

Химическая кинетика

- **Химическая кинетика – учение о скорости химических реакций и её зависимости от различных факторов.**
- Химические реакции протекают с различными скоростями. Одни полностью заканчиваются почти мгновенно, другие осуществляются за минуты, часы, дни; есть реакции, требующие для своего протекания несколько лет, десятилетий.
- Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например, при повышенных температурах, протекать быстро, а в других, – например, при охлаждении, – медленно; при этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Скорость реакции

- Необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции), и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).
- Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы.
- Если реакция протекает между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз, образующих систему. Например, растворение металла в кислоте



может протекать только на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующие вещества.

- В связи с этим скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно.

Скорость реакции (2)

- Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.
- Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице поверхности раздела фаз.

$$W_{\text{гомог}} = \frac{n_2 - n_1}{V \times (t_2 - t_1)} = \frac{\Delta n}{V \times \Delta t} \qquad W_{\text{гомог}} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$W_{\text{гетерог}} = \frac{n_2 - n_1}{S \times (t_2 - t_1)} = \frac{\Delta n}{S \times \Delta t}$$

- *Скоростью реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, происходящее за единицу времени.*

Скорость реакции (3)

- Скорость реакции зависит от: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия в системе катализаторов.
- Необходимым условием химической реакции является столкновение молекул друг с другом (соударение). Только при этом станут возможны те переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы новых веществ – продуктов реакции.
- Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ.
- Число соударений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ, или чем больше произведение концентраций реагирующих веществ.
- Скорость реакции $A + B \rightarrow C$ пропорциональна произведению концентрации вещества А на концентрацию вещества В.

$$W = k [A] [B]$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости данной реакции.

Скорость реакции и концентрация

- Аналогично, для реакции

$2A + B = C$ или $A + A + B \rightarrow C$ можно написать:

$$W = k [A][A][B] = k[A]^2[B]$$

- Концентрация каждого вещества входит в выражение скорости реакции в степени, равной коэффициенту в уравнении реакции этого вещества.
- Закон действия масс, открытый опытным путем *К. М. Гильдбергом* и *П. Вааге* в 1867 г.:
- При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая концентрация входит в произведение в степени, равной коэффициенту, стоящему перед формулой данного вещества в уравнении реакции.**
- В общем виде:



$$W = k [A]^a [B]^b \dots$$

Скорость реакции: кинетические параметры

- Константа скорости реакции равна скорости реакции при начальных концентрациях веществ, равных 1 моль/л.
- Величина константы скорости k зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ.
- *Показатель степени концентрации данного вещества в уравнении скорости реакции (n_A , n_B) называется порядком реакции по данному веществу.*
- *Общий порядок реакции равен сумме порядков по отдельным компонентам.*

Скорость реакции и температура

- При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается.
- **Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции и константа скорости увеличиваются в 2–4 раза.**

$$\frac{W_2}{W_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

- Уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации.

Энергия активации реакции

- При сближении реагирующих частиц вследствие одинакового знака зарядов электронных оболочек они отталкиваются.
- Если молекулы не обладают достаточной кинетической энергией, то они разлетаются в разные стороны.
- Только те частицы, которые обладают некоторым минимальным избыточным, относительно среднего, запасом энергии, при сближении преодолевают силы отталкивания.
- **Дополнительная энергия, которую должны иметь молекулы для вступления в химическую реакцию, называется энергией активации.**
- *Те частицы, которые обладают таким избыточным количеством энергии – энергией активации, - называются активными.*
- Повышение температуры ведёт к росту числа активных молекул.

Скорость реакции и природа реагентов

- Не только энергия активации влияет на скорость реакции.
- На скорость реакции влияют размеры и форма реагирующих молекул, а также расположение реакционноспособных атомов или групп атомов в молекуле.
- Не всякое столкновение молекул с энергией, равной или большей энергии активации, приводит к химическому взаимодействию.
- Представим столкновение двух атомов водорода с противоположно направленными спинами. Электронная плотность в атоме водорода распределена равномерно по шаровой поверхности, и поэтому безразлично, как столкнутся реагирующие атомы. Перекрывание произойдет в любом случае, если атомы активны.
- Представим сближение атомов водорода и галогена. Электронная плотность наружных р-орбиталей распределена неравномерно. Если атом водорода подходит к этой орбитали, перекрывание возможно, но при наличии противоположных спинов и энергии, равной или большей энергии активации, а также при сближении в «нужной» точке пространства.
- Во втором случае для успешного прохождения реакции необходима надлежащая *ориентация* молекул в пространстве при столкновении.

Предэкспоненциальный множитель и стерический фактор

- Предэкспоненциальный множитель k_0 представляет собой частоту соударений молекул, ориентированных друг относительно друга определенным образом.

$$k_0 = pZ_0 ,$$

где Z_0 – число соударений,

p – стерический фактор, вероятность того, что при столкновении частицы будут обладать нужной для протекания реакции пространственной ориентацией.

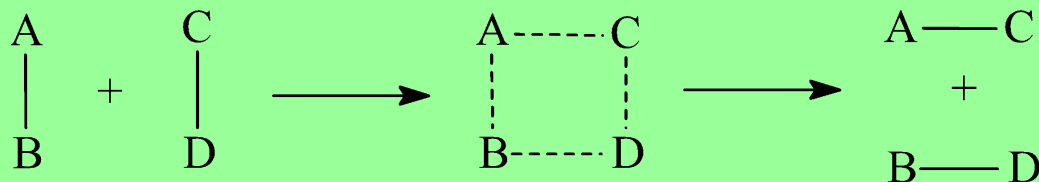
Он меньше 1, часто имеет значения порядка $10^{-5} - 10^{-6}$. Стерический фактор также показывает вероятность реакции в определенный промежуток времени (если столкновение идёт слишком быстро, то реакция может не успеть осуществиться).

Теория переходного комплекса

- При сближении молекул в момент соударения их избыточная кинетическая энергия может перейти в потенциальную энергию их взаимодействия. В результате происходит перераспределение электронов с разрывом старых связей и образованием новых.
- *Всякая химическая реакция протекает через образование некоторого активного комплекса, который затем распадается на продукты реакции.*
- *Неустойчивый промежуточный комплекс, в котором старые связи ещё не полностью разорвались, а новые ещё не вполне образовались, называется переходным или активным комплексом.*

Переходный (активированный) комплекс

- Например, реакцию $AB + CD \rightarrow AC + BD$ можно представить следующим образом:



- Активному комплексу соответствует состояние системы, при котором энергия максимальна. Для перехода системы в активный комплекс нужна энергия, равная энергии активации.
- Потенциальная кривая реакции может быть представлена следующим образом

