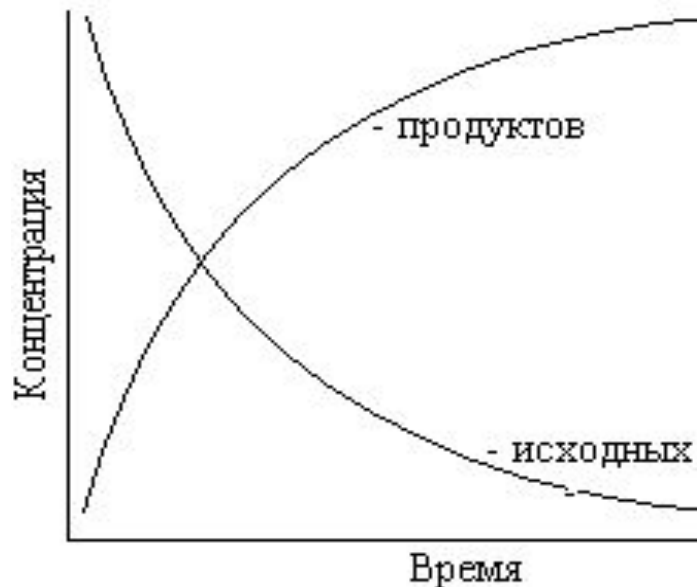


Химическая кинетика

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.

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

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 $bB + dD = lL + mM$

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

Это уравнение - кинетическое уравнение химической реакции.

k – константа скорости,

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

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 $V = -dc/dt$ и $V = k \cdot C$, получаем:

$$dc/c = -k \cdot dt.$$

Отсюда $k = \ln(c_0/c)/t$, т.к. $\ln(c_0/c)$ безразмерен, то единицы измерения k [s^{-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 $V=kc^2$.

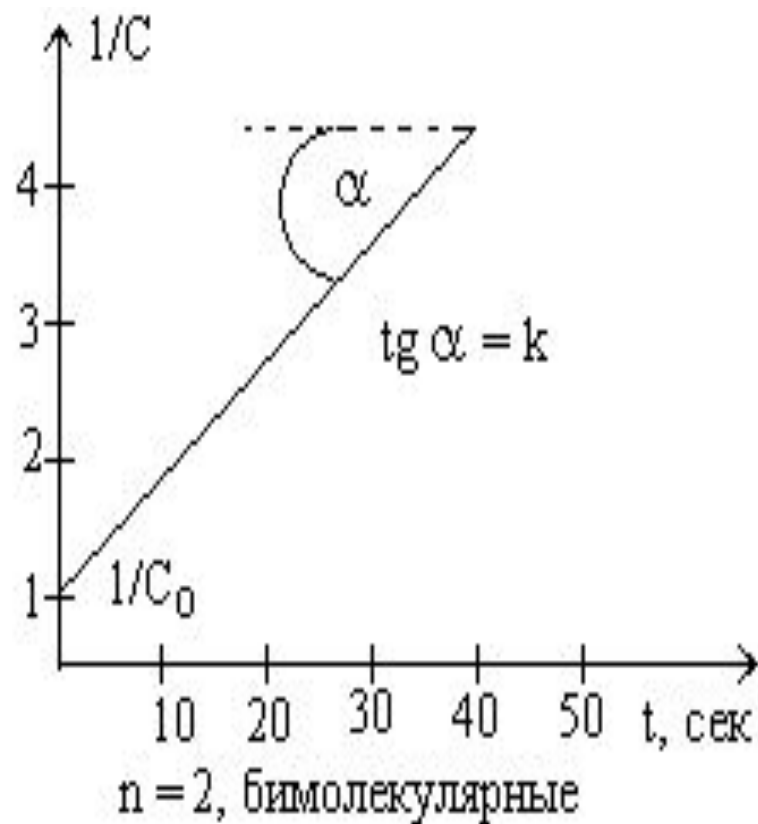
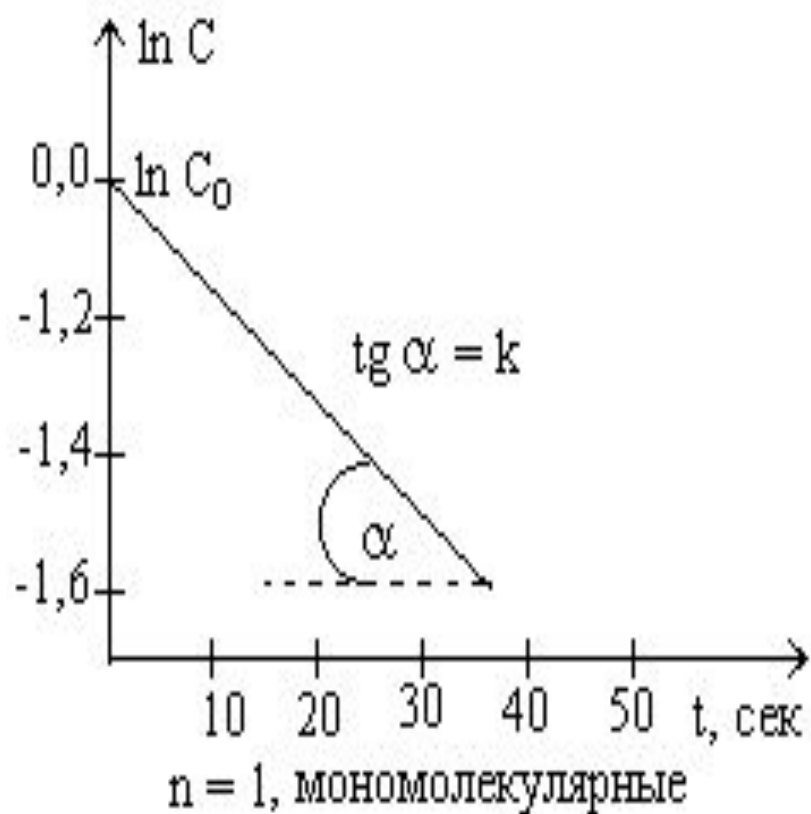
$$dc/c^2 = -k \cdot dt$$

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

Единицы измерения константы скорости
[моль·л⁻¹·с⁻¹].

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*м²).

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

Скорость диффузии V_d в наиболее простом виде описывается уравнением:

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

D – коэффициент диффузии, $m^2/сек$,

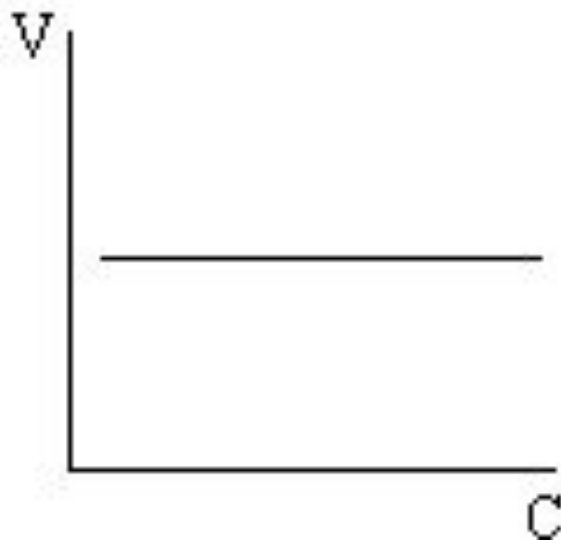
D – зависит от вязкости реакционной среды, т.е. от природы растворителя и реагентов, а также от температуры.

δ - толщина диффузионного слоя.

δ уменьшается при перемешивании, соответственно, перемешивание увеличивает скорость подвода реагентов.

$V_d \gg V$ - реагенты без проблем подаются в реакционное пространство - кинети́ческий 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.

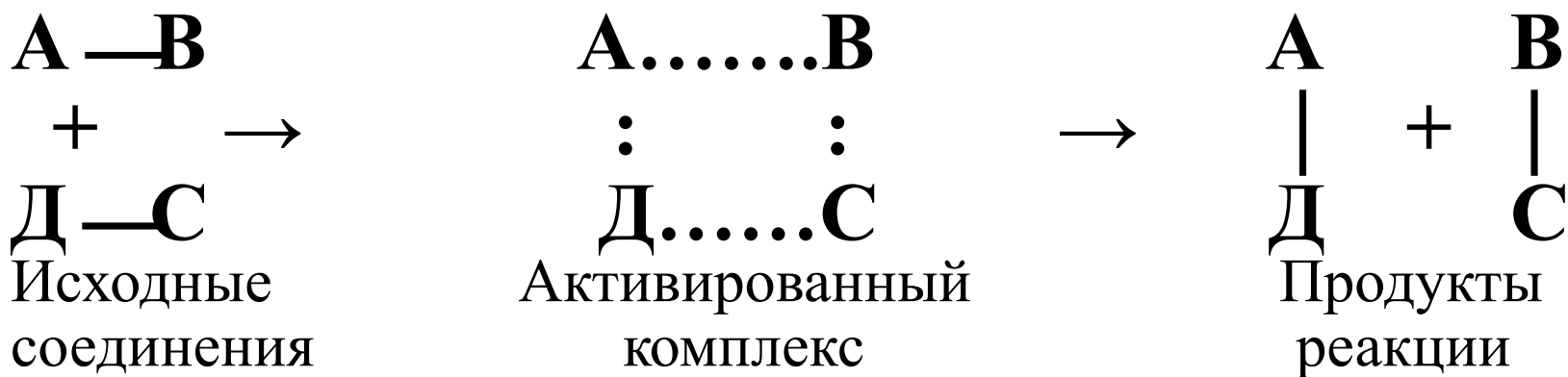
Зависимость константы скорости реакции от температуры

Правило Вант-Гоффа:

скорость реакции ускоряется в 2-4 раза при повышении температуры на 10°C ($\gamma = 2-4$).

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta T/10}$$

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

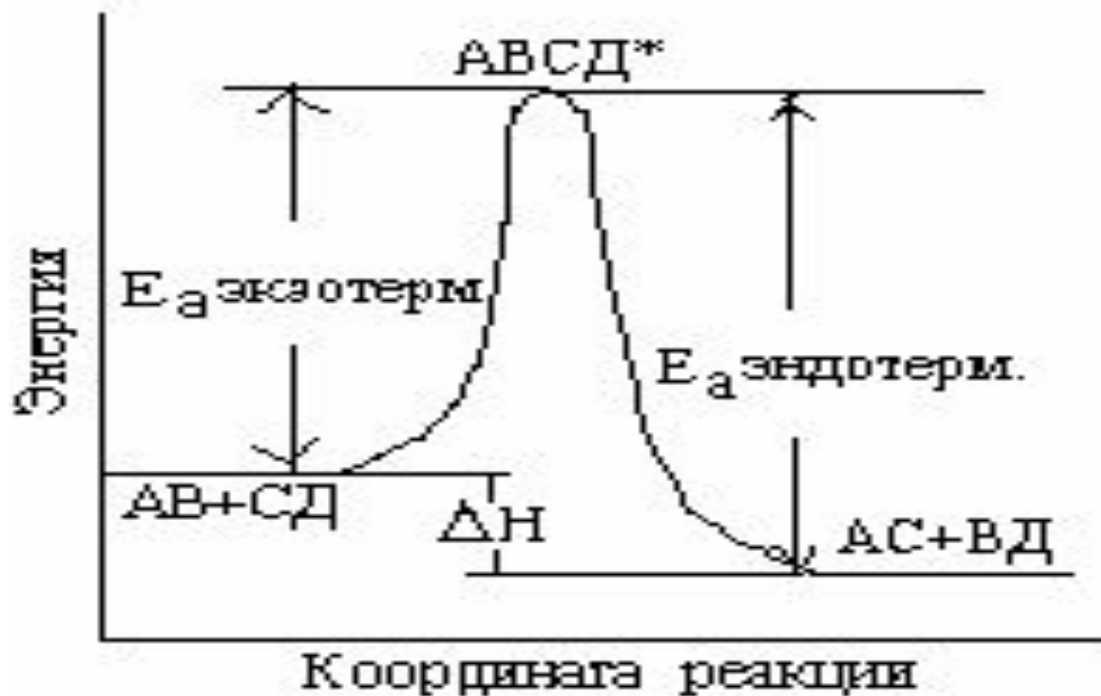


Активированный комплекс -

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 K таким значениям γ 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.

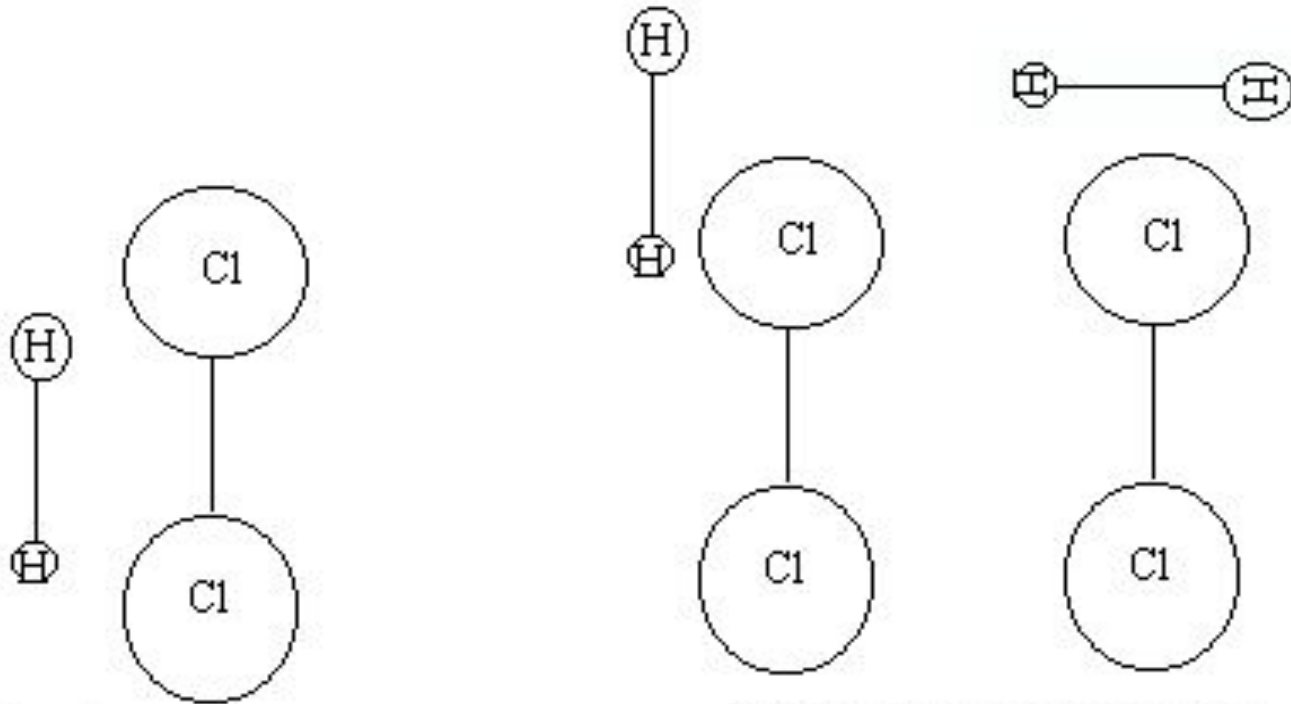
$$A = P * Z$$

Z – число столкновений частиц,

P – стерический фактор реакции, связанный с энтропией активации.

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

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

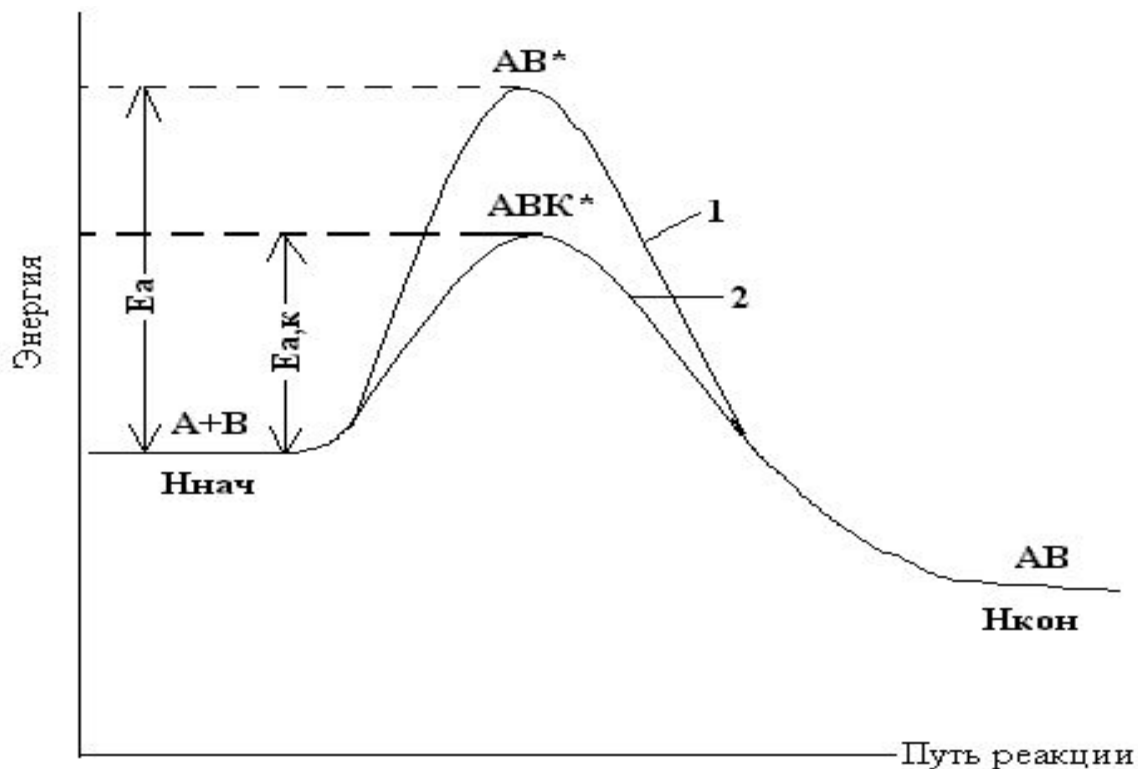


"Удобное" столкновение

"Неудобные" столкновения

Катализ.

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



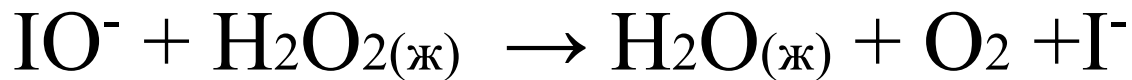
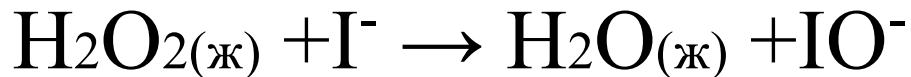
Энергетическая диаграмма некаталитической (1) и каталитической (2) реакции $A + B = AB$

Виды катализа

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

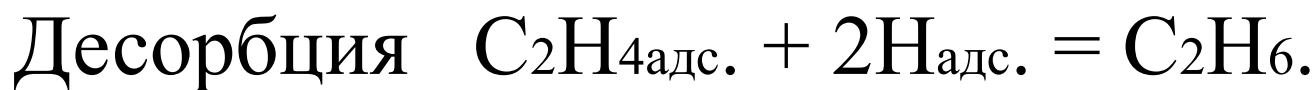
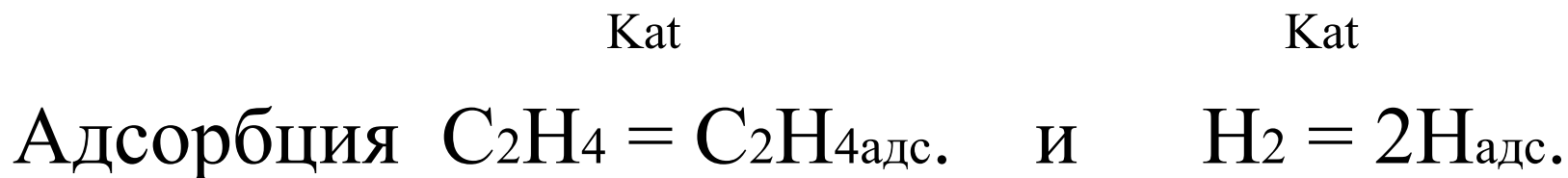
Механизм катализа: катализатор образует с реагентами промежуточное соединение, разложение которого является лимитирующей стадией.

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.

Катализатор резко ускоряет реакцию.

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

Некатализируемая:

$$E_a = 168 \text{ кДж/моль} \quad V_{\text{относит}} = 1$$

Катализатор – золото

$$E_a = 105 \text{ кДж/моль} \quad V_{\text{относит}} = 3 \cdot 10^5$$

Катализатор – платина

$$E_a = 59 \text{ кДж/моль} \quad V_{\text{относит}} = 1 \cdot 10^{11}$$

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 V_2O_5 возрастает в сотни раз при добавлении к катализатору Na_2SO_4 , K_2SO_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.

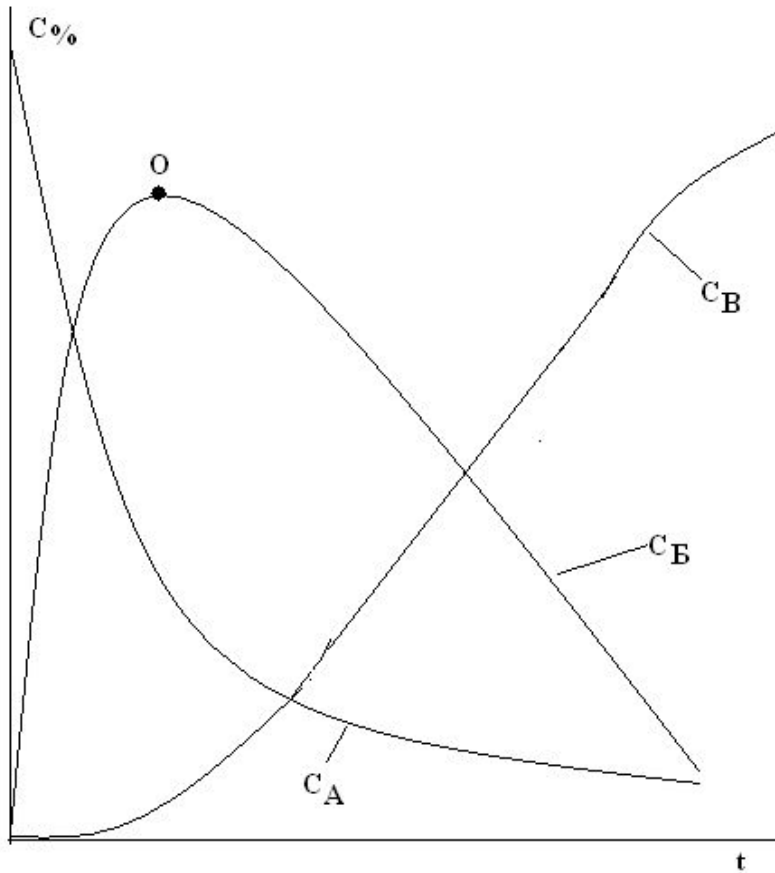
Сложные – идут либо последовательно (многостадийные), либо параллельно, либо последовательно параллельно.

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

$A \rightarrow B$ идет по стадиям:

1) $A \rightarrow B$;

2) $B \rightarrow C$.



Изменение концентрации в последовательных реакциях

Кривая c_A - уменьшение концентрации A. Кривая c_B - изменения концентрации промежуточного вещества B.

Кривая c_C увеличение концентрации конечного вещества C.

Точка O - $V_{пр} = V_{обр}$

В начале процесса, концентрация вещества B возрастает. По мере расходования вещества A скорость образования вещества B уменьшается.

В начале реакции некоторое время (индукционный период) конечный продукт не обнаруживается - идет по горизонтальной оси.

Скорость химической реакции определяется наиболее медленной стадией, эта стадия лимитирующая.

$2 \text{N}_2\text{O}_5 = 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ протекает через стадии:

$\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ (быстрая) мономолекулярная

$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$ (медленная) бимолекулярная

$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$ (быстрая) бимолекулярная

NO_2 и NO_3 – интермедиаты, скорость их образования равна скорости их расходования.

Скорость лимитирующей стадии равна скорости всего процесса, следовательно, $V = k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_5}$.

Порядок реакции равен 1 и меньше суммы стехиометрических коэффициентов (2).

Реакции, которые могут идти двумя параллельными путями с образованием различных продуктов реакции называются параллельными.

Разложение гидразина может протекать:



Скорость реакции рассчитывается по двум путям и суммируется.

$A \rightarrow B$ Для 1-ой реакции K_B и E_{aAB} ; ΔH_{AB} ,

↓

B для 2-ой реакции K_B , E_{aAB} , ΔH_{AB} .

Кинетические уравнения для каждой реакции:

$$v_B = K_B C_A$$

$$v_B = K_B C_A$$

Суммарная скорость расходования вещества A :

$$v = -dc/dt = v_B + v_B = K_B C_A + K_B C_A = C_A (K_B + K_B)$$

После интегрирования $(K_B + K_B) = (1/t) \ln C_{oA} / C_A$;

C_{oA} - концентрация в исходный момент времени;

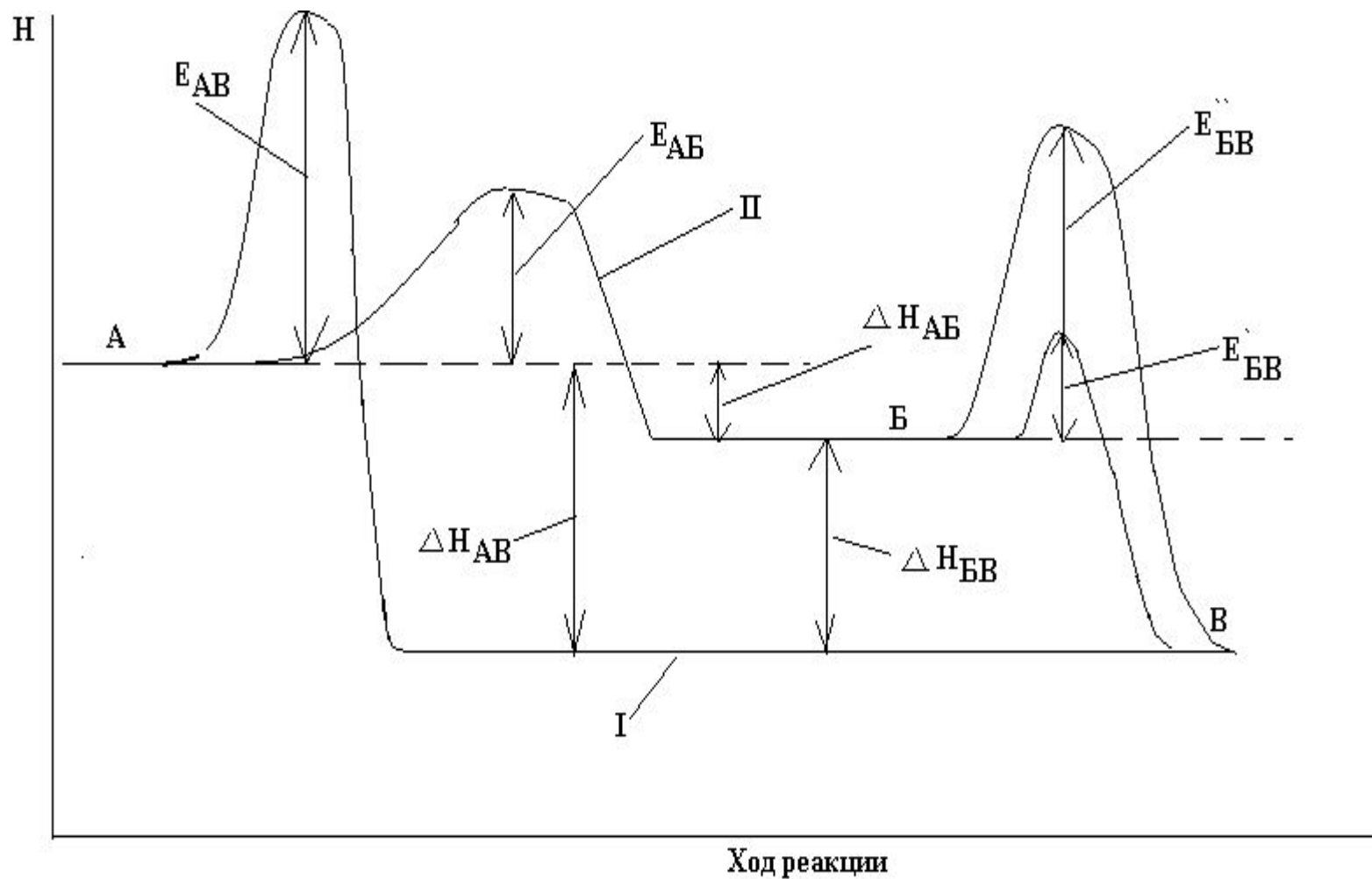
C_A - в любой момент времени.

Если быстрая стадия $A \rightarrow B$, т.е. $K_B \gg K_B$, то:

$$K_B = (1/t) \ln C_{oA} / C_A.$$

Константа скорости: $K_B = A e^{-E_{a,B}/RT}$

Осуществляется стадия, имеющая более низкое значение энергии активации.



энтальпийная диаграмма двух параллельных реакций

Если $E_{a_{AB}} > E_{a_{AB}}$, а $\Delta H_{AB} > \Delta H_{AB}$, термодинамически более вероятно образование вещества В, но из-за меньшего значения энергии активации образуется вещество Б.

Если энергия $E_{a_{AB}} \ll E_{a_{AB}}$, в качестве продукта реакции получается практически чистое вещество Б, которое термодинамически неустойчиво.

Если $E_{a_{AB}} \approx E_{a_{AB}}$, то в начале реакции получается смесь продуктов Б и В, количество которых определяется соотношением энергий активаций АВ и АБ.

Вещество Б неустойчиво и может превращаться в более устойчивое вещество В.

Если с одним и тем же реагентом одновременно взаимодействуют два или более вещества, то такие реакции называются **сопряженными**.

Сопряжение реакций может вызывать их ускорение.

Реакция HBrO_3 с HAsO_2 ускоряется при одновременном протекании реакции HBrO_3 с HBr .

Сопряжение влияет на термодинамику процессов.



$|\Delta G_2| > |\Delta G_1|$, то в этих условиях возможно протекание первой реакции, т.к. суммарная ΔG будет ниже нуля:

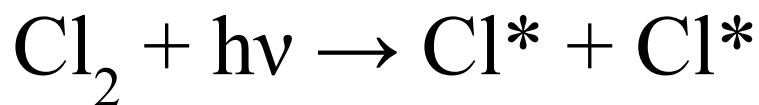


Цепные реакции

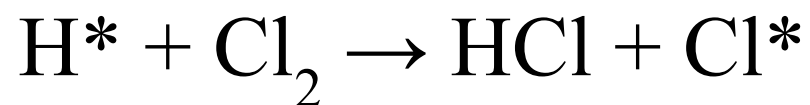
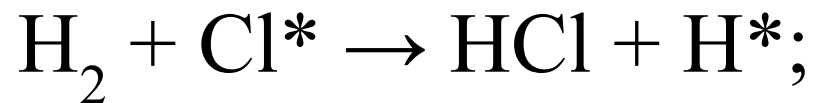
Их скорость зависит от формы, материала и объёма сосуда, при определенных условиях реакция ускоряется лавинообразно

Механизм реакции

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



Развитие цепи



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:

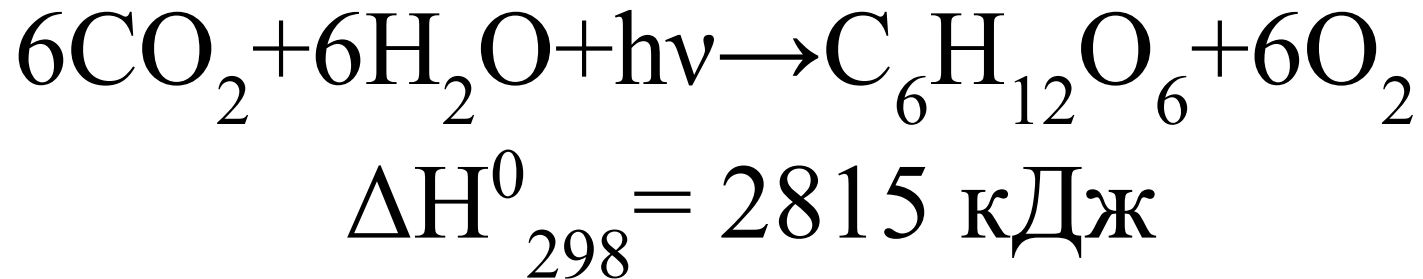
фотохимически активным является лишь поглощенный свет.

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

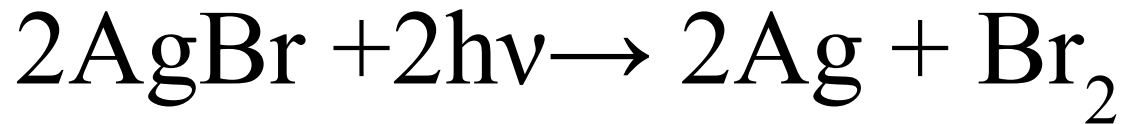
Число молекул, прореагировавших при поглощении одного кванта света, называется квантовым выходом.

Использование фотохимических реакций

1) фотосинтез:



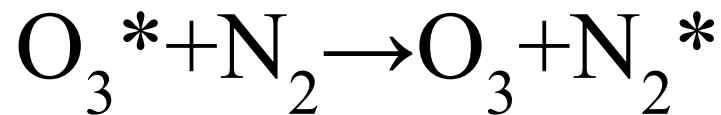
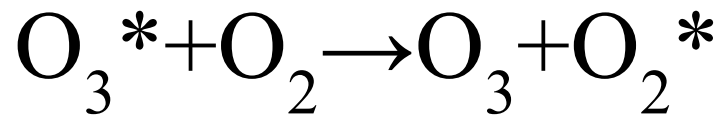
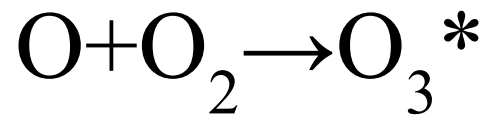
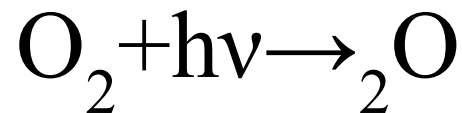
2) фотографирование:



3) фотохимических реакций в верхних слоях атмосферы:

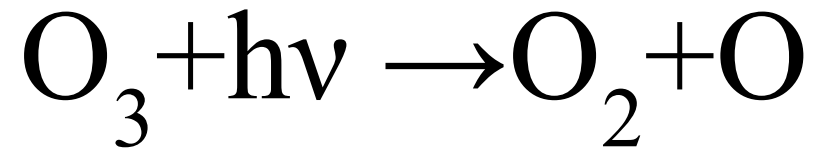
Образование озонового слоя:

$\lambda=241$ нм мягкое УФ - излучение:

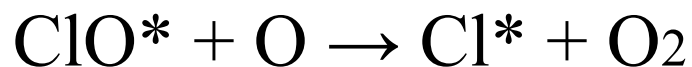
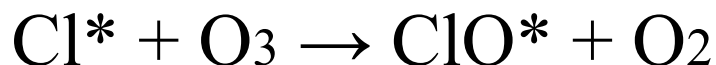
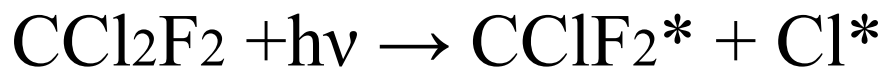


Расходование озонового слоя:

1) $\lambda=80-240\text{нм}$ жесткое УФ -
излучение



2) Попадание в атмосферу фреонов — хлорфторметанов, используемых как теплоносители в бытовых и промышленных холодильниках.



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