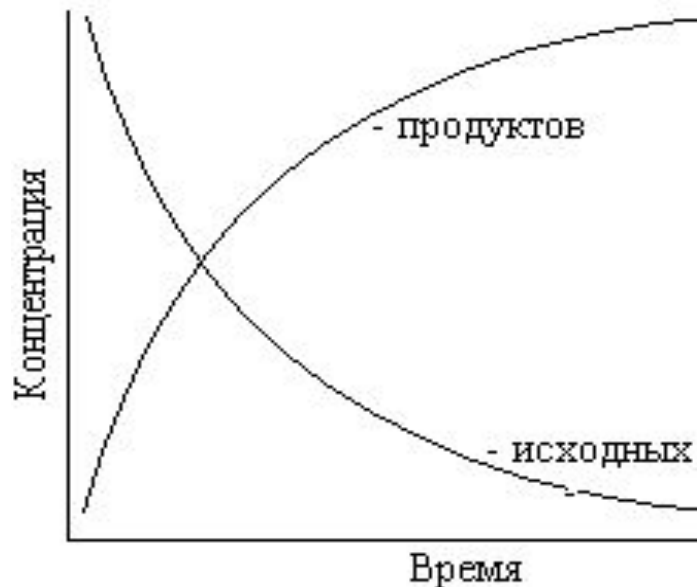


# Химическая кинетика

Скорость химической реакции равна изменению количества реагирующего вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.

Гомогенная реакция – это реакция, протекающая в одной среде (в одной фазе). Реакционное пространство – объём системы.

Гетерогенная реакция – протекает на границе раздела фаз (твёрдой и жидкой, твёрдой и газообразной и т.д.).



$$V = \pm \Delta C / \Delta t \text{ – средняя скорость}$$

Знак минус означает, что концентрация исходных веществ уменьшается, а знак плюс, что концентрация продуктов реакции увеличивается.

$V = \pm dc/dt$  - мгновенная (истинная) скорость

Мгновенная (истинная) скорость реакции - скорость реакции в данный момент времени.

**Молекулярность реакции** - число молекул (атомов или ионов) реагента одновременно участвующих в одном элементарном акте реакции.

Для молекулярной реакции скорость реакции прямо пропорциональна молярной концентрации вещества.

Для реакции разложения  $N_2O_5$  скорость равна:  
 $V = k \cdot C_{N_2O_5}$ .

Для необратимой реакции  $bB + dD = lL + mM$

$$V = k \cdot C_B^{nb} \cdot C_D^{nd}$$

$k$  – константа скорости,

$nb$  и  $nd$  – коэффициенты, называемые порядком реакции по веществам  $B$  и  $D$ .

Это уравнение – кинетическое уравнение химической реакции.

Сумма порядков реакции по реагентам называется общим порядком реакции  $n = nb + nd$ .

Физический смысл константы скорости реакции: она численно равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ.

Константа скорости не зависит от концентрации реагентов, но зависит от их природы и температуры.

Если реакция  $bB + dD = lL + mM$  протекает в одну стадию, то  $nb = b$  и  $nd = d$ .

Тогда кинетическое уравнение имеет вид

$$V = k \cdot C_B^b \cdot C_D^d.$$

Это уравнение является математическим выражением закона действующих масс.

### Закон действующих масс:

*Скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов, возведенных в степени, равные коэффициентам в уравнении лимитирующей стадии, сумма которых равна порядку реакции.*

## Реакции первого порядка

Кинетическое уравнение имеет вид:  $V = k \cdot C$ .

Приравняв  $V = -dc/dt$  к  $V = k \cdot C$ , получаем  $dc/c = -k \cdot dt$ .

Отсюда  $k = \ln(c_0/c)/t$ , т.к.  $\ln(c_0/c)$  безразмерен, то единицы измерения  $k$  [ $c^{-1}$ ].

Период полупревращения  $t_{1/2}$  не зависит от концентрации и является эквивалентом константы скорости.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k.$$

# Реакции второго порядка

Кинетическое уравнение  $V=k \cdot C_B \cdot C_D$ .

Если  $C_B=C_D$  или реагируют одинаковые частицы, то  $V=k c^2$ .

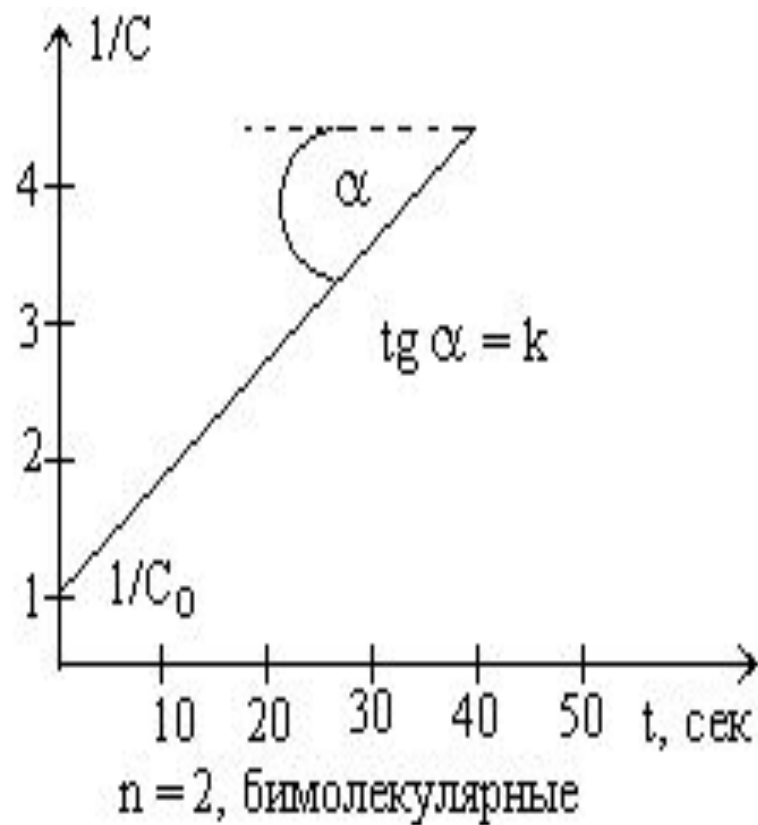
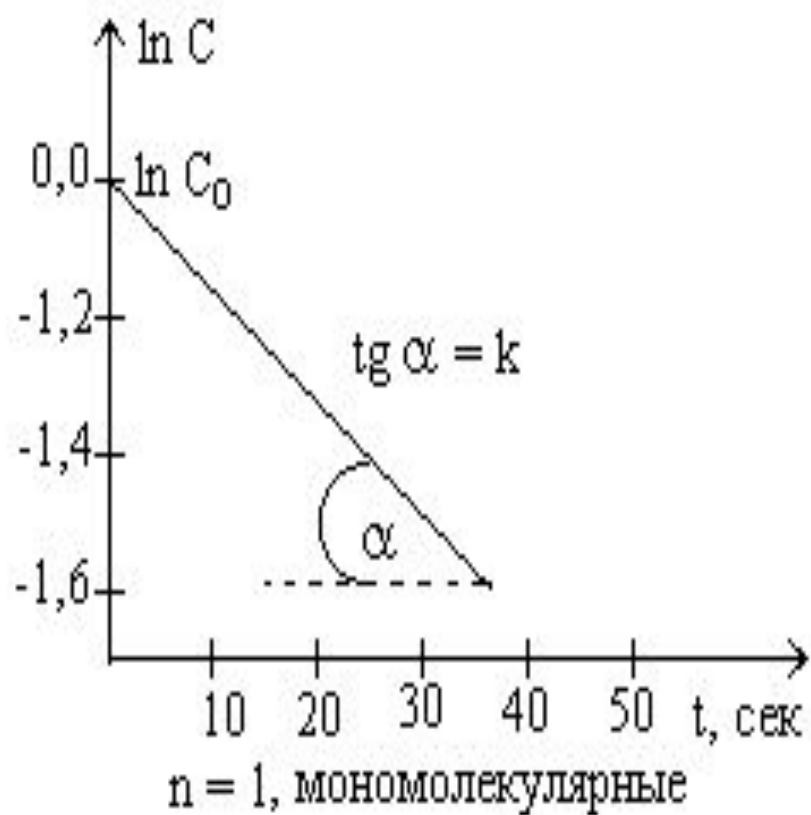
$$dc/c^2 = -k \cdot dt$$

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

Единицы измерения константы скорости  
[моль\*л<sup>-1</sup>\*с<sup>-1</sup>].

Период полупревращения зависит от  
концентрации.  $t_{1/2} = 1/kc_0$ .

# Зависимость скорости реакции от времени





# Гетерогенные реакции

Скорость реакции зависит от площади реакционной поверхности (S):  $V = k \cdot C \cdot S$ .

Концентрация твердого вещества не входит в кинетическое уравнение. Её принимают постоянной и равной 1.



Удельная скорость реакции — скорость, отнесенная к единице реакционной поверхности:  $V_s = V/S = kC$  (моль/сек\*м<sup>2</sup>).

*Скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагентов в зону химической реакции.*

Скорость диффузии в этом слое  $V_d$  в наиболее простом виде описывается уравнением:

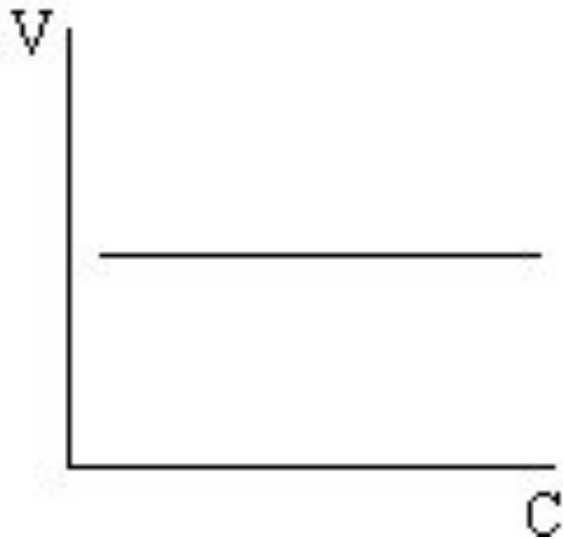
$$V_d = D(C_v - C_s)S/\delta$$

$D$  – коэффициент диффузии,  $m^2/сек$ ,

$D$  – зависит от вязкости реакционной среды, т.е. от природы растворителя и реагентов, а также от температуры.

$\delta$  - толщина диффузионного слоя.

$\delta$  уменьшается при перемешивании, соответственно, перемешивание увеличивает скорость подвода реагентов.



$V_d \gg V$  - реагенты без проблем  
подаются в реакционное  
пространство -  
**кинетический контроль**  
**реакции.**

$V_d = V$  - **смешанный контроль.**

$V_d \ll V$  - **диффузионный контроль реакции.**  
Наблюдается нулевой порядок реакции. В  
координатах V-C скорость не зависит от  
концентрации, а зависит от скорости диффузии,  
величины поверхности и температуры.

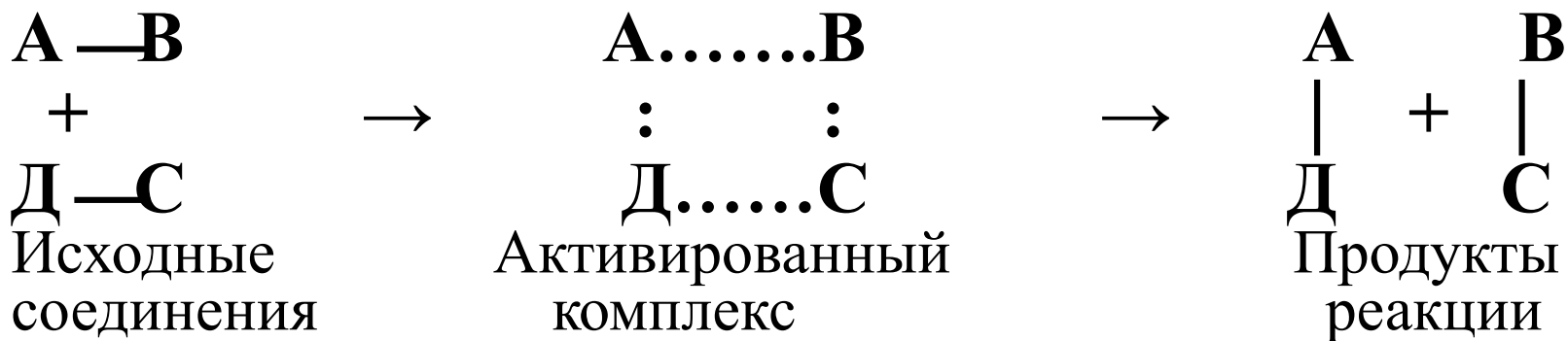
# Зависимость константы скорости реакции от температуры

## Правило Вант-Гоффа:

$$V_2 = V_1 \gamma^{\Delta T/10}$$

*скорость реакции ускоряется в 2-4 раза при повышении температуры на 10<sup>0</sup>С (γ = 2-4).*

$\gamma_{\text{эндотерм.}} > \gamma_{\text{экзотерм.}}$

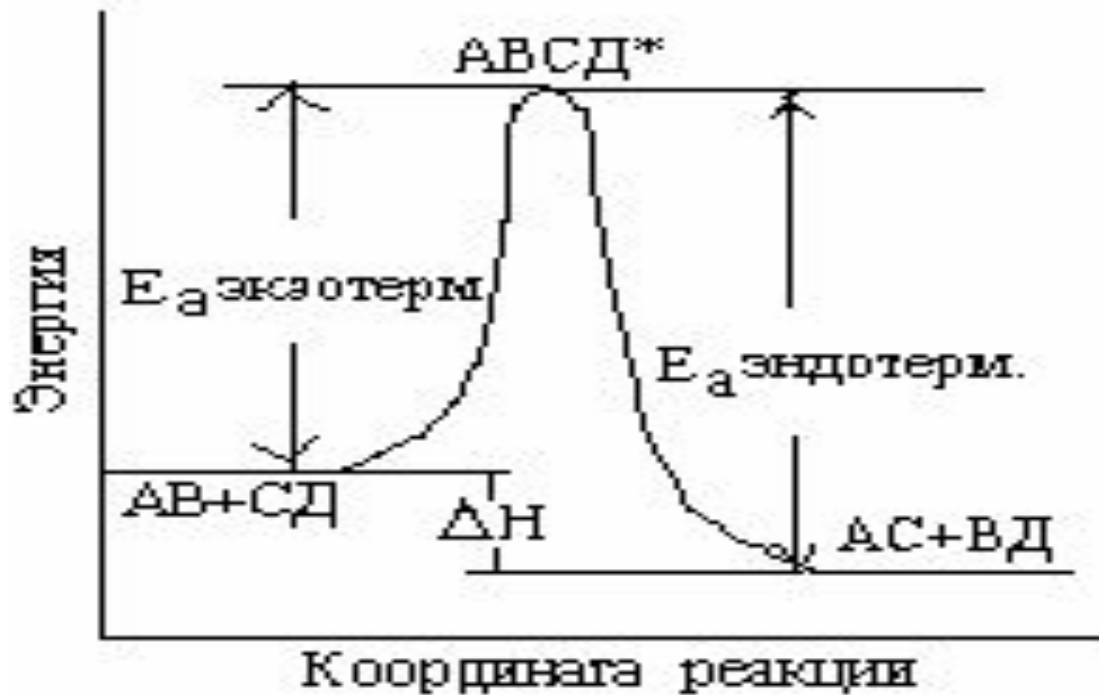


Активированным комплексом подразумевается

*промежуточное соединение молекул, атомов, ионов реагентов, находящихся в возбужденном состоянии и, поэтому являющийся неустойчивым.*

# Энергия активации

Энергия активации  $E_a$  - энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса.



# Кривая Максвелла



## Уравнение Аррениуса :

экспоненциальная

и

логарифмическая

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

$$\ln k = - E_a/RT + \ln A$$

При двух температурах:

$$\ln k_1 = - E_a/RT_1 + \ln A \quad \ln k_2 = - E_a/RT_2 + \ln A$$

$$\ln (k_2/k_1) = E_a/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\gamma = k_2/k_1 \quad \text{при } \Delta T = 10 \text{ K}$$

Для  $\gamma = 2-4$  при  $>300 \text{ K}$   $E_a = 57-114 \text{ кДж/моль}$ .

Это соответствует значениям для большинства реакций.

При температурах  $500 \text{ K}$  таким значениям  $\gamma$  соответствуют  $E_a = 236-472 \text{ кДж/моль}$ , при таких энергиях активации реакции не протекают.

Уравнение Вант-Гоффа – приближительное, справедливо при температурах близких к комнатным,

Уравнение Аррениуса справедливо во всем диапазоне температур.

## Физический смысл предэкспоненциального

множителя: Величина  $A$  соответствует такой (максимальной) скорости реакции, когда  $E_a$  равна нулю, то есть в каждом столкновении энергия сталкивающихся молекул достаточна, чтобы прошла реакция.

$$A = P \cdot Z$$

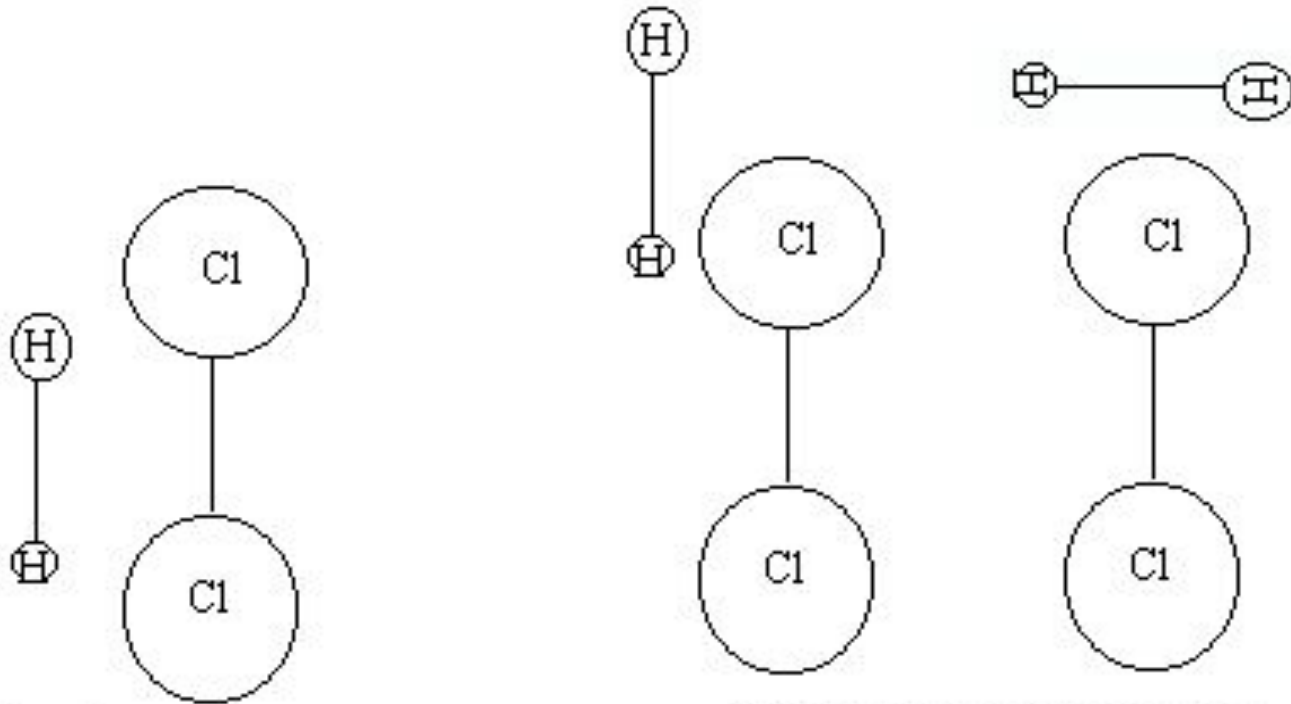
$Z$  – число столкновений частиц,

$P$  – стерический фактор реакции, связанный с энтропией активации.



$$P = e^{\Delta S/R}$$

$P = (\text{н "удобных" столкновений}) / (\text{н общее число столкновений})$

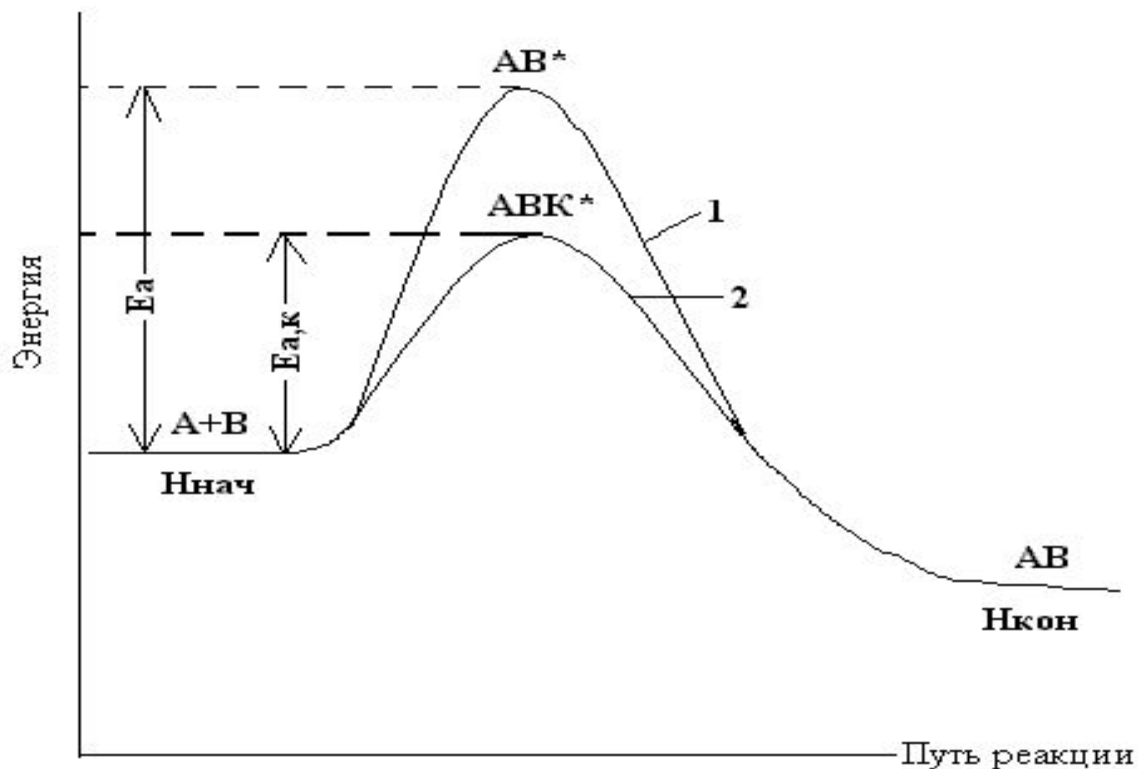


"Удобное" столкновение

"Неудобные" столкновения

# Катализ.

Катализаторы - вещества, которые ускоряют химическую реакцию, но сами не испытывают химических превращений.



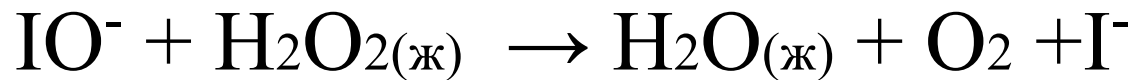
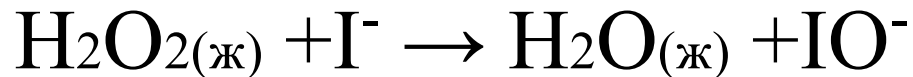
Энергетическая диаграмма некаталитической (1) и каталитической (2) реакции  $A + B = AB$

# Виды катализа

**Гомогенный** – катализатор находится в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты.

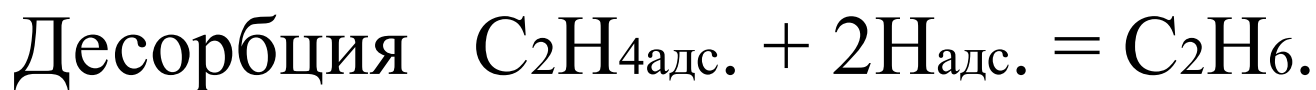
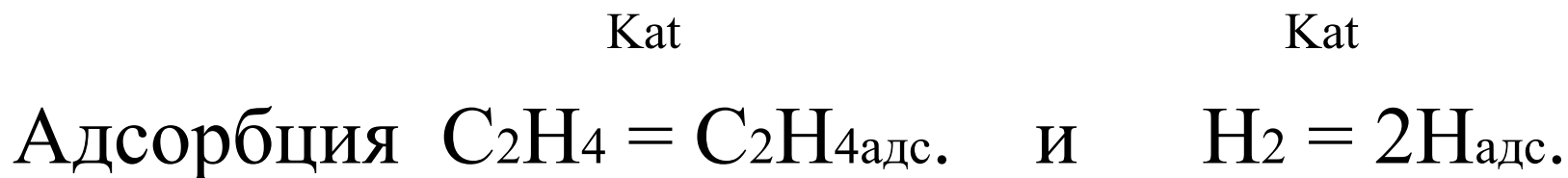
Механизм катализа: катализатор образует с реагентами промежуточное соединение, разложение которого является лимитирующей стадией.

Разложение перекиси водорода, катализируемая солями йода:



**Гетерогенный** – катализатор и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела.

Механизм:



Высокая эффективность, селективность,  
технологичен: можно легко менять,  
регенерировать катализаторы .

## *Ферментативный катализ.*

Наиболее эффективный вид катализа. Ферменты подходят к перерабатываемым молекулам, как ключ к замку — точно по форме вырезов.

Ферментативный катализ протекает без нагревания при температурах  $36-37^{\circ}\text{C}$ , быстро и селективно.

Энергии активации ферментативных реакций близки к нулю.

Катализ резко ускоряет реакции.

Реакция разложения  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  имеет следующие скорости:

Некатализируемая:  $E_a = 168$  кДж/моль  $V_{\text{относит.}} = 1$

Катализатор – золото  $E_a = 105$  кДж/моль  $V_{\text{относит.}} = 3 \cdot 10^5$

Катализатор - платина  $E_a = 59$  кДж/моль  $V_{\text{относит.}} = 1 \cdot 10^{11}$

**Промоторы катализа** - вещества, которые сами не являются катализаторами, но добавление к их в реакционную катализируемую систему резко повышает скорость реакций.

Скорость окисления  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  на оксиде ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  возрастает в сотни раз при добавлении к катализатору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , которые сами катализаторами не являются.

Существуют каталитические яды. Так, соединения мышьяка, сурьмы, серы отравляют катализаторы гидрирования (Pt, Pd).

# Классификация химических реакций

Простые - протекают в одну стадию и называются одностадийными.

Порядок реакции совпадает с молекулярностью, а кинетическое уравнение с законом действующих масс.

Сложные – идут либо последовательно (многостадийные), либо параллельно, либо последовательно параллельно.

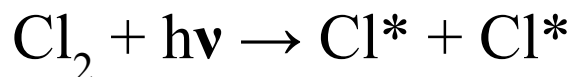
Состоят из ряда простых элементарных стадий, которые протекают по одно-, двух-, или трех молекулярному механизму. Поэтому реакции могут иметь разную молекулярность.

# Цепные реакции

Их скорость зависит от формы, материала и объёма сосуда, при определенных условиях реакция ускоряется лавинообразно

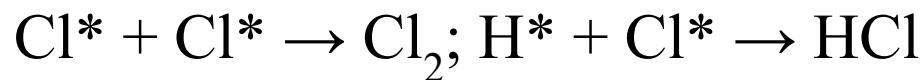
## Механизм реакции

**Зарождение цепи (инициирование)** - образование свободных радикалов. Инициирование бывает фотохимическим, термическим или химическим, с помощью химических веществ – инициаторов.



**Развитие цепи**  $\text{H}_2 + \text{Cl}^* \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^*$ ;  $\text{H}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^*$

**Обрыв цепи (рекомбинацией радикалов)** - взаимодействие радикалов со стенками сосудов или инертными молекулами с образованием нейтральных молекул.





# Фотохимические реакции

Протекают под действием квантов света.

## Первый закон фотохимии:

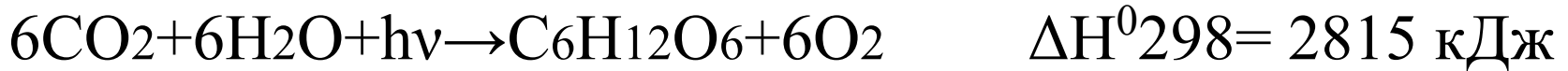
*фотохимически активным является лишь поглощенный свет.*

Второй закон фотохимии: *каждый поглощенный фотон вызывает первичное фотохимическое изменение лишь одной молекулы.*

*Число молекул, прореагировавших при поглощении одного кванта света, называется квантовым выходом.*

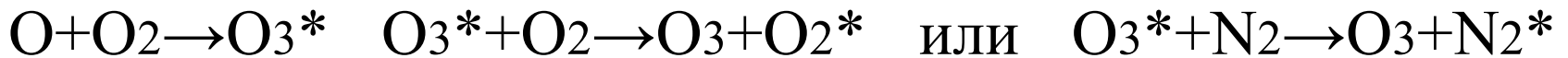
# Использование фотохимических реакций

1) фотосинтез:



2) фотографиярование:  $2\text{AgBr} + 2h\nu \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Br}_2$

3) фотохимических реакций в верхних слоях атмосферы  
- реакции синтеза и расходования озона:

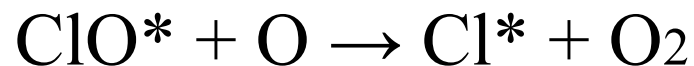
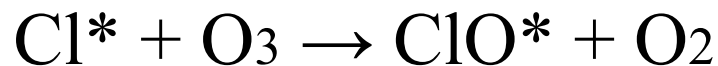
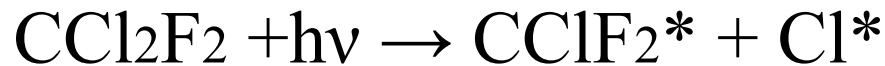


Образование озонового слоя



# Разрушение озонового слоя

Происходит при попадании в атмосферу фреонов – хлорфторметанов, используемых как теплоносители в бытовых и промышленных холодильниках.



Элементарный хлор, получаемый при фотодиссоциации фреонов выступает как катализатор разрушения озона.