

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Основные понятия и определения

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

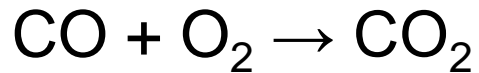
Основные понятия и определения

Химические реакции

```
graph TD; A[Химические реакции] --> B[гомогенные]; A --> C[гетерогенные]; A --> D[топохимические];
```

гомогенные

протекают в
одной фазе



гетерогенные

протекают на
границе
раздела фаз



топохимические

разложение
твердых
веществ



Основные понятия и определения

Химические реакции



```
graph TD; A[Химические реакции] --> B[Простые (элементарные)]; A --> C[Сложные];
```

Простые
(элементарные)

протекают в одну
стадию

Сложные

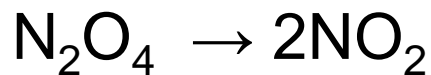
протекают в
несколько
стадий

Основные понятия и определения

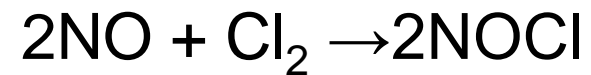
Молекулярность - это число молекул, одновременным взаимодействием между которыми осущ-ся хим. превращение.

Простые реакции

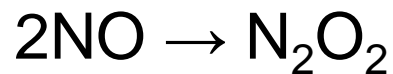
мономолекулярные



тримолекулярные



бимолекулярные



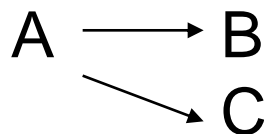
Основные понятия и определения

Сложные реакции

Последовательные



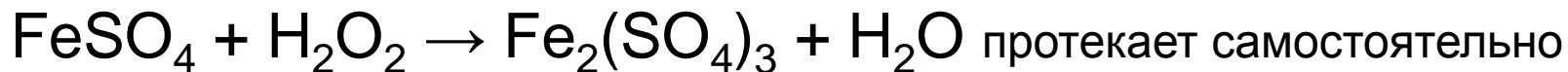
Параллельные



Сопряженные

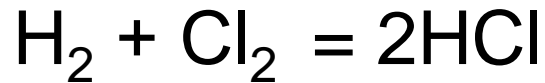


Одна р-ция протекает совместно с другой. 1 р-ция индуцируется 2.

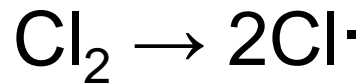


Основные понятия и определения

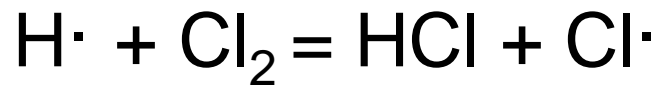
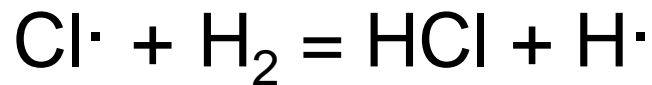
Цепные реакции (Н.Н. Семенов)



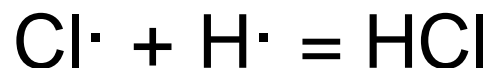
1 стадия: зарождение цепи (обр. радикалы)



2 стадия: развитие цепи



3 стадия: обрыв цепи



Основные понятия и определения

Элементарный акт хим. реакции – единичное взаимодействие молекул, приводящее к образованию новых молекул.

Механизм реакции – совокупность стадий хим. реакций.

Лимитирующая стадия – самая медленная стадия сложной реакции, которая определяет скорость всей реакции.

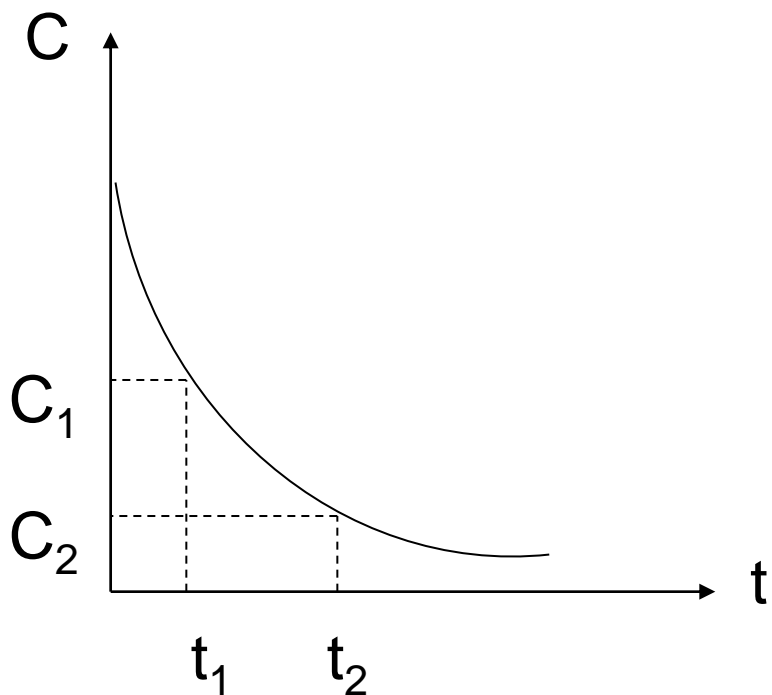
Основные понятия и определения

СХР – число элементарных актов вз-ия, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомоген. реакций), на единице поверхности (для гетерог. реакций).

СХР – изменение концентраций реагентов в единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Скорость химической реакции



$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

Средняя скорость

$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Истинная скорость

Факторы, влияющие на СХР

СХР зависит от:

- 1) природы реагентов
- 2) концентрации реагентов
- 3) температуры
- 4) агрегатного состояния реагентов
- 5) величины удельной поверхности (для гетерог. реакций)
- 6) присутствия катализатора
- 7) ...

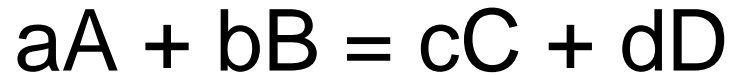
Зависимость СХР от концентраций реагентов

1867 г. Гульдберг и Вааге

ЗДМ

СХР прямо пропорциональна произведению конц. реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (для простых реакций)

Зависимость СХР от концентраций



Применим к реакции ЗДМ и запишем кинетическое уравнение:

1. Механизм простой (простая реакция):

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

2. Механизм сложный (сложная реакция):

$$v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$$

a, b, α, β - **частные порядки** по веществам

Общий порядок реакции: $n = a + b$ или $\alpha + \beta$

k - **константа скорости** хим. реакции

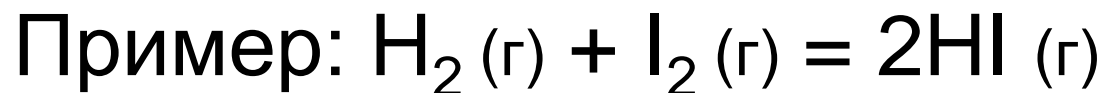
Зависимость СХР от концентраций

$$0 \leq n \leq 3$$

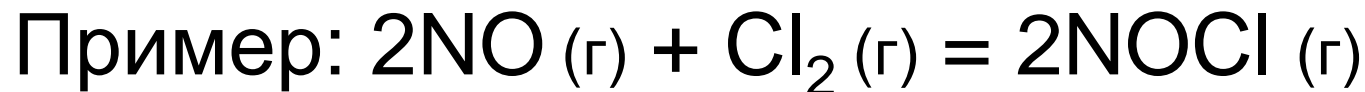
$$n = 1 \quad v = k \cdot C$$



$$n = 2 \quad v = k \cdot C^2 = k \cdot C_A \cdot C_B$$

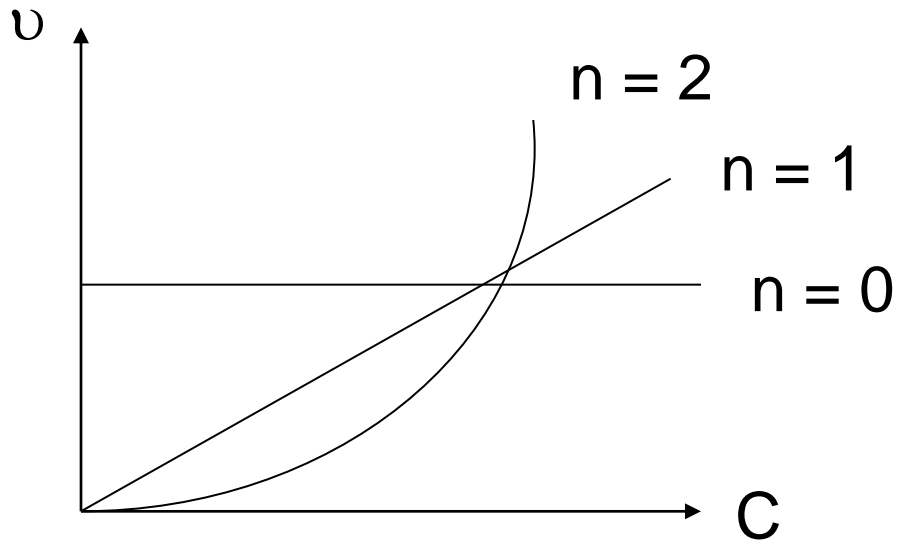


$$n = 3 \quad v = k \cdot C^3 = k \cdot C_A^2 \cdot C_B = k \cdot C_A \cdot C_B^2$$



Кинетические зависимости

$$n = 0 \quad v = k \cdot C^0 \quad v = k$$



$$n = 1 \quad v = k \cdot C^1$$

$$n = 2 \quad v = k \cdot C^2$$

Константа скорости хим. реакции

$$v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$$

Если $C_a = C_b = 1$ или $C_a \cdot C_b = 1$, то

$$k = v$$

Физический смысл k

k – численно равна v при $C_a = C_b = 1$.

k не зависит от концентраций реагентов.

Единицы измерения k

$$v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$$

1) Если $n = 0$, то $v = k$

т.к. $[v] = \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$, то

k р-ции нулевого порядка имеет раз-сть

$$[k] = \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$$

2) Если $n = 1$, то $v = k \cdot c$

$$[k] = \text{с}^{-1}$$

3) Если $n = 2$, то $v = k \cdot c^2$

$$[k] =$$

Зависимость СХР от температуры

1884 г. Вант-Гофф

Эмпирическое правило:

При увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость **большинства** реакций возрастает в **2 – 4 раза**.

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

γ - температурный коэффициент (или коэффициент Вант-Гоффа), принимает значения от 2 до 4

Теория активных соударений

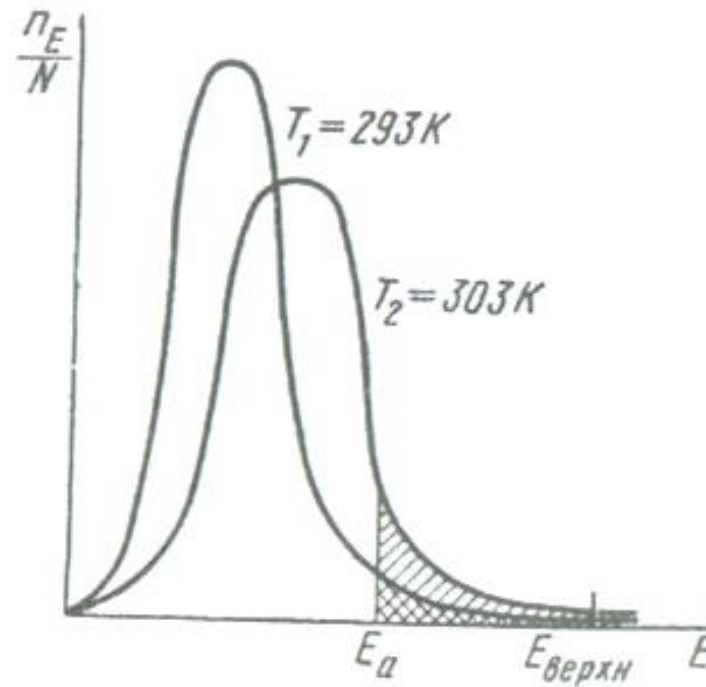
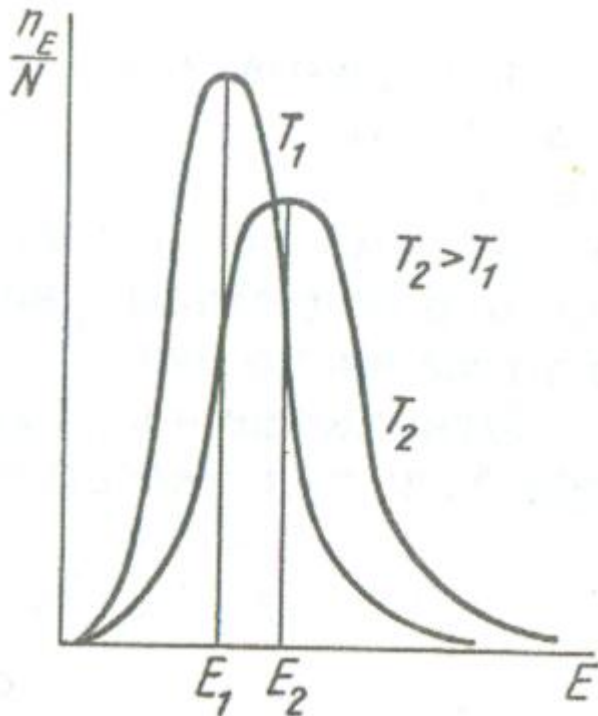
1889 г. С. Аррениус

Для протекания реакции необходимо:

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

Распределение Максвелла-Больцмана

Кривая распределения молекул по E :



n_E/N – доля молекул, обладающих определенной E

Энергия активации

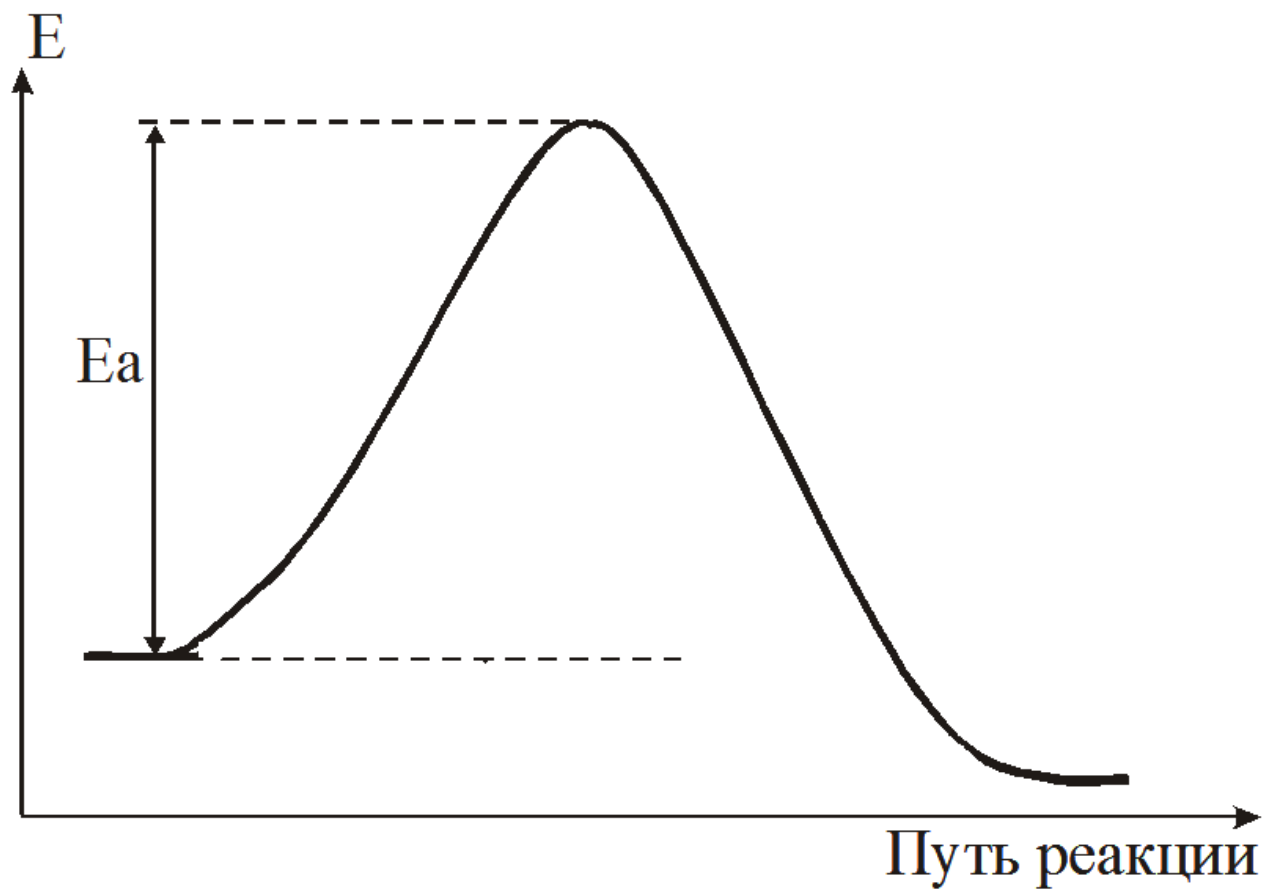
E_a – это избыточная E , которой должны обладать молекулы, чтобы между ними произошло взаимодействие.

Молекулы, обладающие такой E , называются **активными**.

Отношение числа активных молекул (n_a) к общему числу молекул (N), т.е. доля активных молекул равна:

$$n_a/N = e^{-E_a/RT}$$

Энергия активации



Энергия активации

Чем > число активных молекул, тем > СХР (или k).

Уравнение Аррениуса:

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

k_0 характеризует частоту соударений молекул, ориентированных благоприятным образом.

$$e^{-E_a/RT}$$

- характеризует долю активных молекул