

**Кинетика
каталитических
реакций**

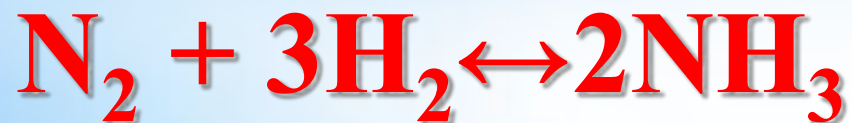
Химическая кинетика -
это раздел физической
химии, изучающий
скорость и механизм
химических реакций.

Химические реакции



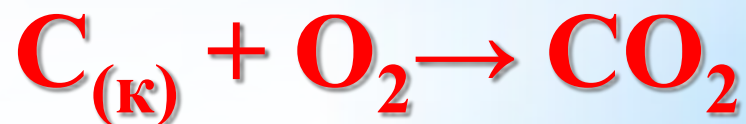
Гомогенные

**протекают в
одной фазе:**



Гетерогенные

**протекают на
границе
раздела фаз:**



Для гомогенных реакций

Под скоростью химической реакции

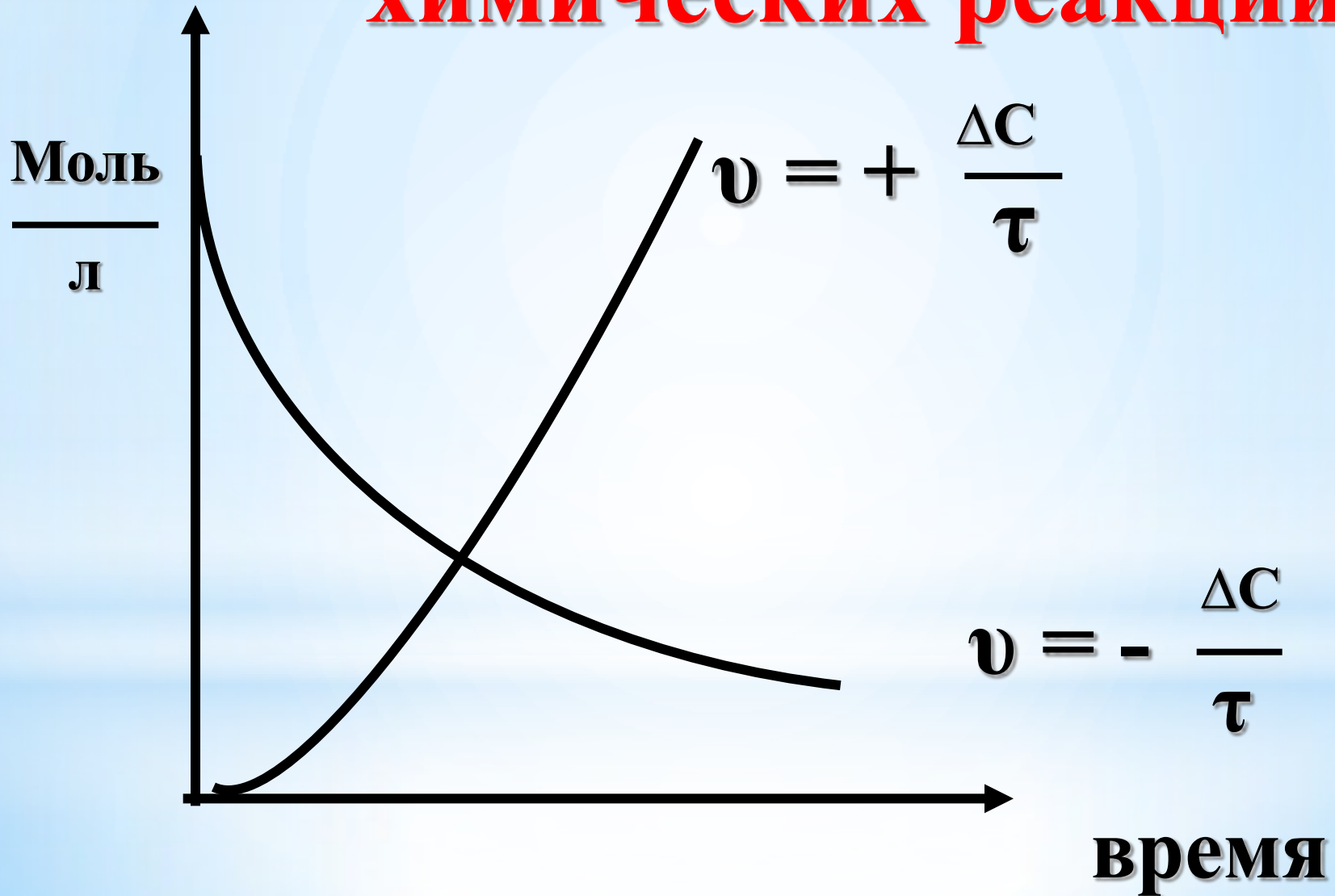
понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объёме.

$$v = - \frac{c - c_0}{t - t_0} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right)$$

Δc - изменение концентрации , моль/л

Δt – изменение времени, с

Кинетические кривые химических реакций



Скорость гетерогенной реакции

равна изменению количества вещества в единицу времени на единице площади поверхности катализатора:

$$v = \frac{C - C_0}{S \cdot \tau}$$

где C_0 и C –
количество вещества в
начальный и конечный
момент времени, моль
 S – площадь
поверхности
катализатора, m^2

На скорость химических реакций влияет:

- **природа реагирующих веществ,**
- **природа растворителя (если реакция протекает в растворе),**
- **площадь поверхности реагирующих веществ (для гетерогенных реакций),**

- **концентрация реагирующих веществ,**
- **давление (для газофазных реакций),**
- **температура,**
- **катализатор.**

Элементарная стадия

**– ЭТО СТОЛКНОВЕНИЕ
МОЛЕКУЛ
реагирующих
веществ, приводящее
к образованию
молекул продуктов.**

Механизм химической реакции

**– ЭТО ЧИСЛО И
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
СТАДИЙ ПРОЦЕССА.**

**Характеристикой
механизма является
молекулярность
элементарных стадий.**

Молекулярность – это
число частиц, участвующих
в элементарном
превращении.

Различают:

а) мономолекулярные превра-



б) бимолекулярные превраще-



в) тримолекулярные превра-



**Молекулярность не
может быть больше
трех, т.к. вероятность
столкновения четырех
и более частиц
ничтожно мала.**

Кинетическими
называют уравнения,
описывающие влияние
концентрации
реагирующих веществ
на скорость химических
реакций.

Закона действующих масс

(Гульдберг и Вааге, 1867):

**скорость химических реакций
прямо пропорциональна
произведению концентраций
реагирующих веществ в степени
их стехиометрических
коэффициентов.**

Математическое выражение

ЗДМ для реакции:



$$v = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y [\text{C}]^z$$

где k – константа скорости, являющаяся фундаментальной кинетической характеристикой реакций.

k зависит от температуры и природы веществ и не зависит от их концентрации;

[A], [B], [C] – концентрации реагирующих веществ, моль/л;

x, y и **z** – порядок реакции по веществам.

Общий порядок реакции (**n**)

$$\text{равен: } \mathbf{n = x + y + z}$$

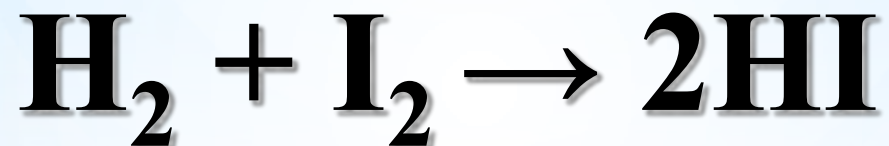
**Порядок реакции определяется
только экспериментально. Он**

**является величиной
формальной и может
принимать любые значения:**

**положительные,
отрицательные, целые,
дробные, а также 0.**

**Только для простых
реакций порядок и
молекулярность**

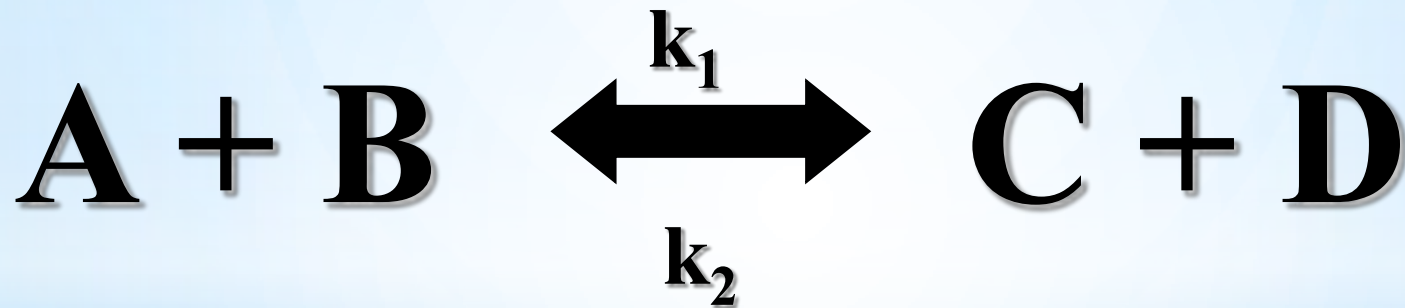
совпадают:



$$v = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Кинетика сложных реакций

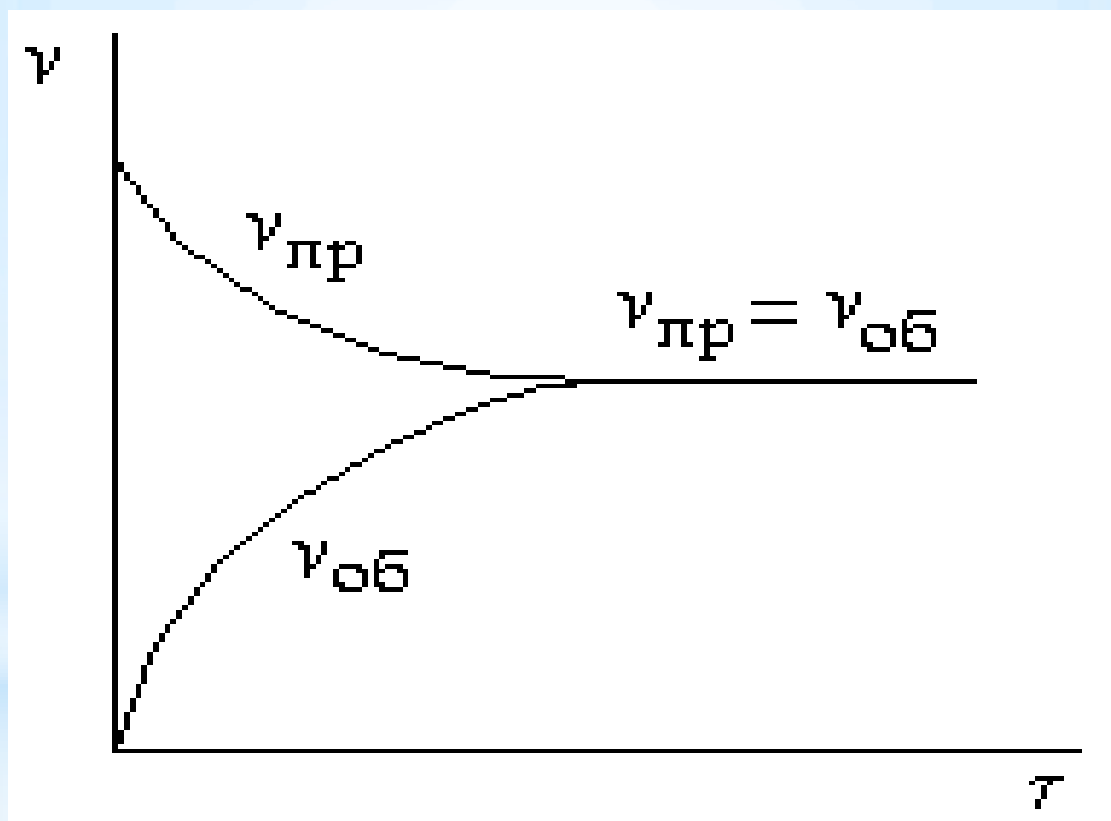
1) обратимые реакции



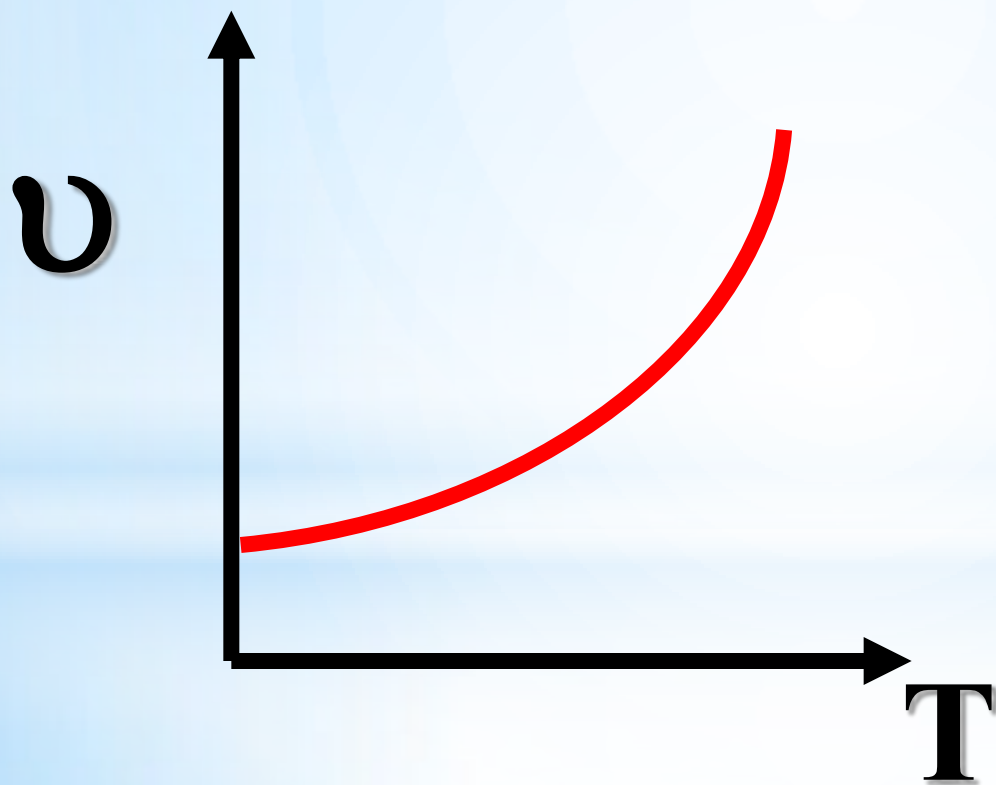
Кинетическое уравнение:

$$v = k_1[\text{A}][\text{B}] - k_2[\text{C}][\text{D}]$$

Химическое равновесие - состояние системы, в котором скорость прямой реакции (V_1) равна скорости обратной реакции (V_2).



На рисунках представлена зависимость скорости химических реакций разных типов от температуры.



**Большинство
реакций**

* Температура

Правило Вант-Гоффа: при изменении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций изменяется в 2 - 4 раза.

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

γ - температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении t на 10°C

Значительно точнее зависимость скорости и температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$v = v_0 e^{-E_{ак}/RT}$$

$$k = k_0 e^{-E_{ак}/RT}$$

где v_0 и k_0 - коэффициенты
пропорциональности,
называемые

**предэкспоненциальными
множителями,**

$E_{ак}$ - **энергия активации,**
кДж/моль.

**С точки зрения теории
активного комплекса,
энергия активации - это
энергия образования
активного комплекса из
реагирующих веществ.**

Энергия активации

иначе называется

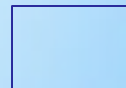
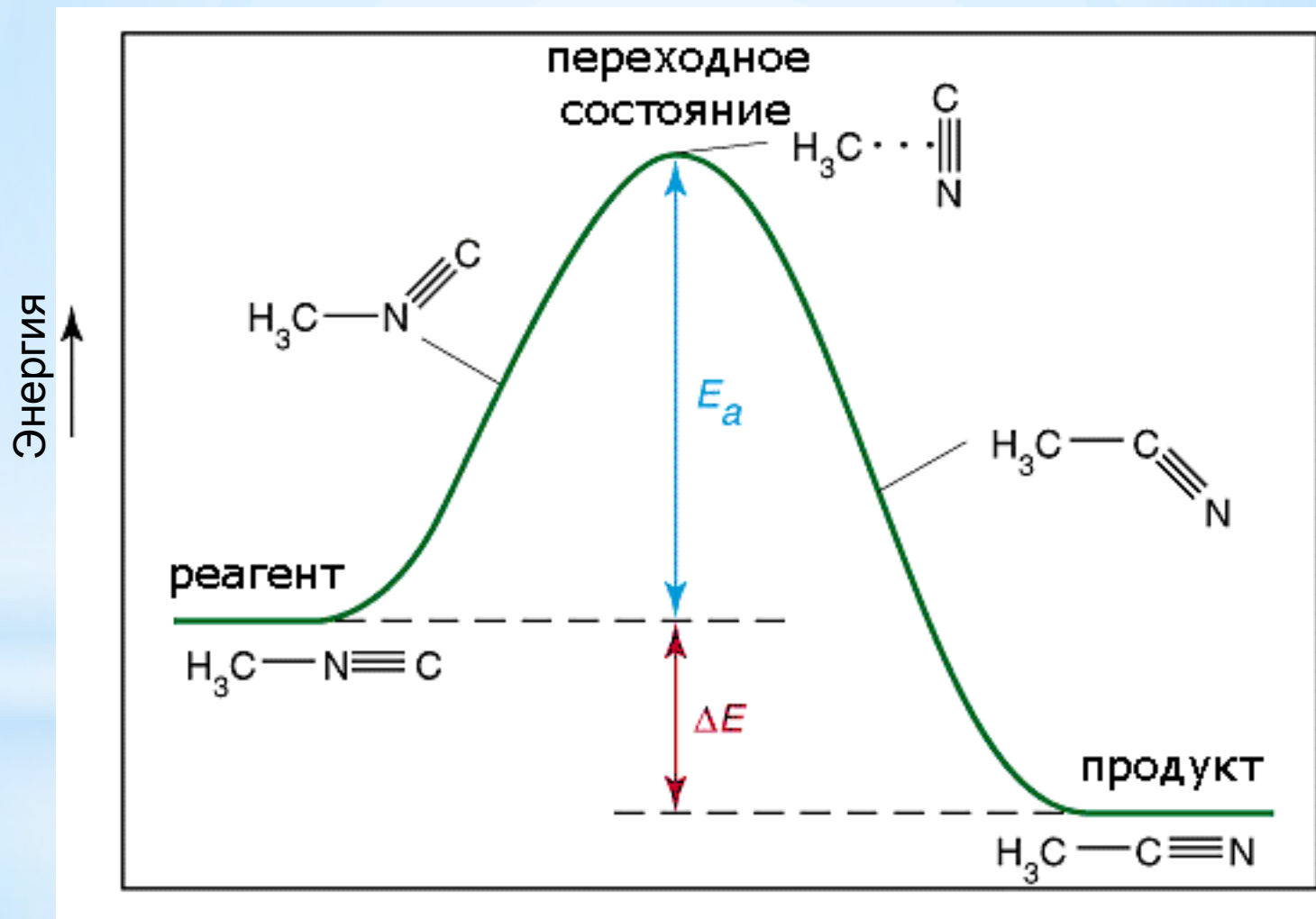
энергетическим

барьером

химической

реакции.

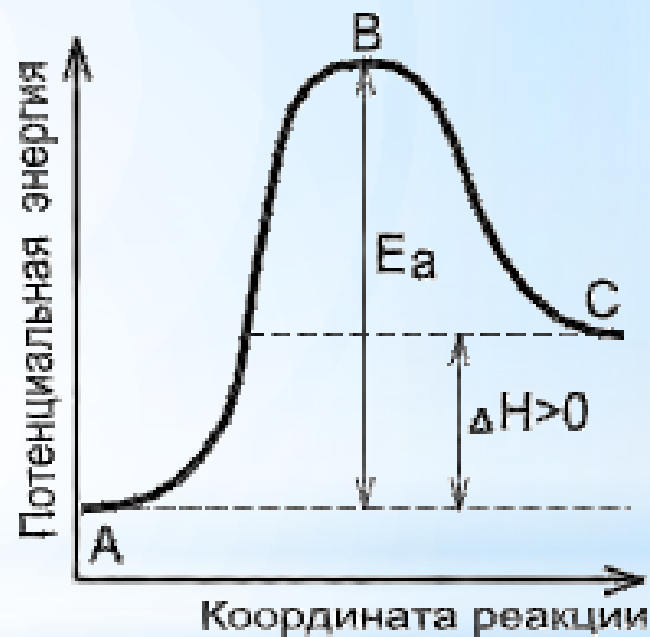
Энергетическая кривая химической реакции



Энергетическая диаграмма химической реакции



Экзотермическая реакция



Эндотермическая реакция

АКТИВНЫЙ КОМПЛЕКС

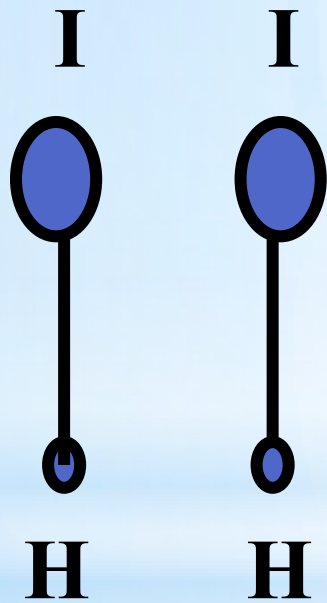
- промежуточная частица, в которой старые связи еще не полностью разорвались, а новые - не полностью образовались.**

Схема химической реакции :

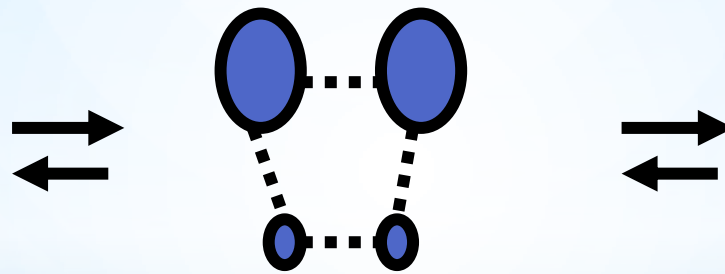


**A...B - АКТИВНЫЙ
КОМПЛЕКС**

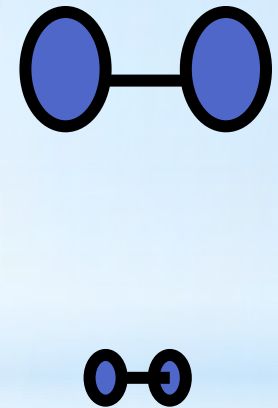
* Промежуточный активированный комплекс



Реагенты



Активированный
комплекс



Продукты

Энергия активации

($E_{ак}$) зависит от

природы

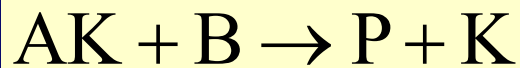
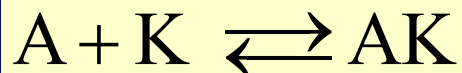
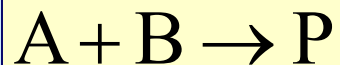
реагирующих веществ

и не зависит от

температуры.

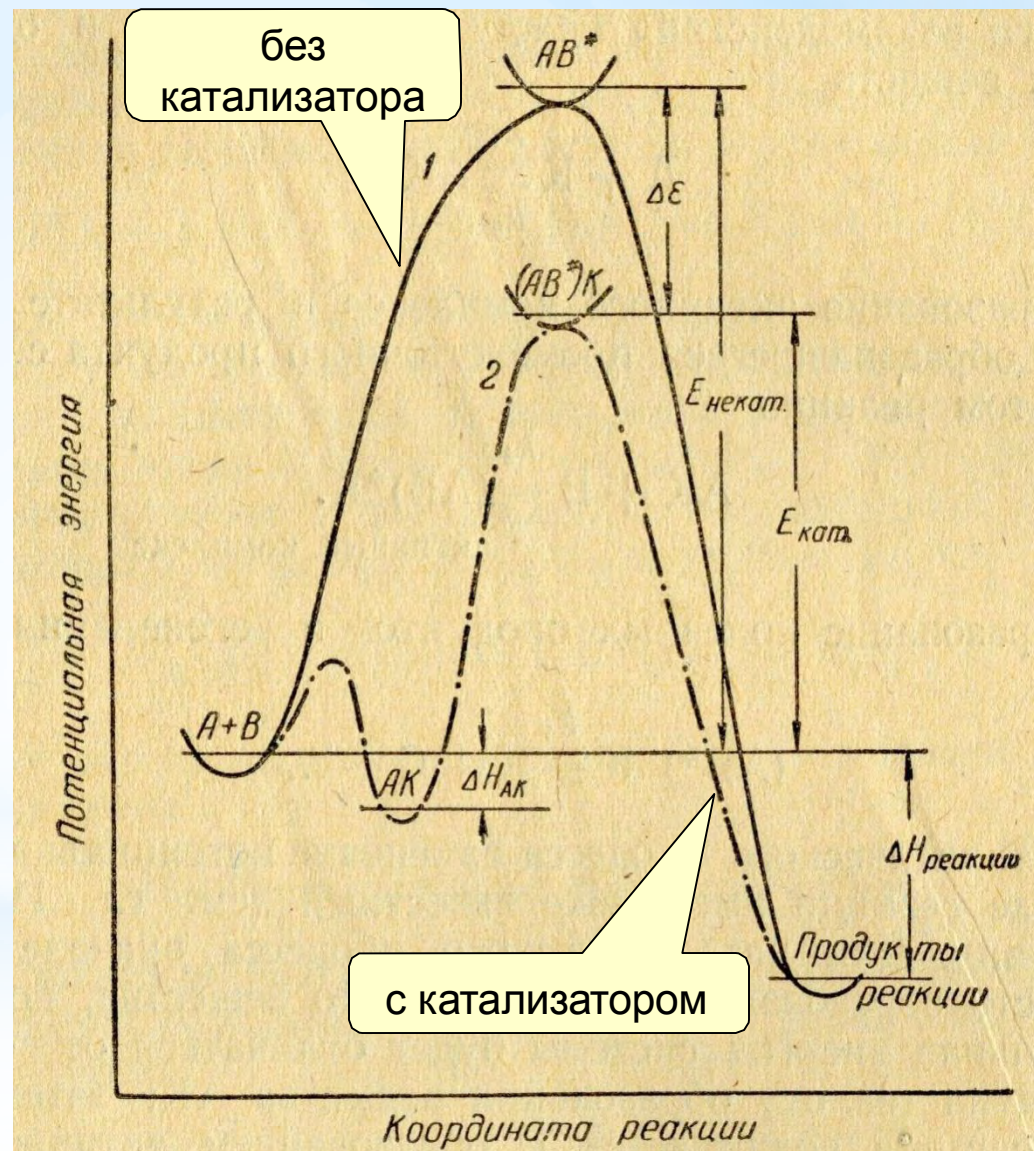
**С повышением температуры
в реакционной смеси
возрастает доля **активных
молекул**, способных
преодолеть энергетический
барьер химической реакции,
что приводит к увеличению
скорости.**

Общая схема катализа



$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}}{RT}\right)$$

Выигрыш в скорости – 60 раз
на каждые 10 кДж/моль
при комнатной температуре



Энергетические профили реакции $A + B \rightarrow P$

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Каталитические процессы как частный случай гетерогенных ХТП в зависимости от технологических условий могут протекать в диффузионных и кинетических областях.

В присутствии катализатора **К** бимолекулярная гомогенная реакция протекает по следующей схеме:



1) образование промежуточного соединения **AK**



2) образование активированного комплекса



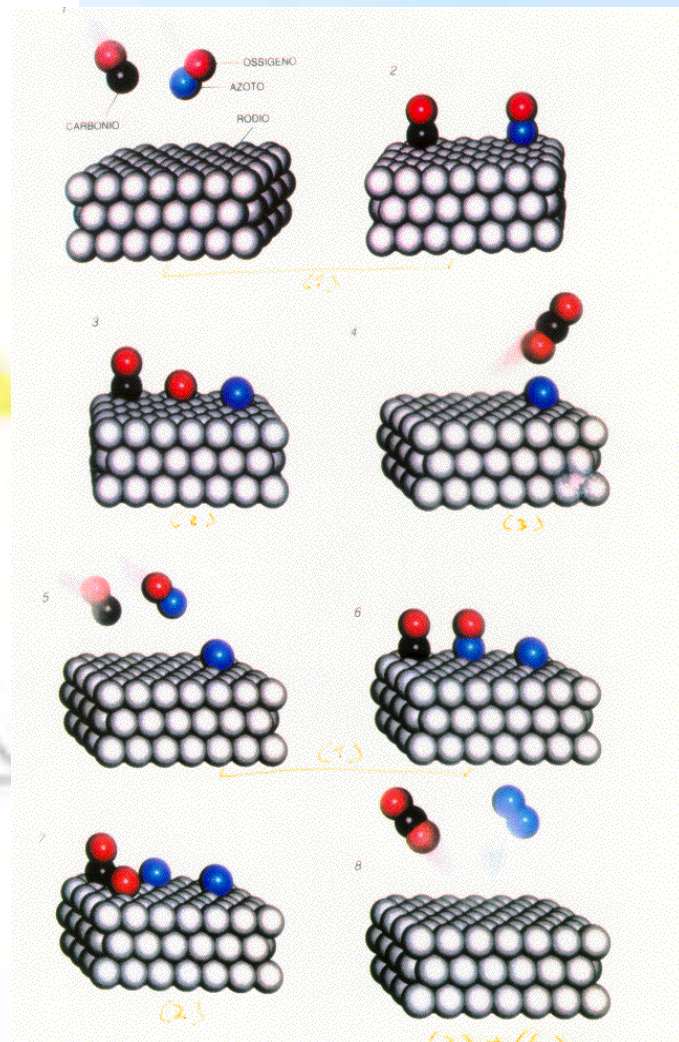
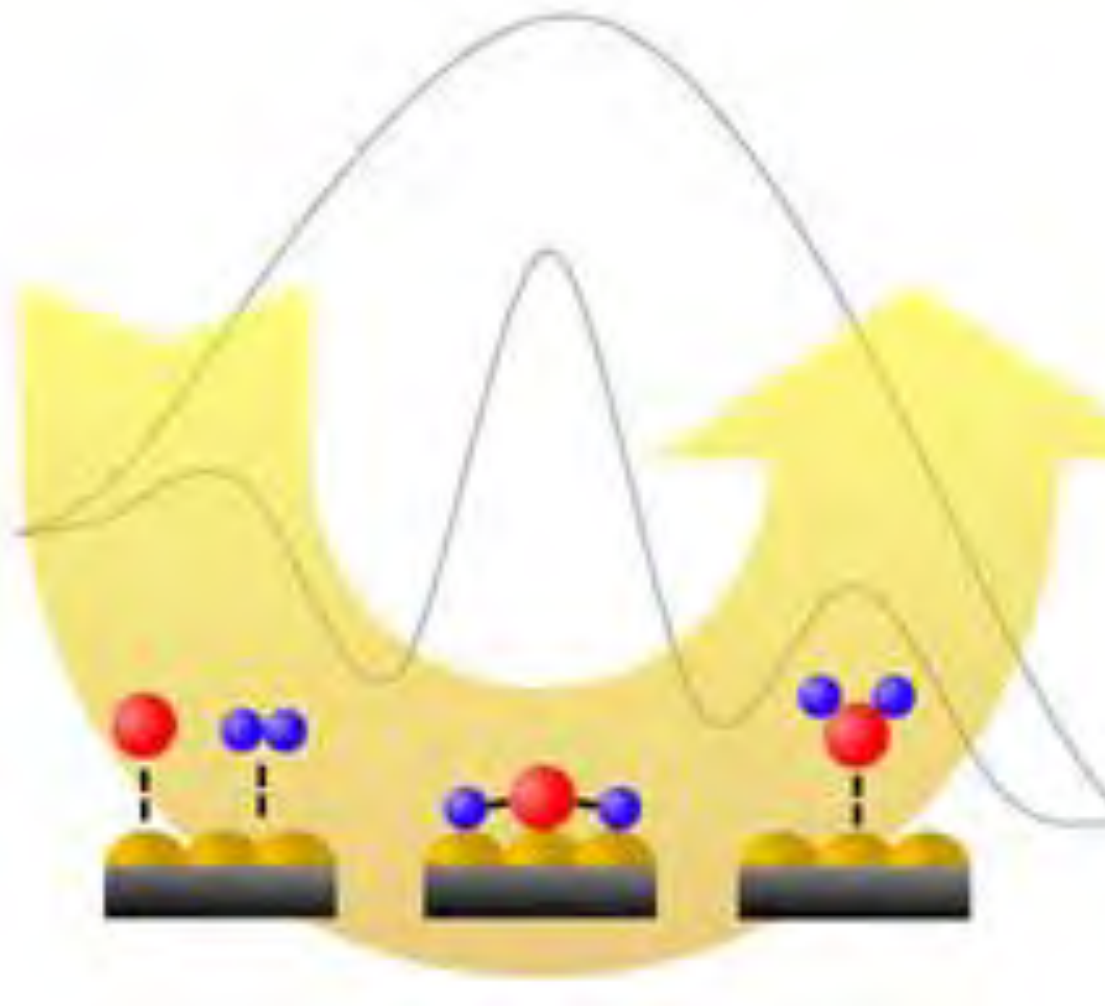
3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора



Если переход от активированного комплекса в отсутствие катализатора к активированному комплексу, возникающему в ходе каталитического процесса, является экзотермическим, т. е.



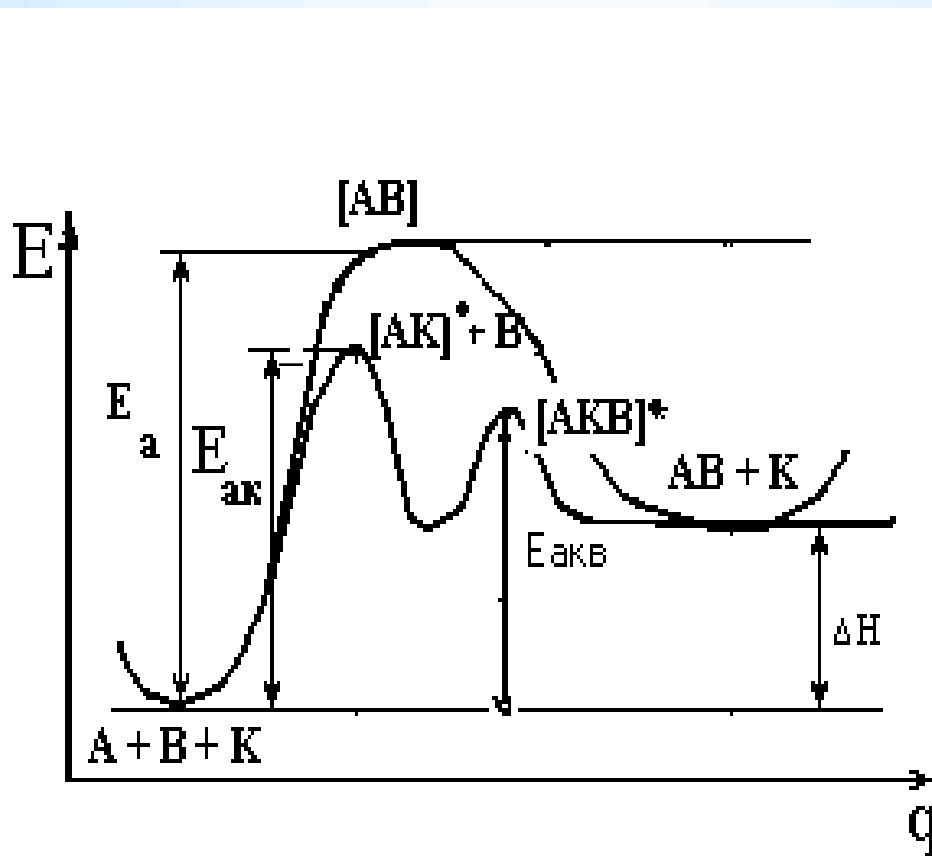
КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



* Энергетический профиль реакции

$A + B = AB$ (без катализатора)

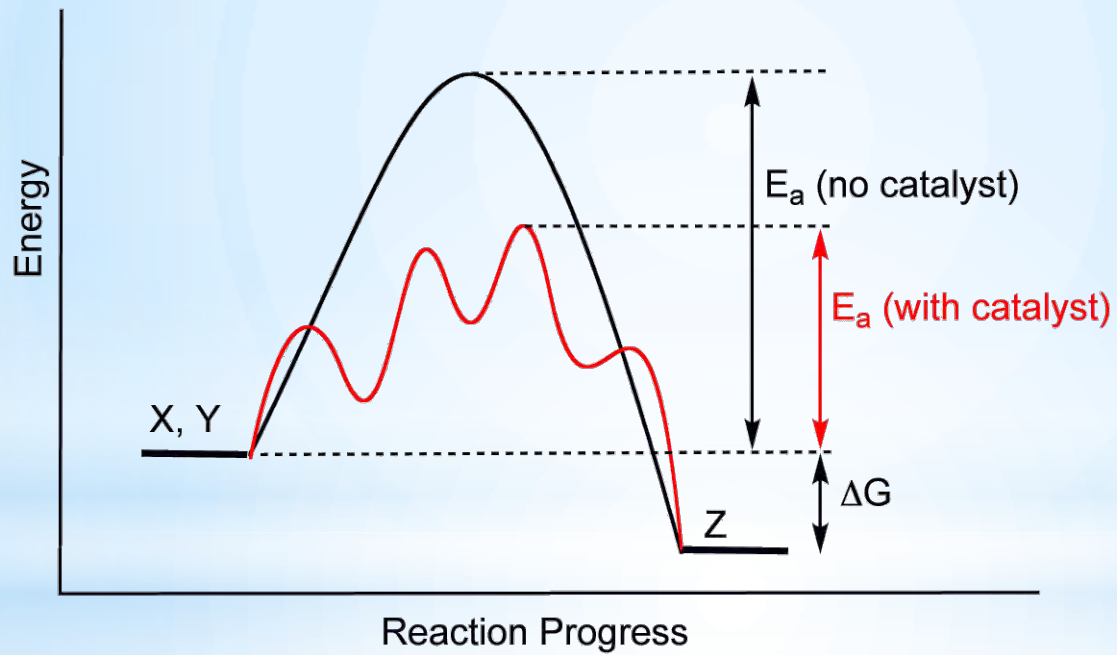
$A + B + K \rightarrow [AK] + B \rightarrow [AKB] \rightarrow AB + K$





в присутствии катализатора (Pt)

$$E_{\text{ак}} = 69 \text{ кДж/моль}$$



* Влияние катализатора на путь химической реакции

