

# Лекция. Основы химической кинетики

**Механизм хим. реакции**

**Типы реакций**

**Скорость хим. реакции**

**Энергия активации**

**Уравнение Аррениуса**

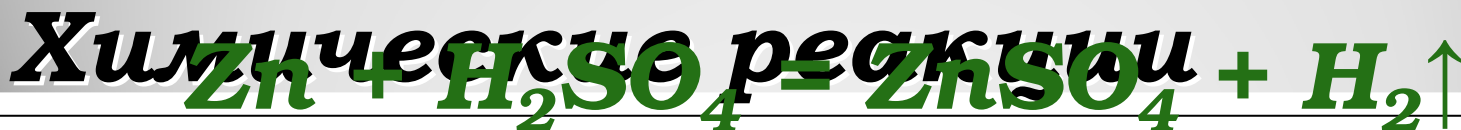
**Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций**



**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)

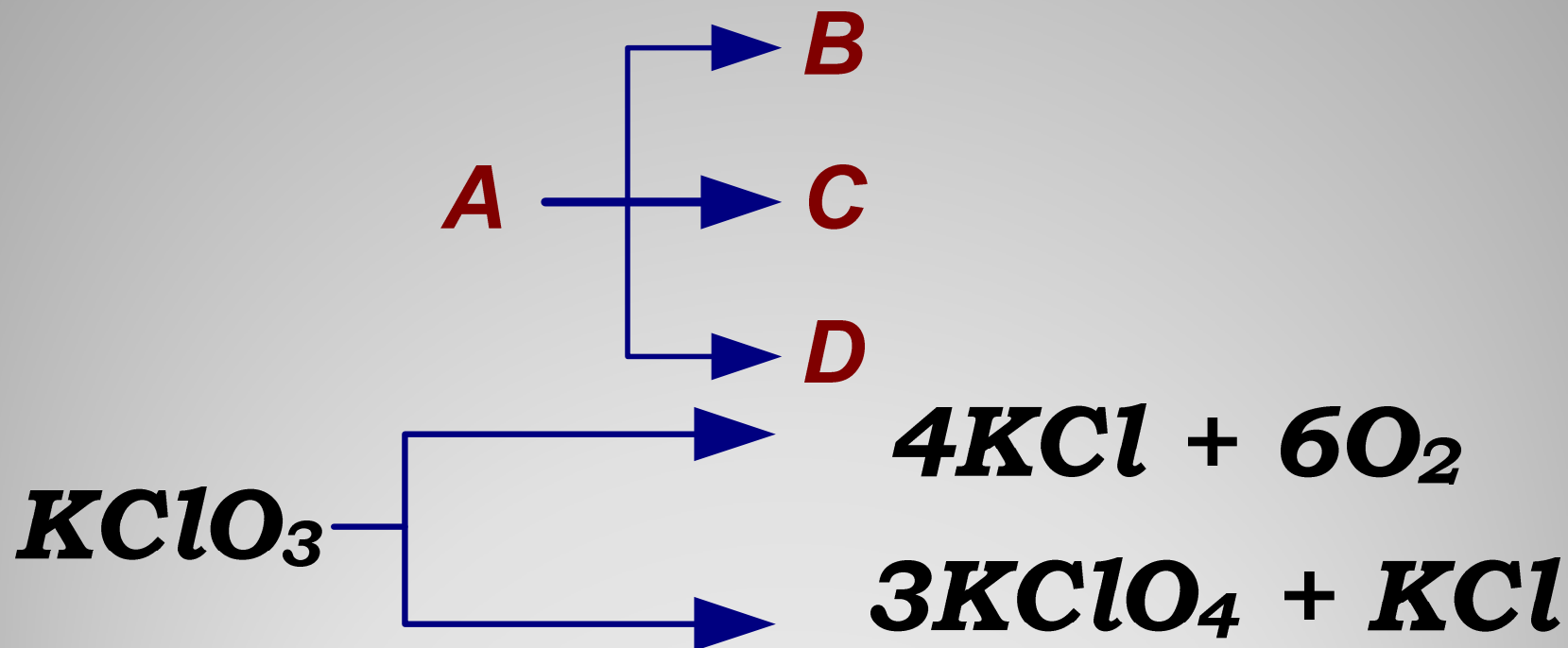
### 2.1. **Последовательные х.р.**



  
**промежуточные  
продукты**

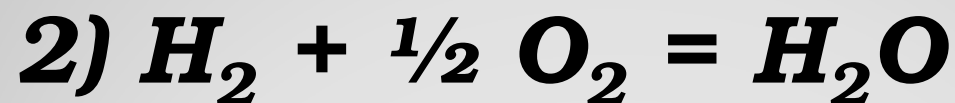
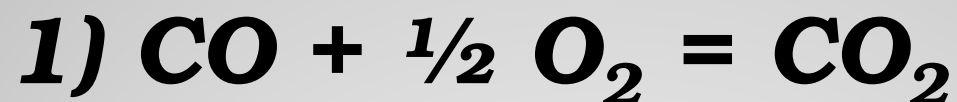
**Лимитирующая стадия – стадия, которая будучи изолированной, протекала бы медленнее других**

## 2.2. Параллельные х.р.



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

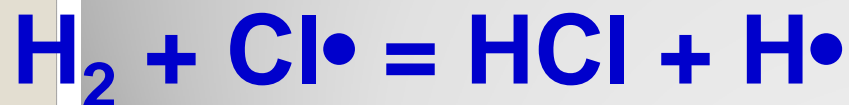
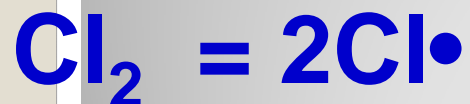
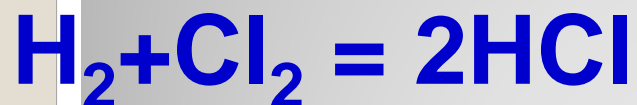
**2.3. Сопряженные х.р.**  
(протекание одной реакции **ускоряется** параллельно протекающей другой реакцией)



**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.)

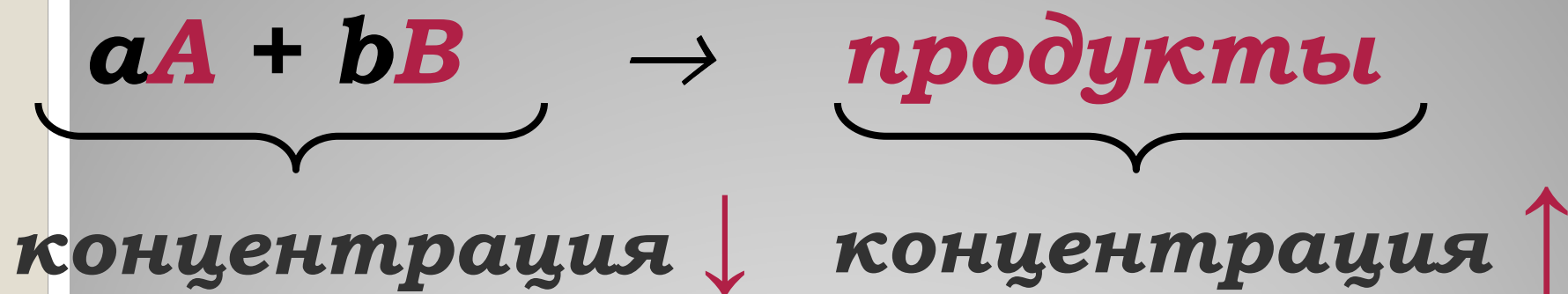
**Гомогенная:**

*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*





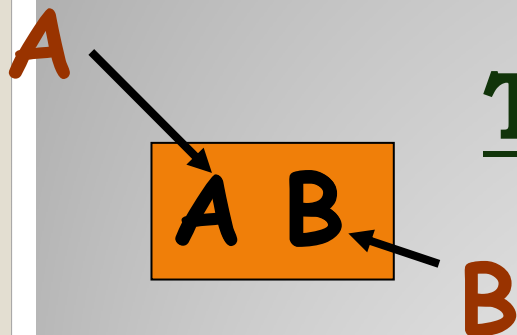
## **СХР зависит от :**

- ✓ **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  $B$**

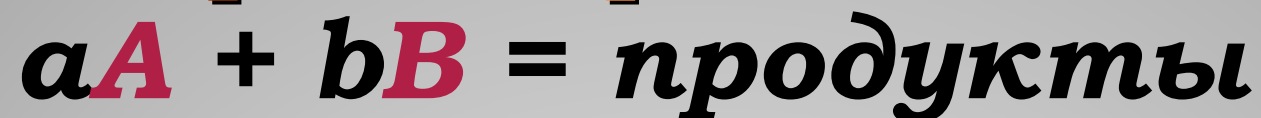
$$V = k \cdot C_A \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

**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**

$\alpha, \beta$  – 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:

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

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

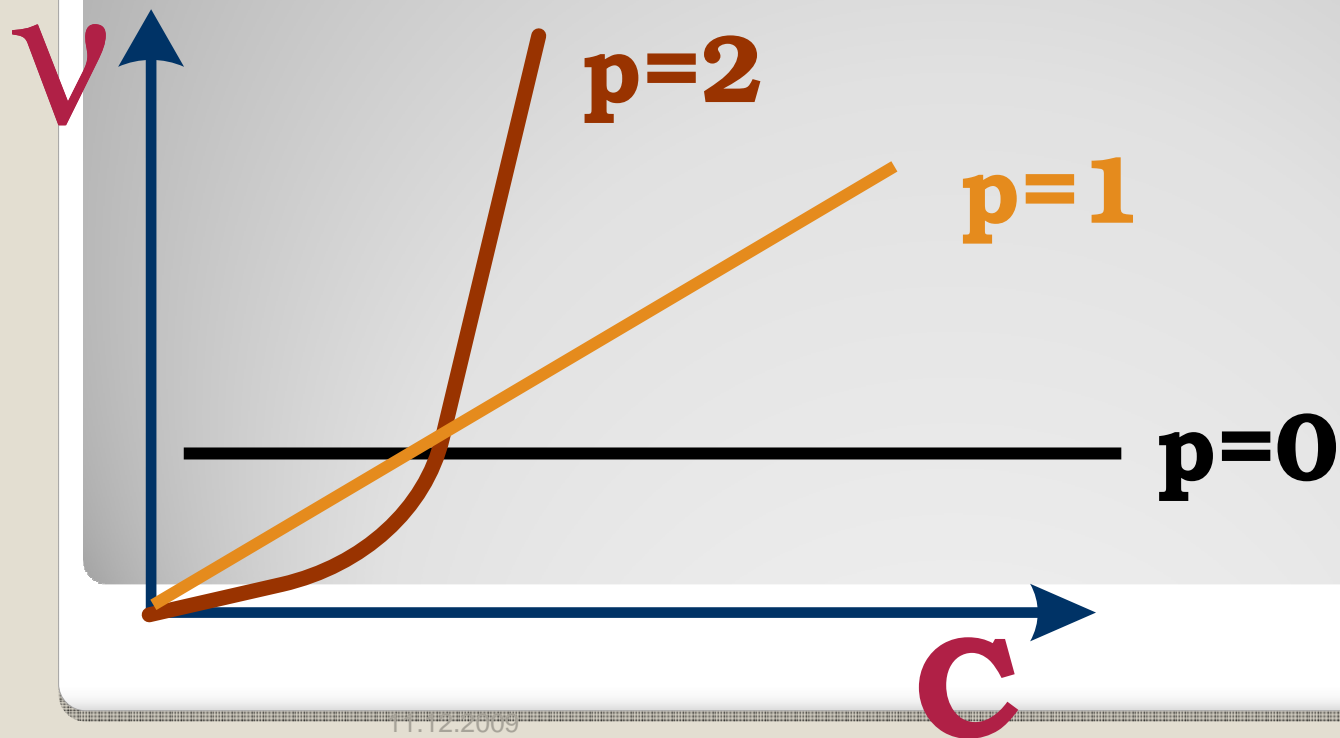
При этом  $r_x$  можно определить  
двумя способами:



# 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:

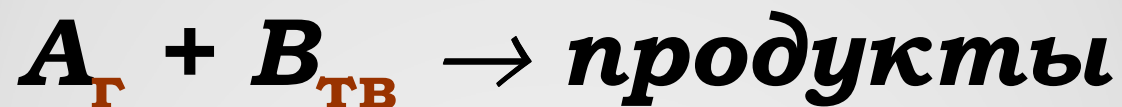
1. Для газов – парциальные давления



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

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

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

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

При увеличении  $T$  на  
каждые  $10^\circ$  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**



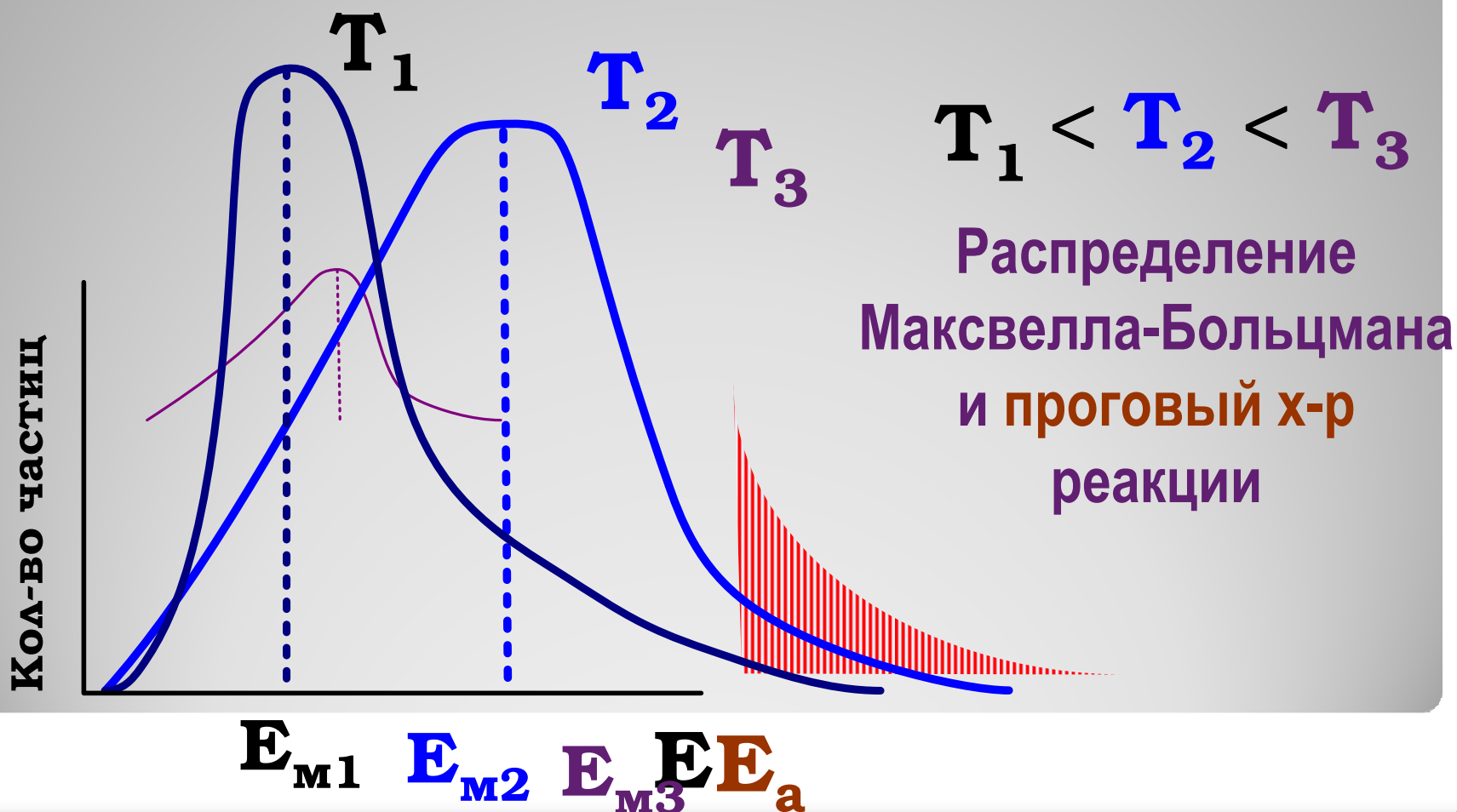
# Теория активных столкновений

**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

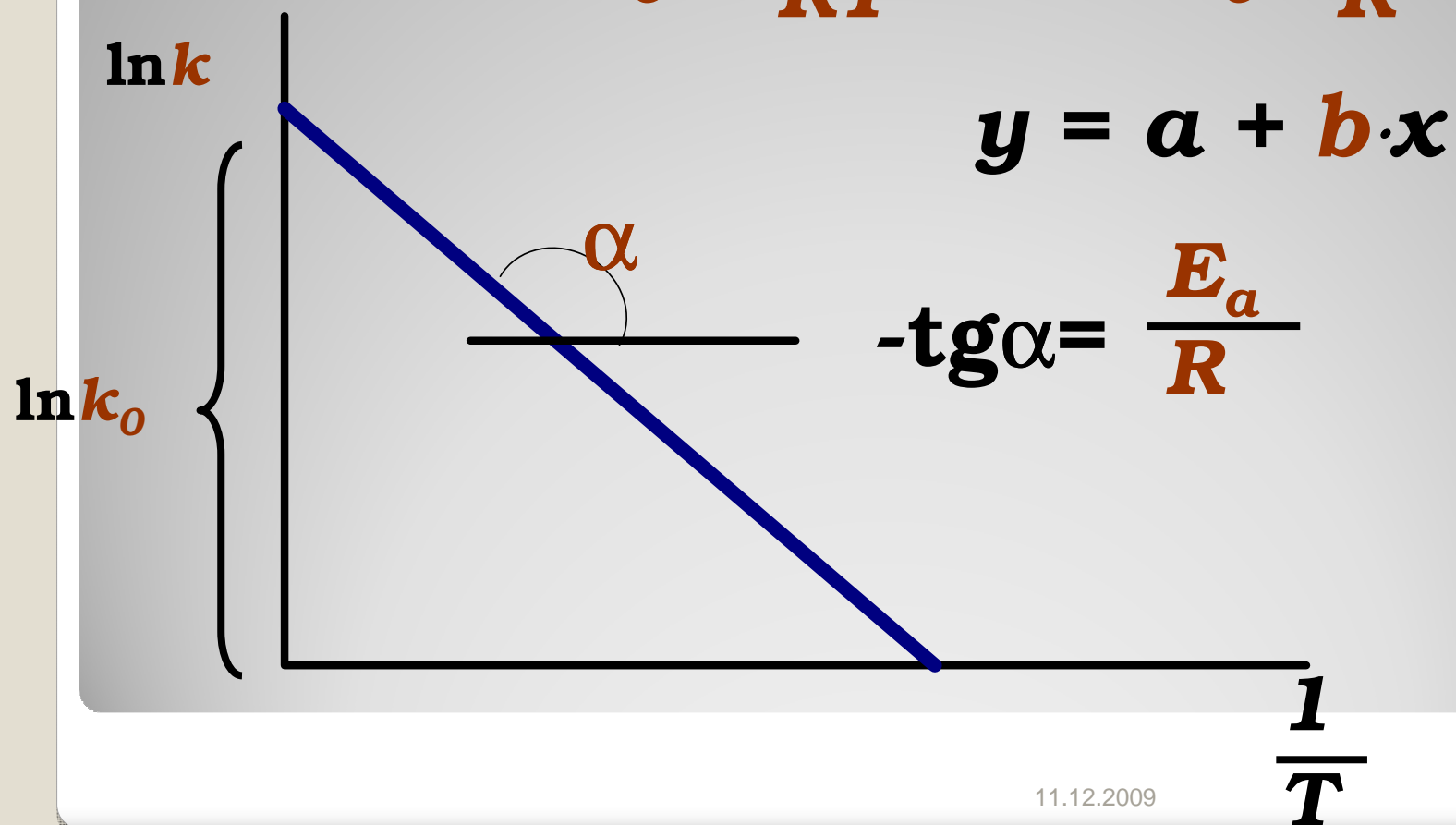
**$R = 8,31$**  Дж/(моль\*К)

**$T$**  – 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.

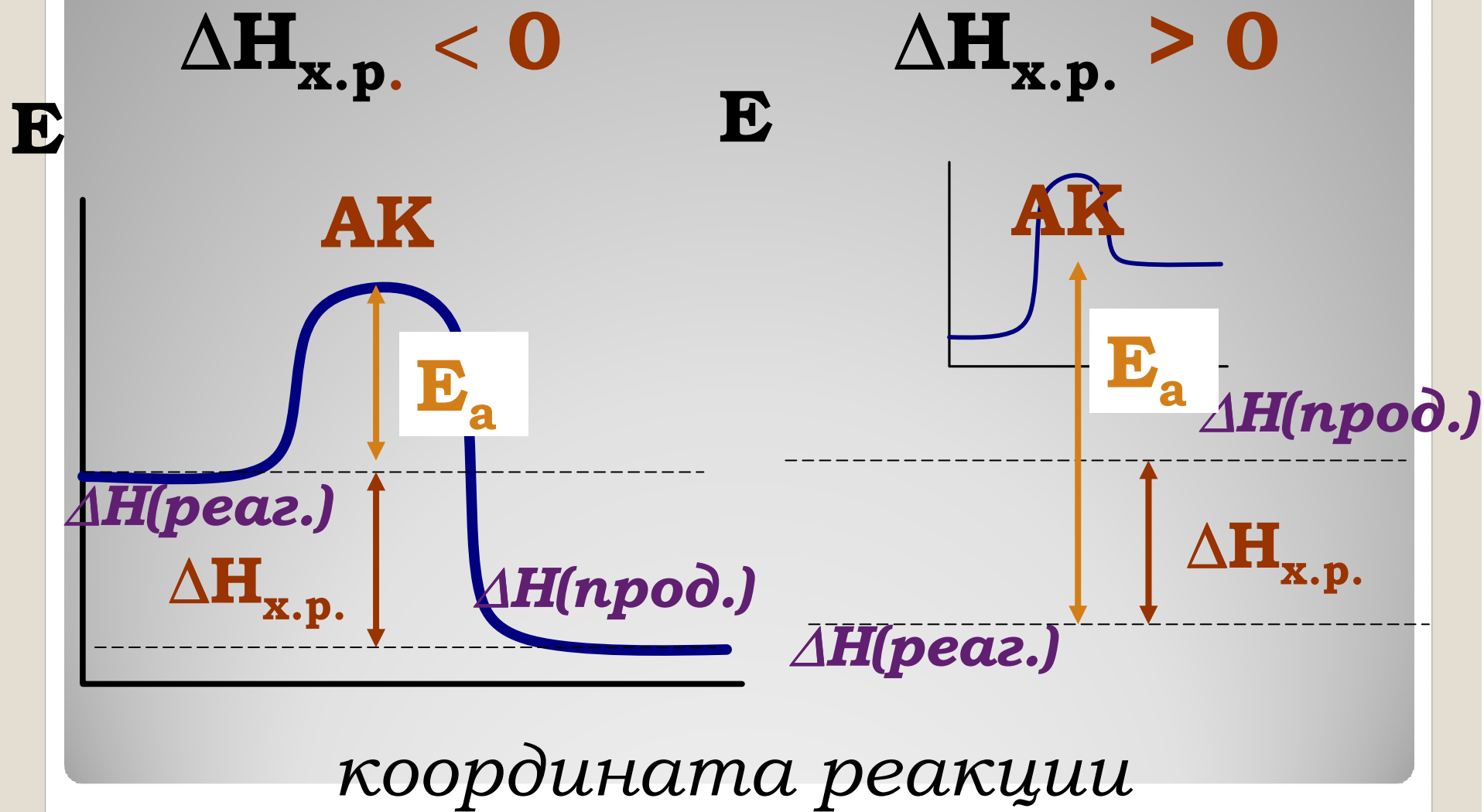
## Связь кинетики и ТМД

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



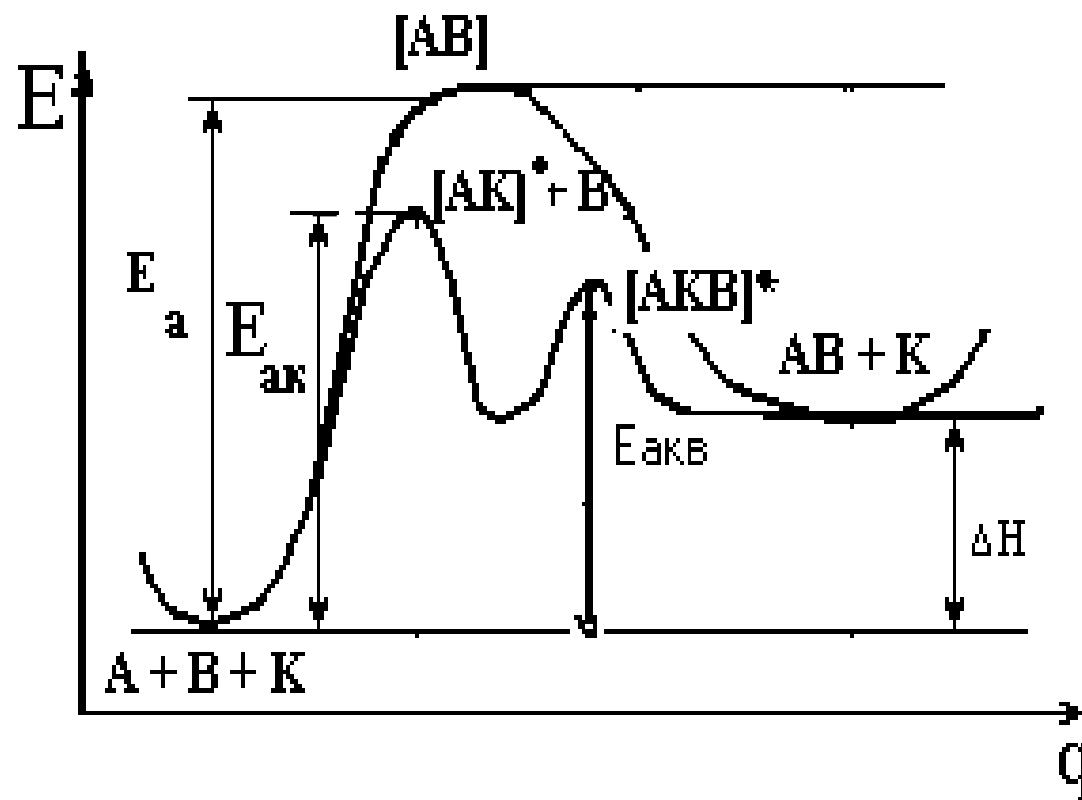
- **Катализ** – это явление **ускорения** реакции под действием веществ не расходующихся в реакции
- **Каталитические реакции** – это реакции, в которых **изменяется** путь при неизменных реагентах и продуктах

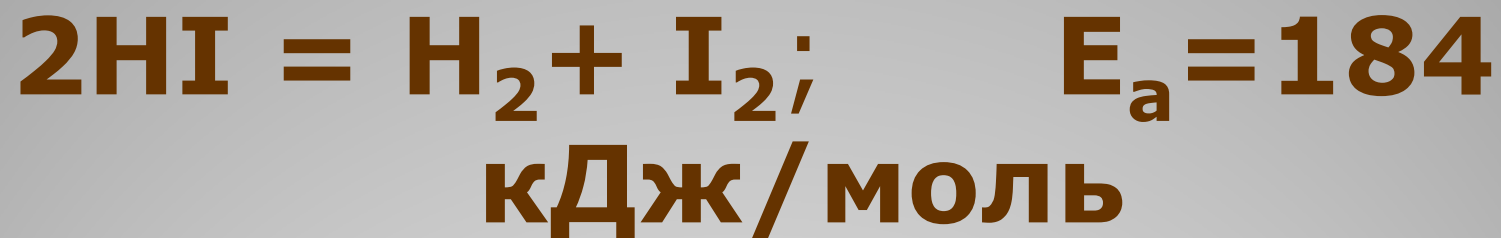
- **Катализатор** – это вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным
- **$E_a$**  промежуточных стадий с участием катализатора меньше, чем  **$E_a$**  р-ции без катализатора

# Энергетический профиль реакции

$A + B = AB$  (без катализатора)

$A + B + K \rightarrow [AK] + B \rightarrow [AKB] \rightarrow AB + K$  (с кат.)





$E_{\text{ак}} = 69$  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  $\text{SO}_3$  окислением  $\text{SO}_2$  в технологии получения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Катализатор  $\text{NO}_2$  ; все вещества – газы



# Гетерогенный катализ

- Получение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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*.**