

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?

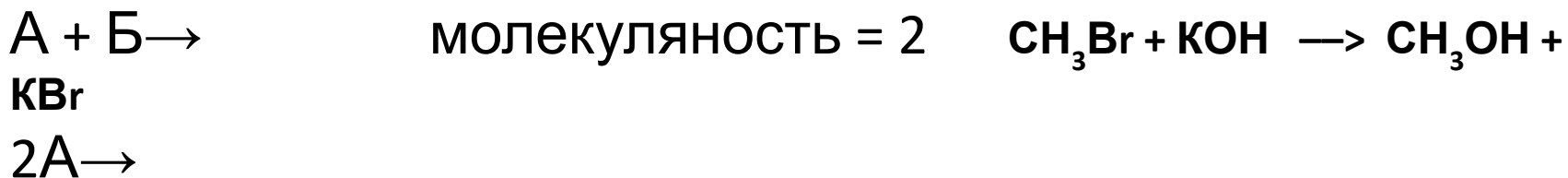
- Реагируют только сталкивающиеся частицы (факт столкновения).
- Столкновение должно быть результативным («эффективным»), то есть привести к перестройке хим. связей и образованию нового вещества.
- Столкновение будет результативным, если молекулы обладают запасом энергии ($E_{\text{акт}}$).

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 τ (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 ΔC 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:

$$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$$

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

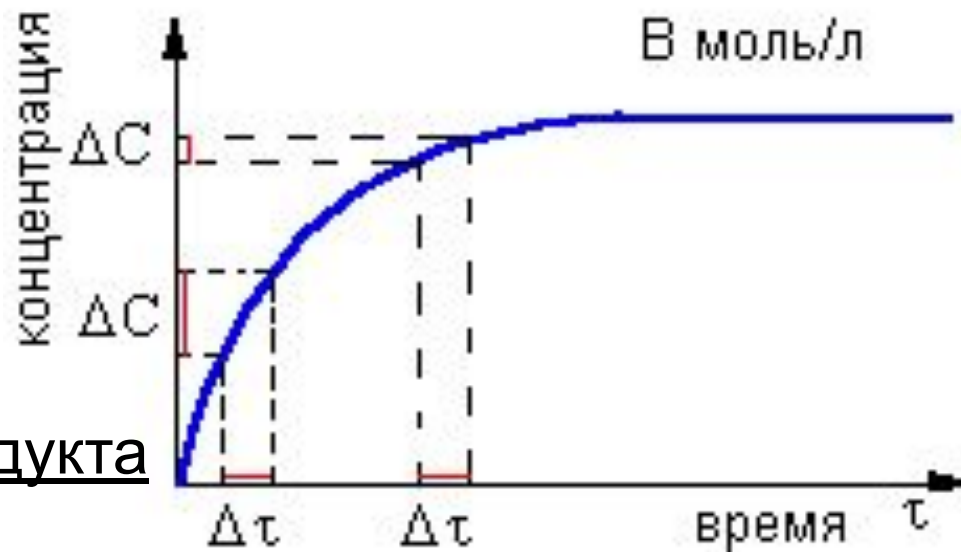
«-» для расходуемых

«+» для образующегося

Реакция

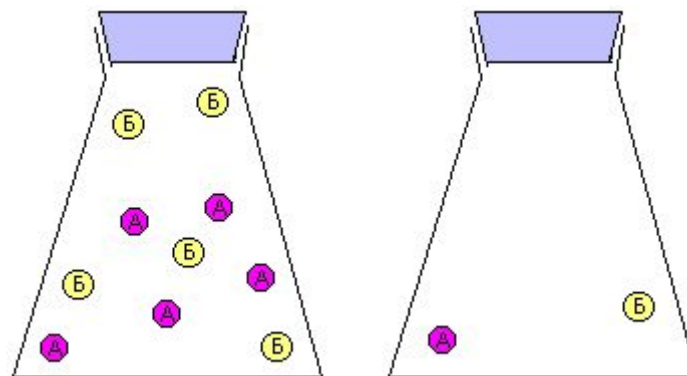


За скоростью реакции
можно следить
либо по расходу А или В,
либо по накоплению продукта В



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

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



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).

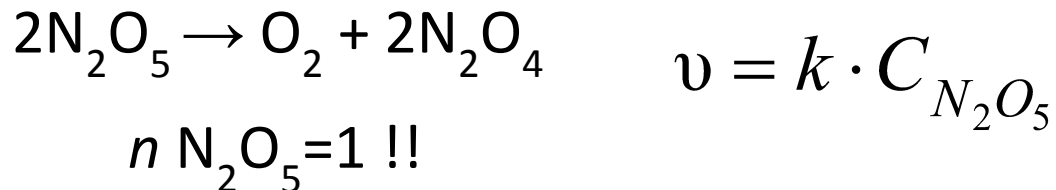
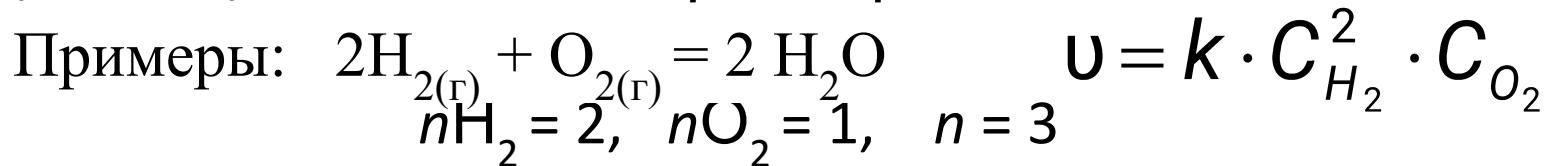
$$v = k C_A^a C_B^b$$

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.

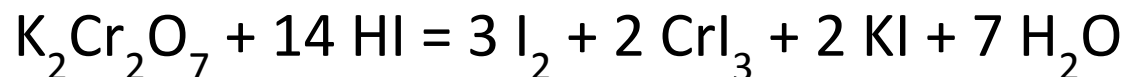


Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе – постоянная величина и поэтому входит в k .



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

Для реакции:

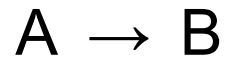


???? $v = kC_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} C_{\text{HI}}^{14}$ (неправильно!)

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

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

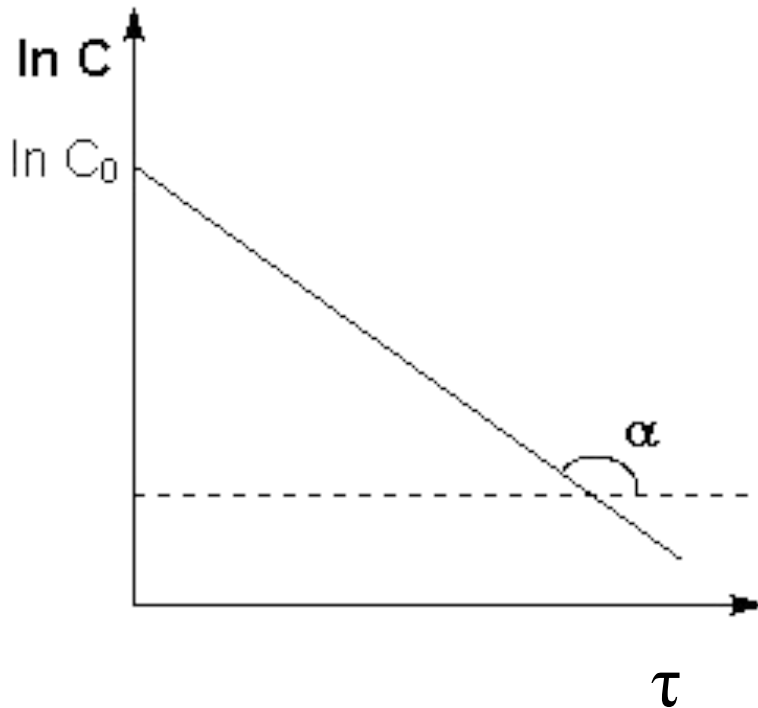
Например, если скорость реакции $v = C_A^2 C_B$, то при увеличении концентрации вещества А в 2 раза, скорость реакции возрастет в 4 раза, аналогичное увеличение концентрации вещества В приведет к увеличению скорости в 2 раза.



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 τ
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 $v = k \cdot C^2$

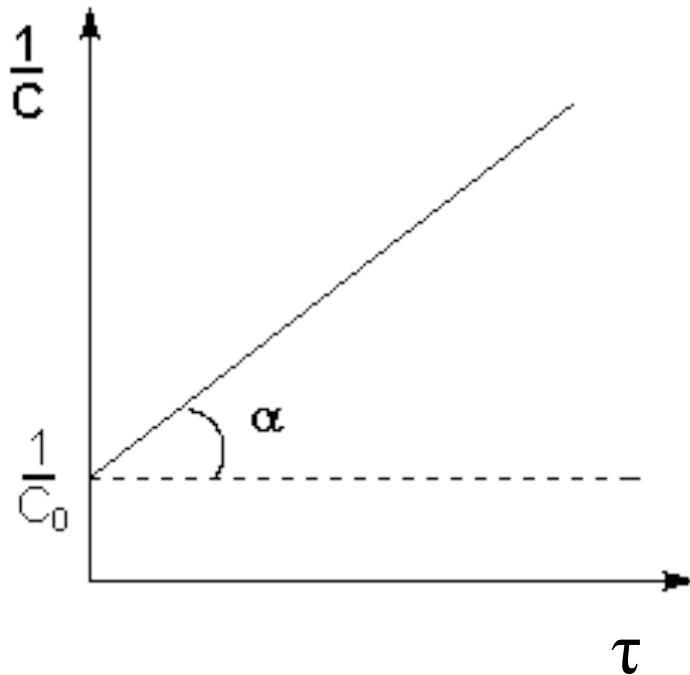
скорость через изменение
концентрации $v = -\frac{dC}{d\tau}$

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

дифференциальная
форма

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

интегральная форма



Концентрация в момент времени τ
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 τ (несколько измерений)

1) *метод подбора кинетического уравнения*

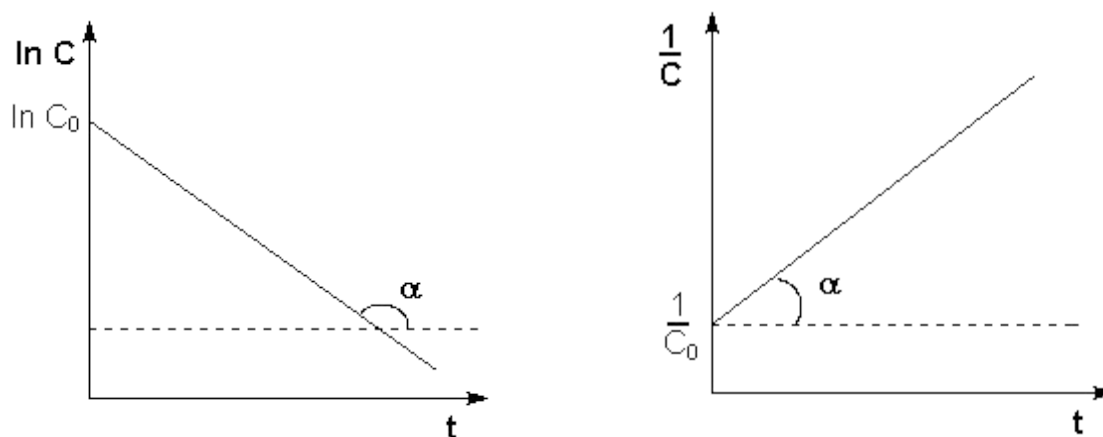
все пары значений C и τ подставляют в формулы для констант скорости 1 и 2 порядка

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

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

Критерий – постоянство величины k .

2) *метод выбора 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

γ – 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.

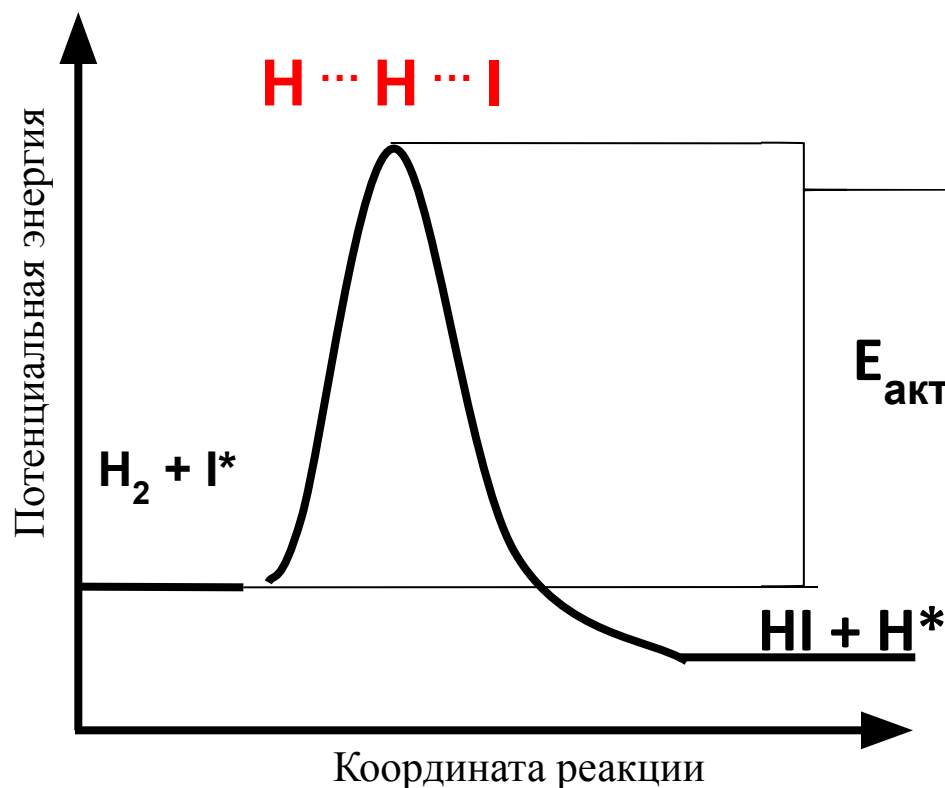
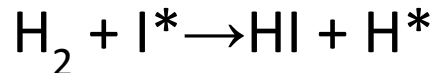
- Рассматривает соударения с учетом массы и размеров частиц (в константе B).
- Учитывает влияние T на общее число столкновений

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.

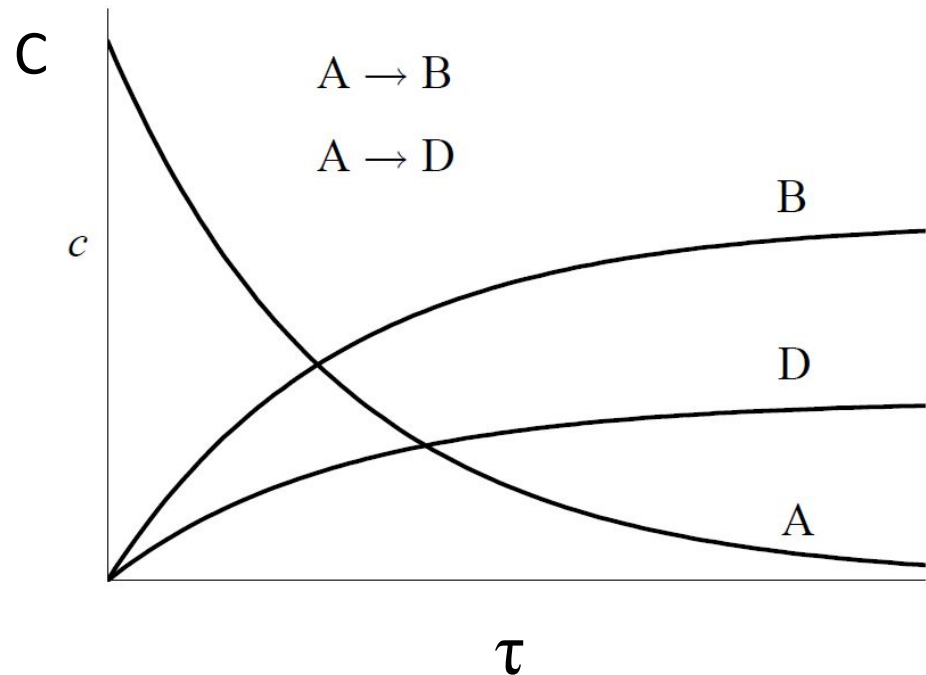
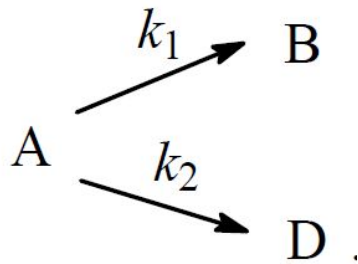
В ходе реакции одни связи растягиваются, а затем разрываются, другие – образуются. Состояние с максимальной энергией, (все связи натянуты)

Сложные реакции – протекают в несколько стадий.

Параллельные реакции

Вещество А расходуется по двум направлениям

$$k_1 > k_2$$

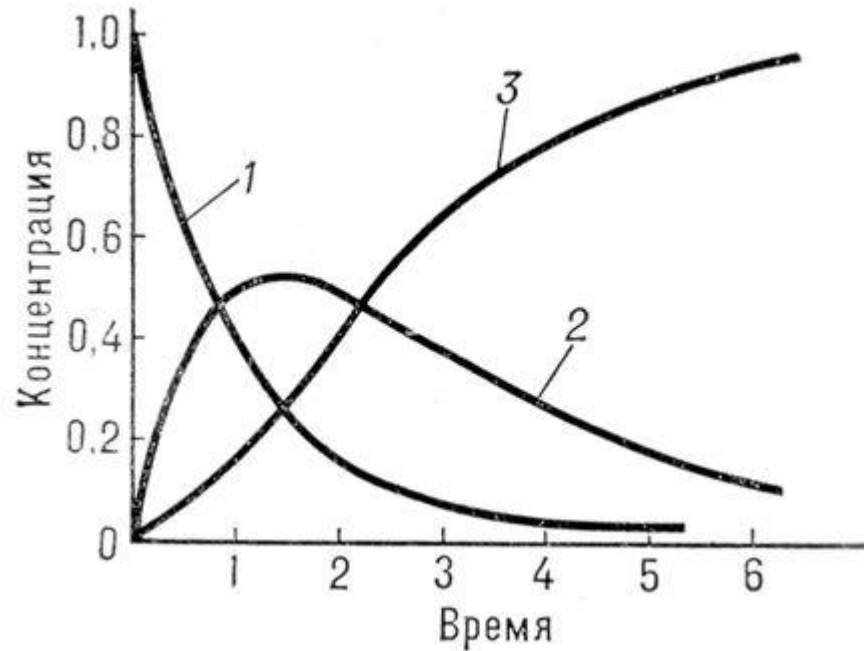


$$(k_1 + k_2)\tau = \ln \frac{C_A}{C_{A0}}$$

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

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.



осуществима самопроизвольно



неосуществима в отсутствии первой.



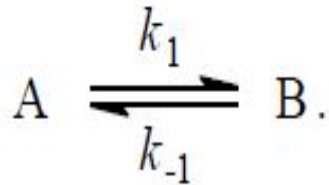
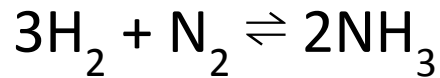
A – актор , участвует в обеих реакциях,

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

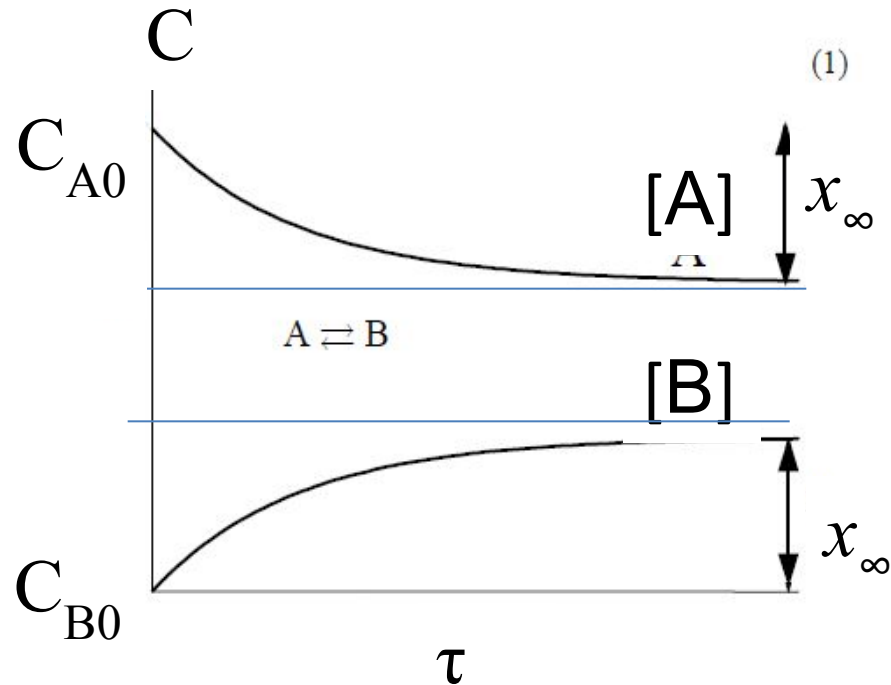
C – акцептор

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_∞ и x – расход вещества к моменту наступления равновесия и в текущий момент времени.

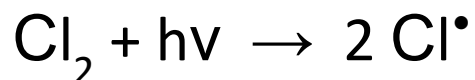
$$x_\infty = C_{A0} - [A] \quad x = C_{A0} - C_A$$

Цепные реакции

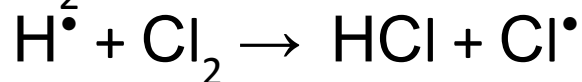
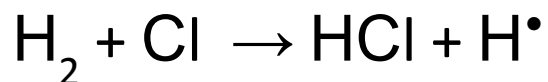
реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии.

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

1. Зарождение цепи :

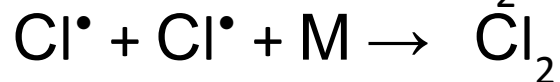
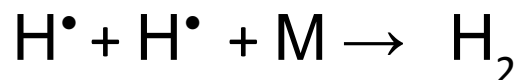


2. Развитие цепи:



.....

3. Обрыв цепи :



М – 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.

фотосинтез $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) + 6O_2

фотография $\text{AgBr} \xrightarrow{h\nu} \text{Ag} + \text{Br}$