«Основы химической кинетики»

Лекция № 4 Дисциплина «Химия 2» для студентов очного отделения

> <u>Лектор</u>: к.т.н., доцент Мачехина Ксения Игоревна

***** План лекции

- 1. Основные понятия
- 2. Скорость химической реакции
- 3. Влияние концентрации реагента на скорость реакции
- 4. Влияние температуры на скорость реакции
- 5. Явление катализа

Цель изучения химической кинетики

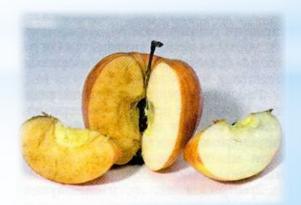
Ответить на два вопроса:

- 1. Какова скорость химической реакции?
- 2. Каков механизм протекания химической реакции?



Можем предсказывать закономерности протекания реакций и управлять процессами.





*<u>Химическая кинетика</u> - раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций

Процессы по фазовому составу:

Гомогенные – протекающие по всему объему реагирующих веществ.

Гетерогенные – протекающие на границе раздела фаз.

Топохимические – протекающие с изменением структуры реагирующих твердых веществ.

Механизм реакции — это последовательность протекания элементарных стадий

Элементарная стадия — это единичный акт образования или разрыва химической связи

Химические реакции (по механизму)

Простые - одна элементарная стадия

Сложные - несколько стадий

Сложные реакции делятся по механизму:

- Последовательные:

$$Na_2S_2O_3+H_2SO_4=Na_2SO_4+SO_2+S+H_2O_3$$

6

- 1. $Na_2S_2O_3+H_2SO_4=H_2S_2O_3$
- 2. $H_2S_2O_3=H_2SO_4+S$
- 3. $H_2SO_4 = +SO_2 + S + H_2O$
- Параллельные:



Молекулярность — это число частиц, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Мономолекулярные: $A \rightarrow B$

Бимолекулярные: $A + B \rightarrow C$

Тримолекулярные: $2A + B \rightarrow D$



Лимитирующая стадия – это самая медленная стадия, определяющая скорость всего процесса.

2. Скорость химической реакции (СХР)

Скорость химической реакции (V_{х.р}) – это число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в **единице объема для гомогенных реакций** или <u>на единице поверхности раздела</u> фаз для <u>гетерогенных</u> реакций.

$$V_{\text{\tiny FOM}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$
 u $V_{\text{\tiny FET}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$

2. Скорость химической реакции



$$aA + bB = cC + dD$$

$$V_{t} = -\frac{1}{a} \frac{dC_{A}}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_{B}}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dC_{C}}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_{D}}{dt}$$
10

2. Скорость химической реакции

Факторы, влияющие на СХР:

- 1. природа реагирующих веществ;
- 2. концентрация реаг. в-в;
- 3. T;
- 4. Р (для газофазных р-ий);
- 5. площадь реакционной поверхности (для гетерогенных реакций);
- 6. катализаторы или ингибиторы.

2. Скорость химической реакции

1867 г. Гульдберг и Вааге

Закон действующих масс

СХР прямо пропорциональна произведению концентрации реагентов в степенях = стехиом-ким коэфф. (для простых р-ций) и некоторым числам — для сложных реакций.

Для простой реакции:

$$aA + bB = cC + dD$$

Математическое выражение ЗДМ (кинетическое уравнение):

$$\mathbf{V} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_{A}^{a} \cdot \mathbf{C}_{B}^{b}$$

V – схр, к – константа схр, С_A и С_B – молярные конц-ции реаг-в, а и b – кинетический порядок реакции по веществу A и B (молекулярность)

Для сложной реакции:

$$aA + bB = cC + dD$$

Математическое выражение ЗДМ (кинетическое ур-ие):

$$\mathbf{V} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{A}}^{\alpha} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{B}}^{\beta}$$

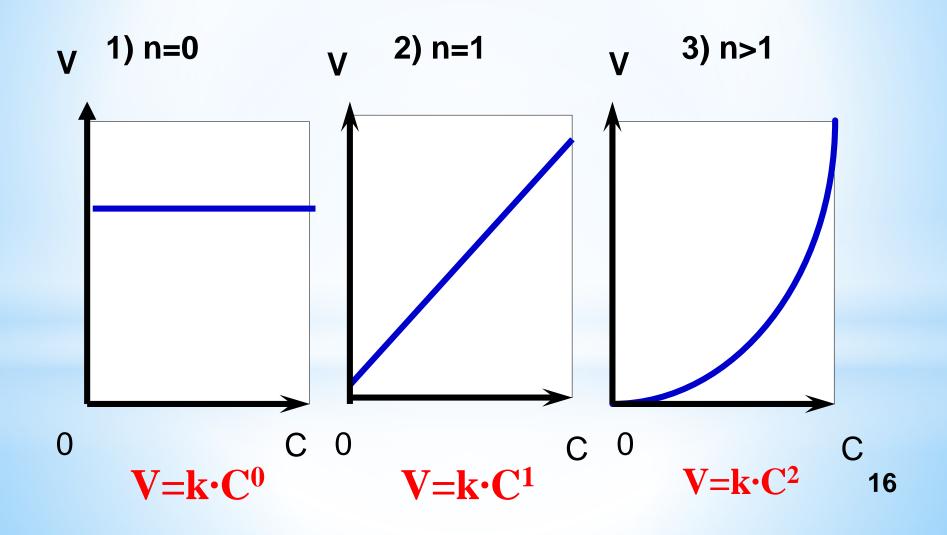
α и β – частные порядки, которые определяются опытным путем

Константа скорости (к)

Физический смысл k — это скорость реакции, при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л.

Константа скорости (к) не зависит от концентраций реагентов, **но зависит** от природы реагентов, **Т**, катализатора.

Графическое определение п



$$CaO(\kappa) + CO_2(\Gamma) = CaCO_3(\kappa)$$

$$V = kC_{CO_2}^{\alpha}$$

Если в реакции участвуют **твердые** или **жидкие вещества** (**не растворы**), то их концентрация в кинетическом уравнении **НЕ УЧИТЫВАЕТСЯ**

Правило Вант-Гоффа: при увеличении температуры на 10 градусов скорость простой реакции возрастает в 2-4 раза.

$$\mathbf{V}_{t_2} = \mathbf{V}_{t_1} \cdot \mathbf{\gamma}^{\frac{\Delta t}{10}}$$

 у – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Теория активации Аррениуса

Для протекания реакции необходимо:

- 1) столкновение молекул
- 2) наличие у молекул достаточной энергии
- 3) благоприятная ориентация молекул

Уравнение Аррениуса

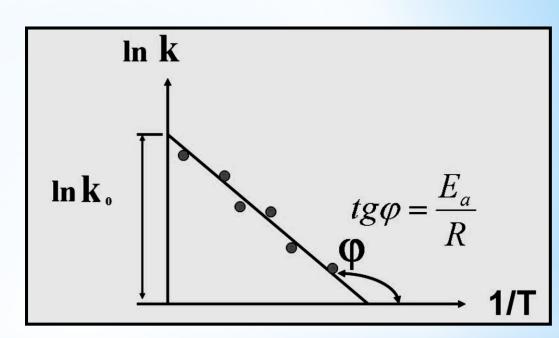
$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где $\mathbf{K_0}$ — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от \mathbf{T} , учитывает число столкновений молекул.

Энергия активации (E_a) — это избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы между ними произошло взаимодействие. [кДж/моль]

1.
$$k_1 = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

2.
$$\ln k_1 = \ln k_o - \frac{E_a}{RT_1}$$



3.
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

Катализ – это явление изменения СХР при участии катализатора.

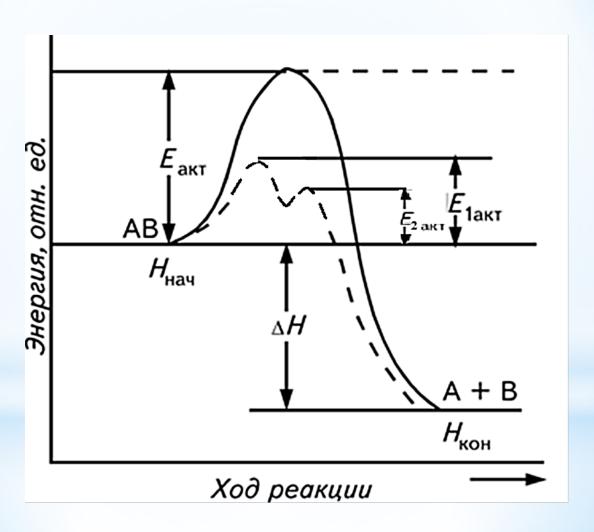
Катализаторы – это вещества, которые многократно участвуют в промежуточных стадиях реакции, но выходят из нее химически неизменными

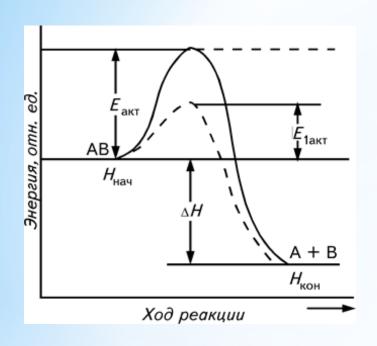
Гомогенный катализ - катализатор и реагенты находятся в одной фазе.

Гетерогенный катализ - кат-р и реагенты находятся в разных фазах



$$AB = A + B$$





$$\ln \frac{\mathbf{k}_2}{\mathbf{k}_1} = \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{a}} - \mathbf{E}_{\mathbf{a}}^1}{\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}}$$

Е_а -энергия активации (без катализатора),

 E_a^1 – энергия активации (с катализатором).

$$\frac{V_{K}}{V} \approx e^{\Delta E_{K} / RT}$$

Заключение

- 1. Рассмотрев кинетику, того или иного процесса мы можем прогнозировать скорость процесса.
- 2. Определив значение энергии активации, мы можем влиять на скорость процесса изменяя, например температуру.

«Основы химической кинетики»

Лектор: к.т.н., доцент Мачехина Ксения Игоревна

http://portal.tpu.ru/SHARED/m/MACHEKHINAKSU

Email: mauthksu@yandex.ru

Научный парк ТПУ, Ленина 2, стр. 33, ауд. 308