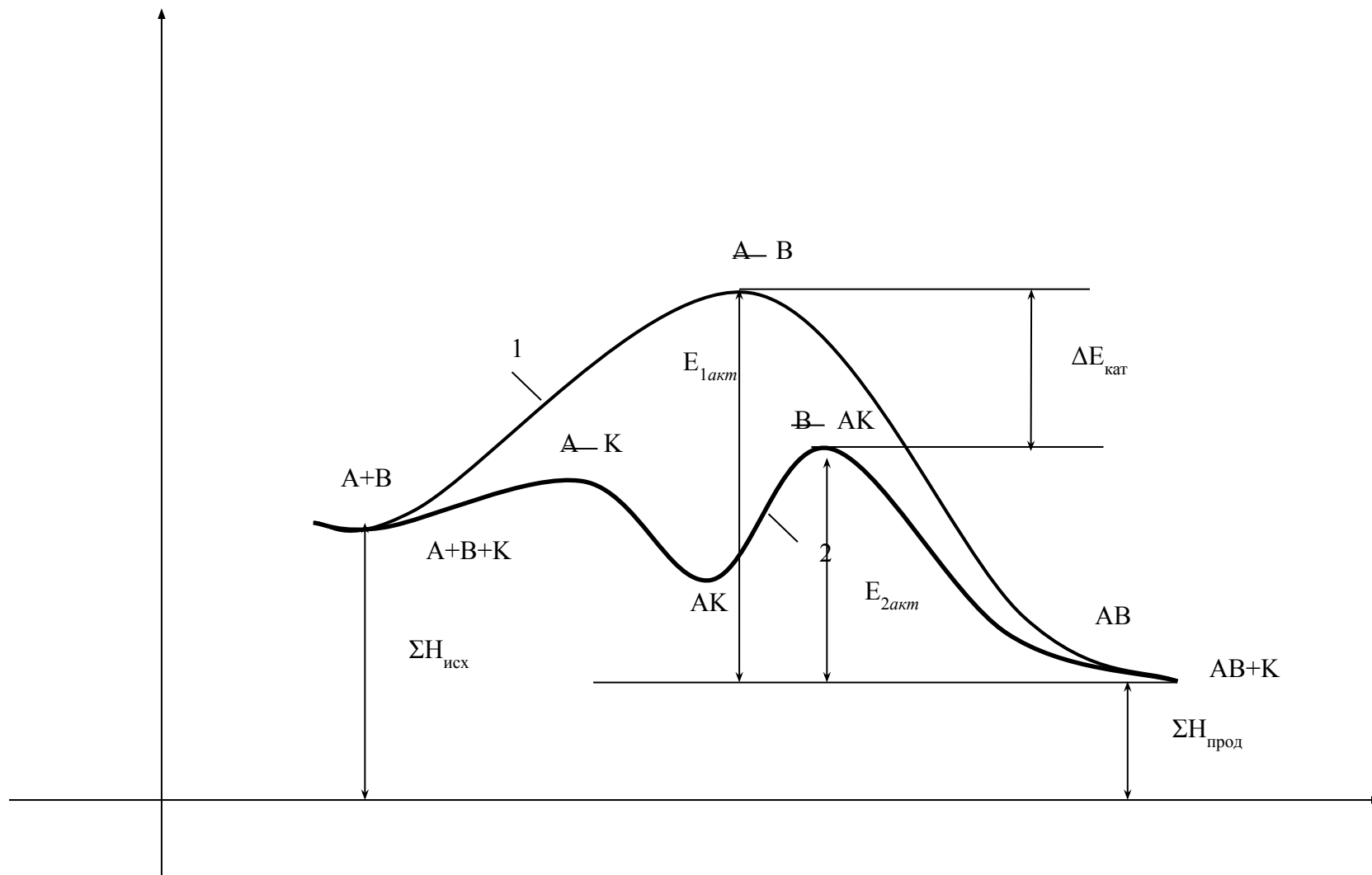


Влияние катализаторов на скорость химической реакции

- Катализаторы - вещества, увеличивающие скорость реакции и остающиеся в конце реакции химически неизменными
- Катализаторы применяют для изменения скорости термодинамически возможных процессов ($\Delta G < 0$)
- Ингибиторы - вещества, снижающие скорость реакции
- Промоторы – вещества, добавки которых к катализатору усиливают эффективность его действия
- Автокатализ – увеличение скорости реакции под действием одного из продуктов
- Выделяют **гомогенный и гетерогенный катализ**

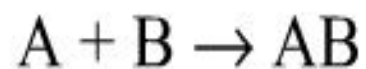
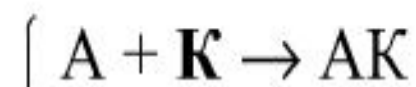
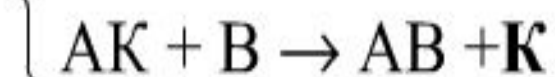


Влияние катализатора

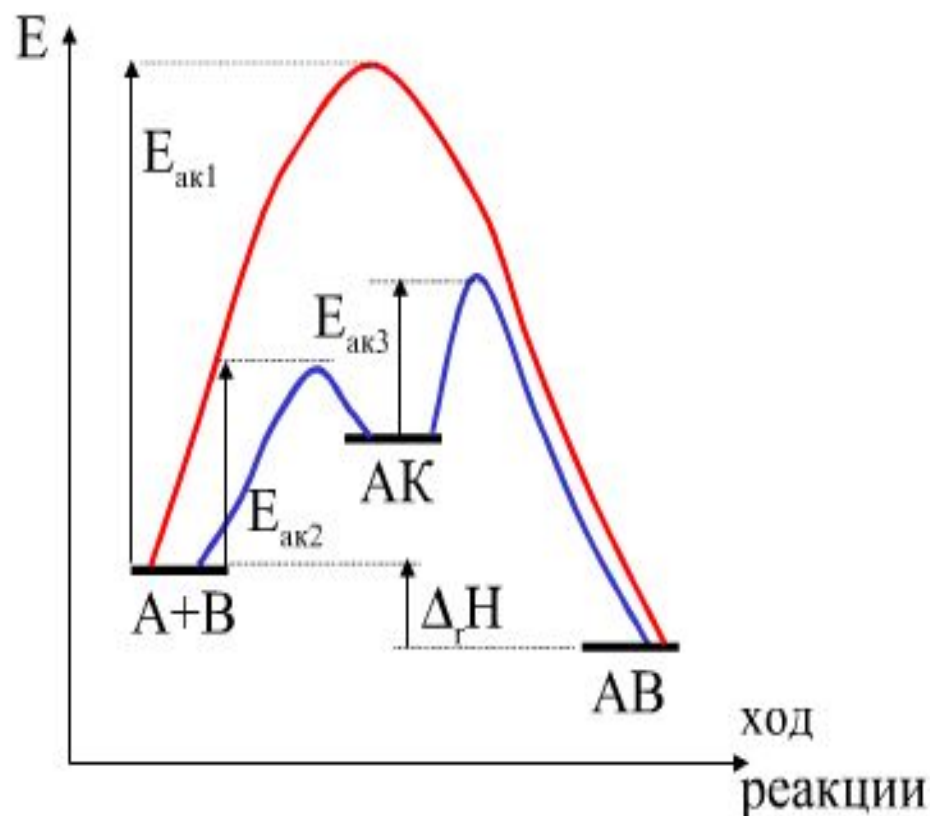


ингибиторы,
ферменты

- Гомогенный катализ – реагенты и катализатор в одной фазе

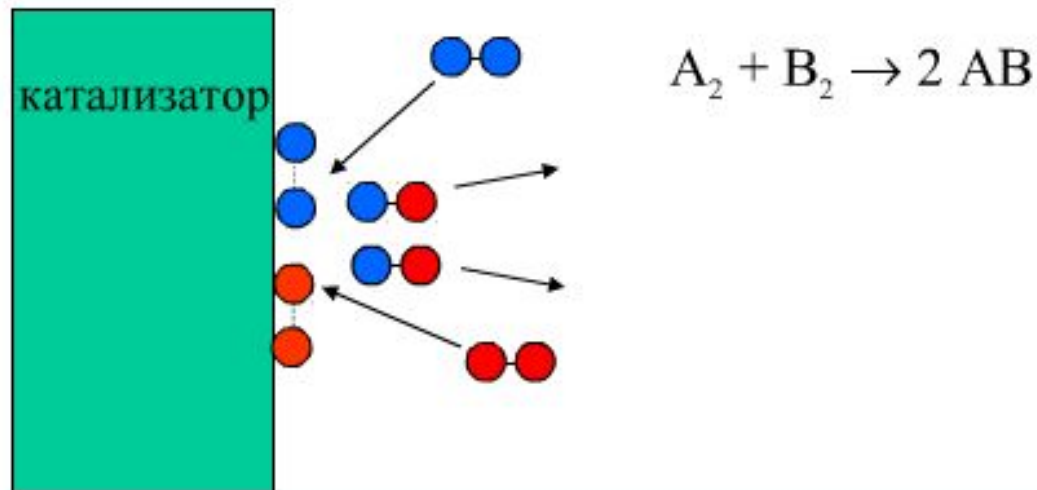
 $E_{ак1}$  $E_{ак2}$  $E_{ак3}$

$$E_{ак1} > E_{ак2}; E_{ак3}$$



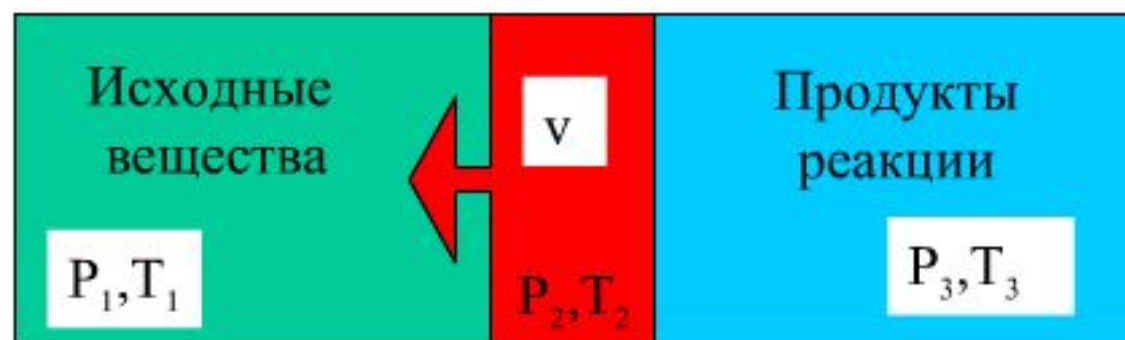
Гетерогенный катализ

Реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах



- увеличение вероятности встречи молекул (их концентрирование на твёрдой поверхности катализатора)
- “активация” молекул

5.11 Горение и взрыв(взрывчатые превращения)



Область
химической реакции

Реакции:

- экзотермические $\Delta H < 0$
- высокая скорость
- газообразование



- Горение (лин. скорость области хим. реакции) $v \cong 10^{-3}-10^2$ м/с;
теплопередача, диффузия
- Взрыв $v \cong 10^3-10^4$ м/с; ударная(сжатия) волна,
 $v_{\max}$ - детонация(макс. скорость равна скорости звука в веществе)



Заключение

- Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических процессов, а также факторы, влияющие на них
- Скорость реакции - изменение количества любого из реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице реакционного пространства
- Энергия активации - минимальная избыточная энергия частиц по сравнению со средним уровнем, необходимая для протекания реакции
- Скорость реакции зависит от C , p , T и катализатора:
 - зависимость скорости от концентраций реагирующих веществ выражается экспериментально получаемым кинетическим уравнением;
 - изменение давления в системе приводит к пропорциональному изменению концентраций газообразных реагентов и соответствующему изменению скорости
 - в соответствии с правилом Вант-Гоффа при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в $2\div 4$ раза



Рекомендуемая литература

- Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. - СПб: Химиздат, 2001
- Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994
- Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2000
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 2007
- Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - М.: Академия, 2004
- Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высш. шк., 2003