

Лекция. Основы химической кинетики

Механизм хим. реакции

Типы реакций

Скорость хим. реакции

Энергия активации

Уравнение Аррениуса

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций



гомогенные
(ж+ж, г+г)



гетерогенные
(г+ж, г+тв)



МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Механизм хим.реакции – путь реакции, т.е. подробное изменение координат частиц

- ✓ ***Сближение и удаление атомов***
- ✓ ***Повороты молекул, их частей***
- ✓ ***Разрыв хим. связей***
- ✓ ***Образование новых хим. связей***
- ✓ ***....***

Кривая потенциальной энергии (КПЭ)



Элементарная стадия – хим.реакция, протекающая в одно столкновение, с одним энергетическим барьером

Классификация реакций:

1. *Простые х.р.* (в 1 стадию)

**“простая = одностадийная =
= элементарная”**

Примеры простых х.р.:



Молекулярность – кол-во частиц, которые участвуют в одной элементарной стадии



$(a + b) = 1$ – мономолекулярная

$(a + b) = 2$ – бимолекулярная

$(a + b) = 3$ – тримолекулярная

$$(a + b) \leq 3$$

2. **Сложные** (с образованием промежуточных продуктов)

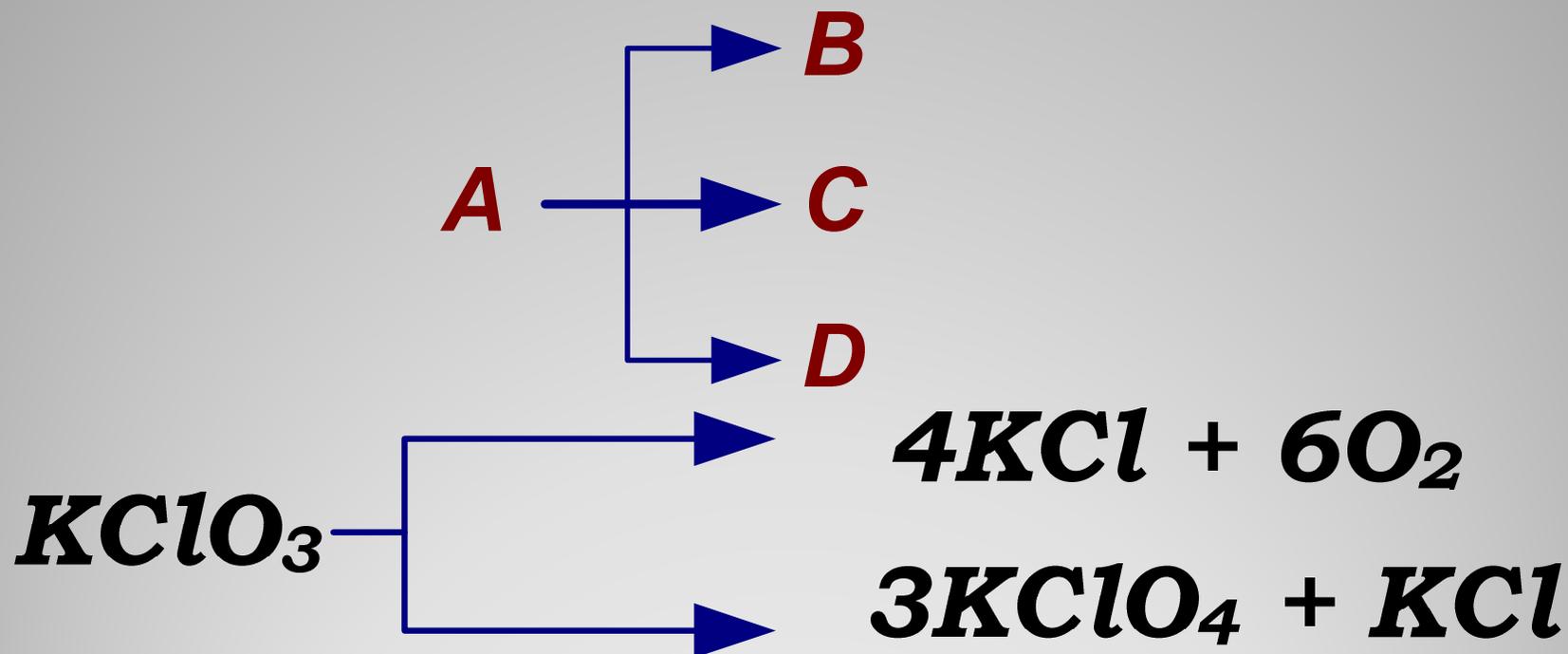
2.1. **Последовательные х.р.**




**промежуточные
продукты**

Лимитирующая стадия – стадия, которая будучи изолированной, протекала бы медленнее других

2.2. Параллельные х.р.



Состав продуктов и скорость по убыли реагентов определяется **соотношением скоростей**, а в пределе — самой **быстрой** из параллельных реакций

2.3. Сопряженные х.р.
(протекание одной реакции **ускоряется** параллельно протекающей другой реакцией)



Химическая индукция - 1-я х.р.
ускоряется 2-ой или 2-я х.р.
индуцирует 1-ю.

2.4. Цепные (связанная система сложных реакций, протекающих последовательно, параллельно и сопряжено с участием свободных радикалов)

Пример:



СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ (СХР)

СХР – число элементарных актов взаимодействия веществ, происходящих в ед. времени и в ед. объема (гом.) или на ед. поверхности (гет.)

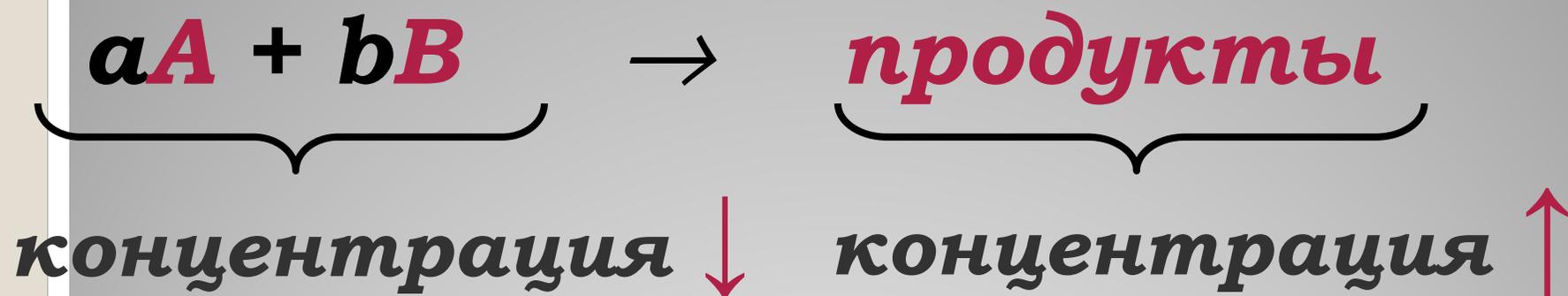
Гомогенная:

N – кол-во
частиц

$$\frac{dN}{d\tau} \frac{1}{V} = V_{\text{гом}}$$

Гетерогенная:

$$\frac{dN}{d\tau} \frac{1}{S} = V_{\text{гет}}$$



Под СХР понимают изменение концентрации во времени!

Виды СХР

Средняя скорость: $\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$

(Скорости измеряют по отдельным реагентам и продуктам)

Для: $aA + bB = cC + dD$

Мгновенная (истинная) скорость:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{d\tau} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{d\tau}$$

расходуются

накапливаются



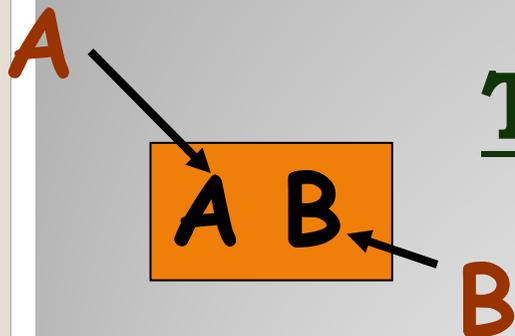
СХР зависит от :

- ✓ **Природы реагирующих веществ**
- ✓ **Концентрации**
- ✓ **Температуры, давления**
- ✓ **Катализаторов/ингибиторов**
- ✓ **Интенсивности света**
- ✓ **Потенциалов электродов**
- ✓ **Дозы излучения**

СХР И КОНЦЕНТРАЦИЯ. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ



«Какова вероятность того, что частицы A и B столкнутся?»



Теория вероятностей:

$$W_{AB} \sim W_A * W_B$$

W_A — вероятность попадания молекул A в определённую точку, она пропорциональна числу молекул A (конц. C_A), поэтому:

$$V = k \cdot C_A \cdot C_B$$

k – константа скорости х.р.

1 молекула **A** и **1** молекула **B**

$$V = k \cdot C_A \cdot C_B$$

2 молекулы **A** и **1** молекула **B**

$$V = k \cdot C_A \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

2 молекулы **A** и **2** молекулы **B**

$$V = k \cdot C_A^2 \cdot C_B^2$$

и так далее

Для простой реакции:



$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Кинетическое уравнение

Закон действующих масс:
(Гульберг и Вааге, 1856 г.)

a, b – стехиометрические коэффициенты

$$a + b = m$$

молекулярность реакции

Для сложной реакции:



$$V = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

Кинетическое уравнение

α, β – частные порядки по компонентам **A** и **B**

$$\alpha + \beta = p$$

– **общий порядок реакции**

$$V = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$



Простая х.р.

Сложная х.р.

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= a \\ \beta &= b \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &\neq a \\ \beta &\neq b \end{aligned} \right\}$$

$$m = a + b$$

$$p = \alpha + \beta$$

(молекулярность)

(порядок)

реакции (r_x) определяют методом
понижения порядка – при
постоянных концентрациях (C_x)
всех реагентов кроме одного (C_A).

Тогда:

$$k \cdot C_B \cdot C_C \cdot C_D \cdot \dots = k_A = \text{const}$$

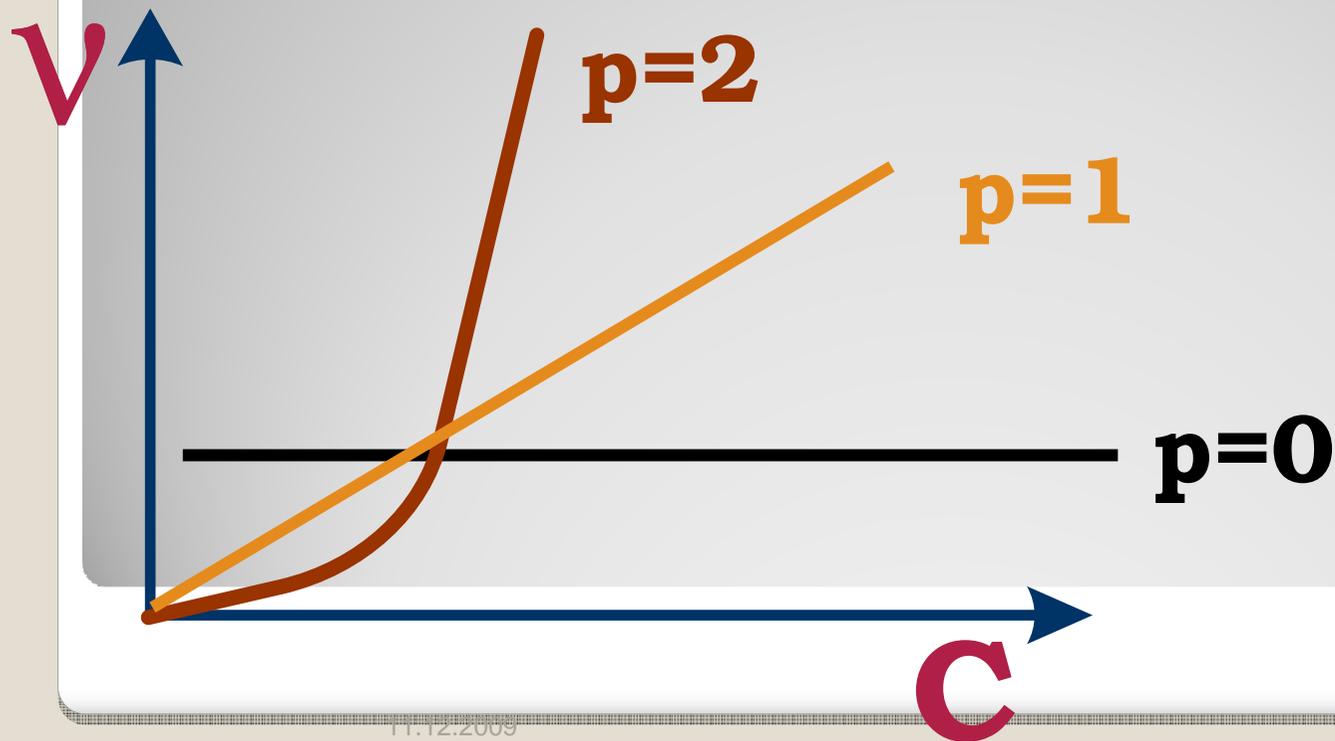
$$V = k_A \cdot C_A^p$$

При этом r_x можно определить
двумя способами:

1. По виду кинетической кривой в координатах $V-C_A^p$.

Если $p=1$, то получится **прямая** в координатах $V-C$

Если, же $p=2$, то получится **прямая** в координатах $V-C^2$ и т. д.



- **2. Вычислением p_A**
после логарифмирования:

$$p_A = \frac{\lg V_A}{\lg C_A}$$

Здесь V_A и C_A – величины скорости и концентрации при постоянной концентрации всех реагентов, кроме A

Смысл константы скорости (k)
При $C_A=1$, $C_B=1$

$$V = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta = k - \text{удельная скорость реакции}$$

k зависит от: природы реагентов
температуры
катализаторов

k не зависит от концентрации

$$V = f(C_x), \quad k = \text{const}$$

- **Природа определяется**
- **1) видом атомов, молекул, СЕ реагирующих веществ**

• **2) агрегатными состояниями**

- **3) средой**
- СХР и ПРИРОДА
РЕАГИРУЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ:**

Агрегатное состояние:

1. Для газов – парциальные давления



$$V = k \cdot C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta} = k' \cdot p_A^{\alpha} \cdot p_B^{\beta}$$

2. Для растворов – среда (H^+ , OH^-),
диэлектрическая постоянная

3. Для твёрдых веществ: степень измельчения
(S), диффузия



$$V = k_1 \cdot C_A^{\alpha} = k \cdot S_{\text{пов}} \cdot C_A^{\alpha}$$

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ на СХР. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Эмпирическое Правило Вант-Гоффа

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

γ - температурный коэффициент СХР
 $\lg \gamma = 10(\lg V_2 - \lg V_1) / (T_2 - T_1)$

При увеличении T на каждые 10° СХР возрастает в 2-4 раза

Эмпирическое Правило Вант-Гоффа

- ✓ **Правило работает в узком интервале T ($\Delta T \leq 100$ °C)**
- ✓ **$\gamma \neq \text{const}$**
- ✓ **Не имеет физического смысла**

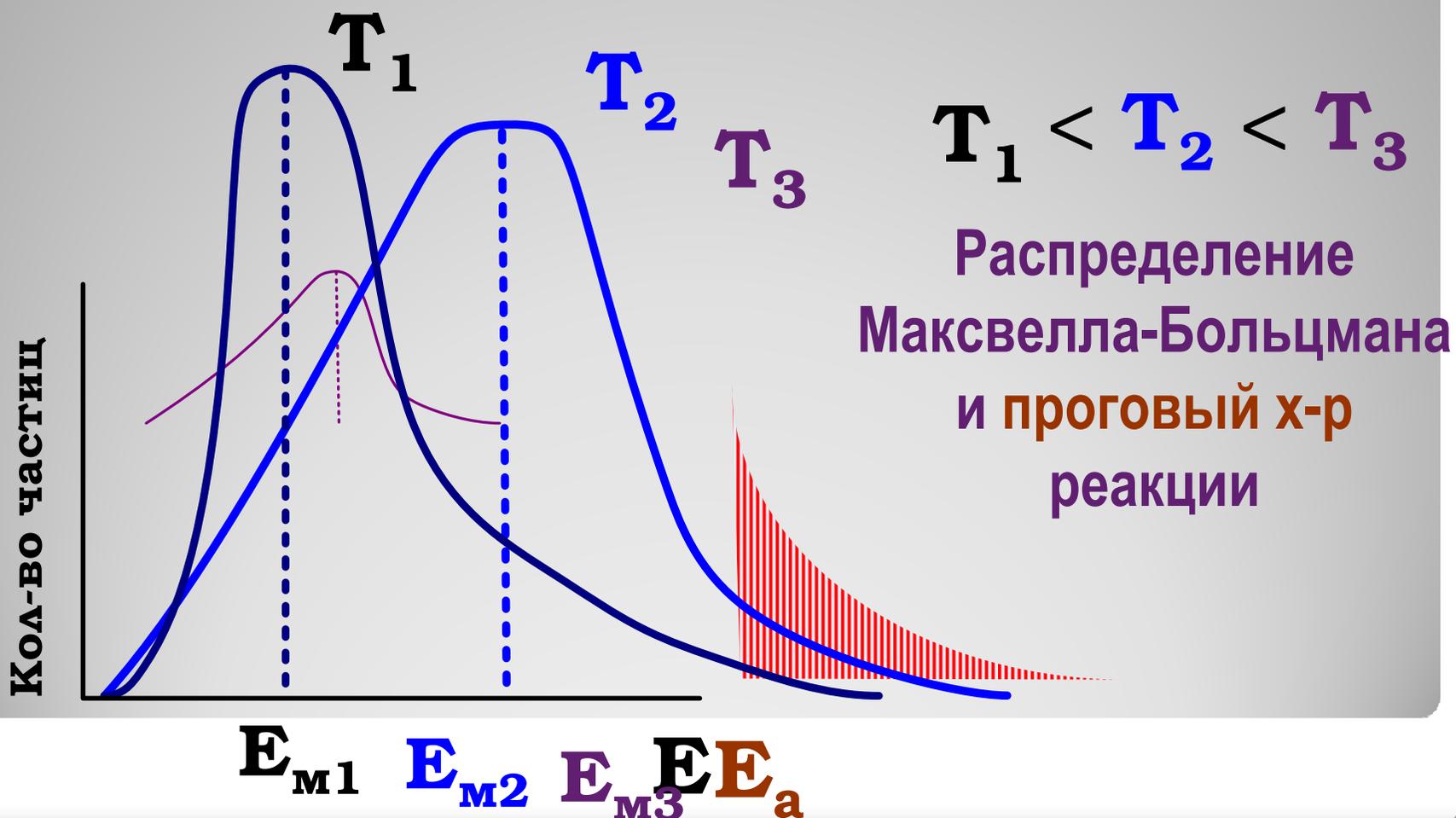
Теория активных столкновений

1. Для хим. взаимодействия необходимо (но не достаточно) **столкновение**

2. Доля «**успешных**»
столкновений зависит от:

- **природы** реагирующих частиц
- **геометрии** столкновений
- **энергии**, которой обладают молекулы

Энергия активации – избыточная энергия, которой должны обладать молекулы (CE) реагентов для протекания хим.реакции



Уравнение Аррениуса

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

k – константа СХР,

k_0 – предэкспоненциальный множитель

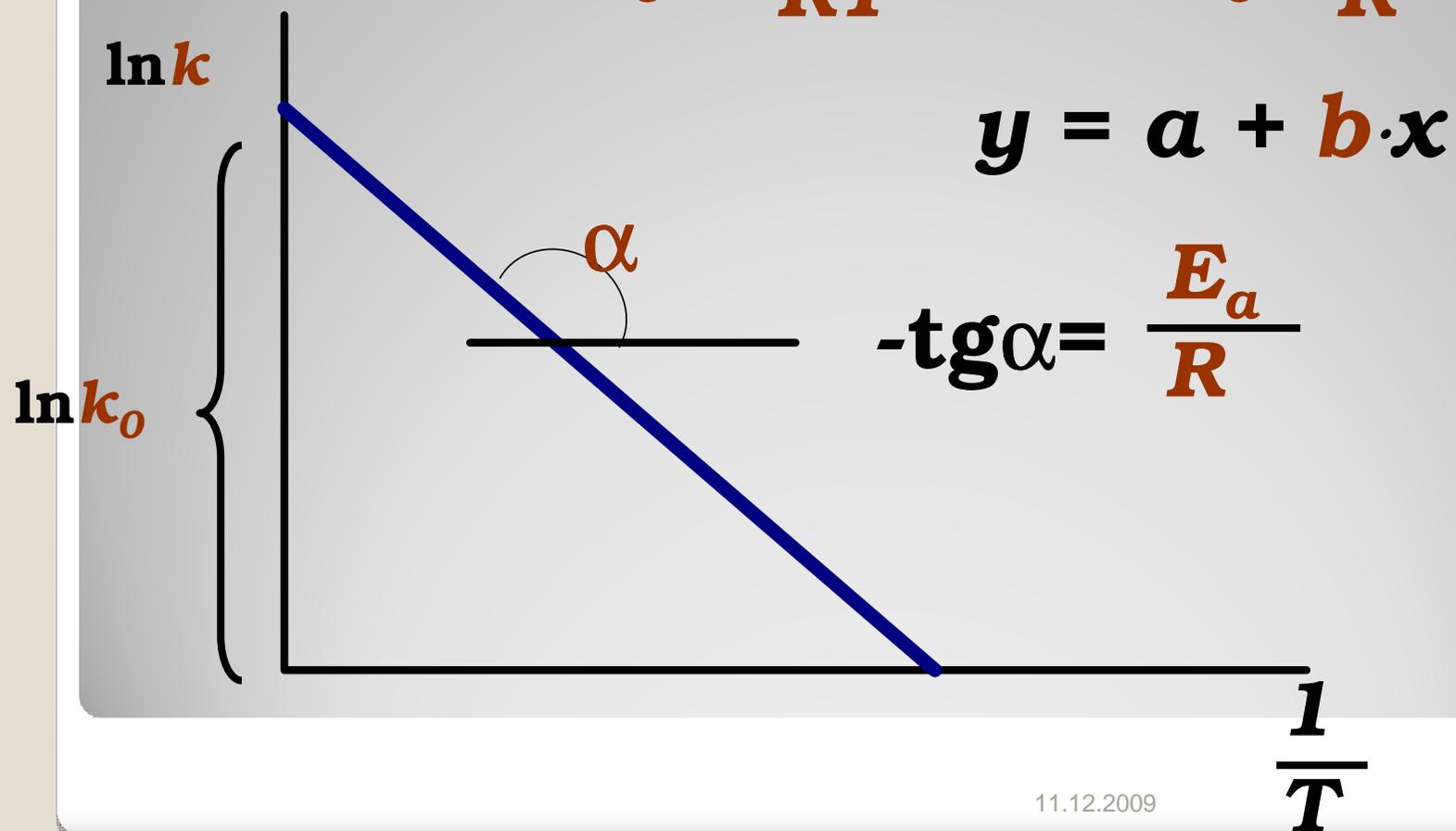
$R = 8,31$ Дж/(моль*К)

T – температура, К

E_a – энергия активации, Дж/моль

Логарифмическая форма уравнения Аррениуса

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



Для двух температур

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\cancel{A} \cdot e^{-E_a/RT_2}}{\cancel{A} \cdot e^{-E_a/RT_1}} = e^{E_a \left(\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2} \right)}$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

комплекса.

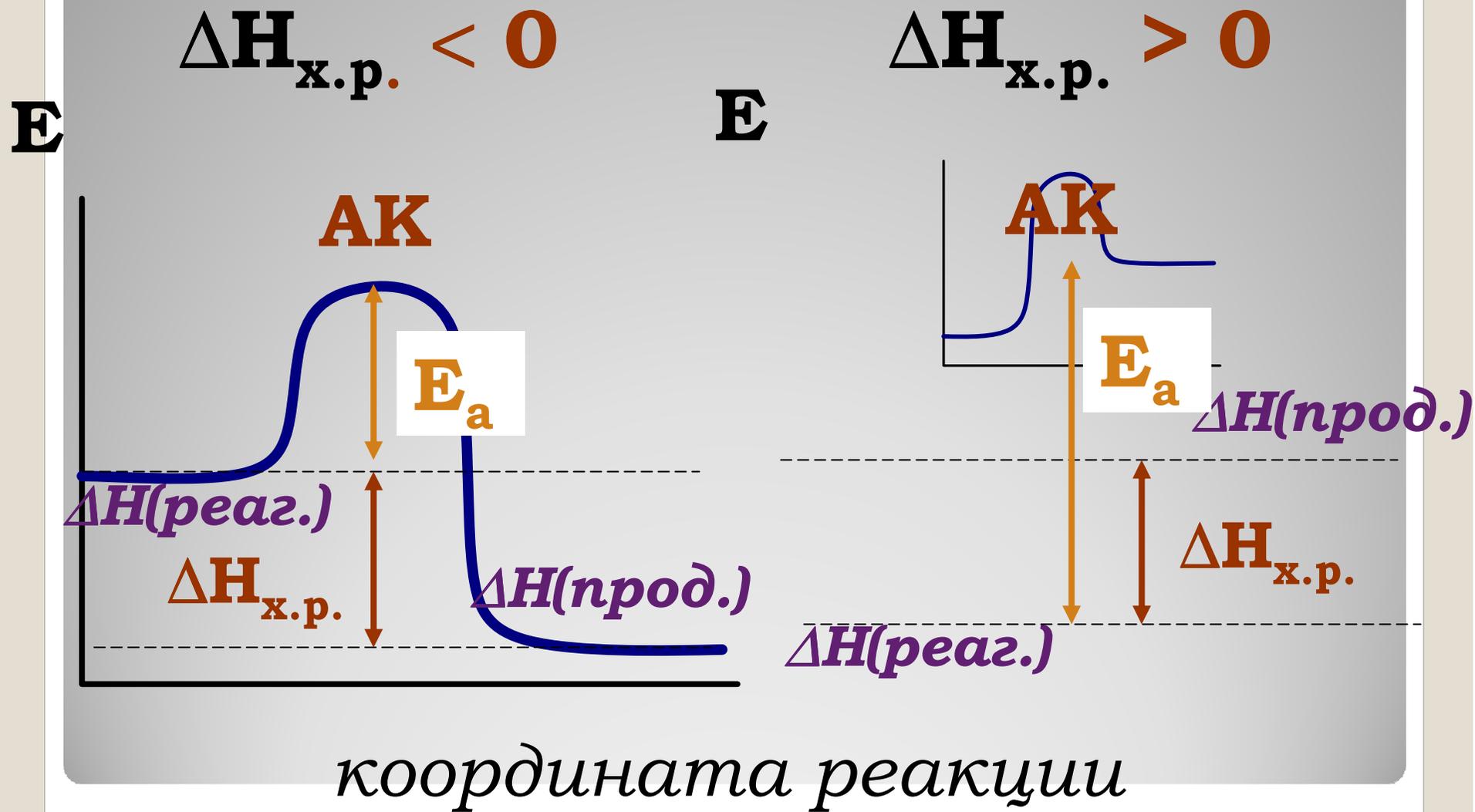
Связь кинетики и ТМД

Активированный комплекс (АК) –
промежуточное неустойчивое
соединение реагентов:

$$\Delta H_{\text{исх}} < \Delta H_{\text{АК}} > \Delta H_{\text{прод}}$$

$E_a = \Delta H_{\text{АК}}$ – энтальпия образования АК

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = E_a(\text{прям}) - E_a(\text{обр})$$

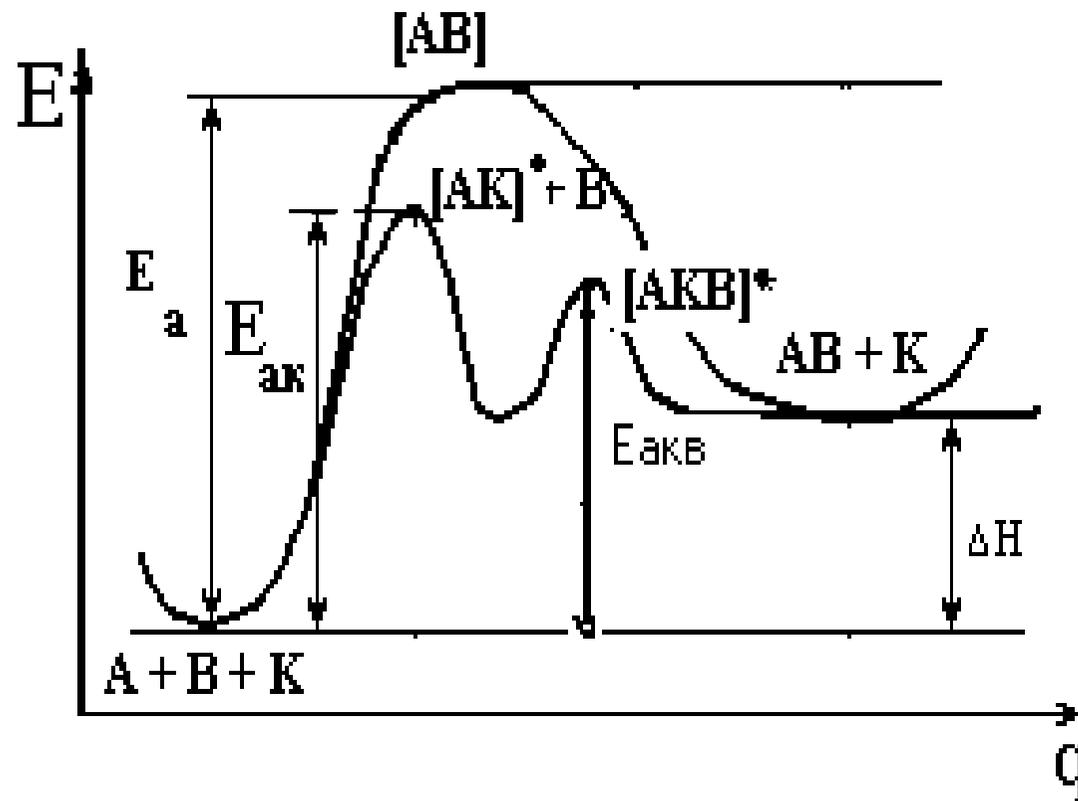


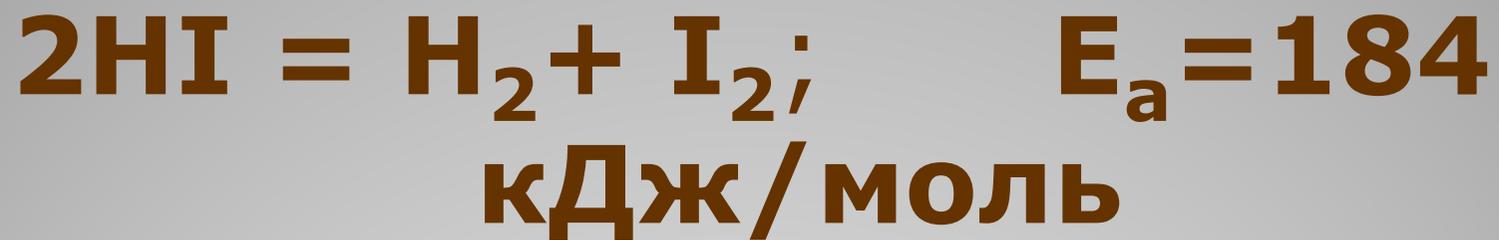
Каталлиз

- **Катализ** – это явление **ускорения** реакции под действием веществ не расходующихся в реакции
- **Каталитические реакции** – это реакции, в которых **изменяется** путь при неизменных реагентах и продуктах

- **Катализатор** – это вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным
- **E_a** промежуточных стадий с участием катализатора меньше, чем **E_a** р-ции без катализатора

Энергетический профиль реакции





$E_{\text{ак}} = 69$ кДж/моль в
присутствии кат-ра (Pt),
тогда при 500 К:

$$\frac{k'}{k} = \frac{k'_o}{k_o} \cdot e^{\frac{184000 - 69000}{8,31 \cdot 500}} = \frac{k'_o}{k_o} e^{\frac{115000}{4155}} = \frac{k'_o}{k_o} e^{27,7} \approx \frac{k'_o}{k_o} 10^{12}$$

Гомогенный катализ

(катализатор и реагент образуют одну фазу)

Пример: получение SO_3 окислением SO_2 в технологии получения H_2SO_4 Катализатор NO_2 ; все вещества – газы



Гетерогенный катализ

- Получение H_2SO_4 с помощью Pt кат-ра



- Эффективность гетерогенных кат-ров больше, чем гомогенных
- Скорость реакций в гомогенном катализе зависит от концентрации кат-ра, а для гетерогенного - от его удельной поверхности

Литература:

- **Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия, Томск, 2005, С. *112 - 121*.**
- **Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. ОНХ, М. 1981 (и далее), *С.212-227***
- **Семенов И.Н., Перфилова И.Л.. Химия, 2000, С. *180 - 194*.**