

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

**Скорость химической реакции -
- развитие реакции во времени**

План лекции

- 1. Основные понятия
- 2. Классификация процессов
- 3. Скорость химической реакции
- 4. Влияние концентрации реагента на скорость реакции
- 5. Влияние температуры на скорость
- 6. Явление катализа

- **Химическая кинетика** - раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций
- **Термодинамика** - наука о макросистемах
- **Химическая кинетика** рассматривает их механизм реакций на уровне отдельных частиц
- **Кинетика и термодинамика** дают целостное представление о закономерностях протекания реакций

Классификация процессов по фазовому составу

1) **гомогенные** - протекающие по всему объему реагирующих веществ

2) **гетерогенные** - протекающие на границе фаз

3) **топохимические** с изменением структуры реагирующих твердых в-в

Пример: разложение карбонатов при t^0



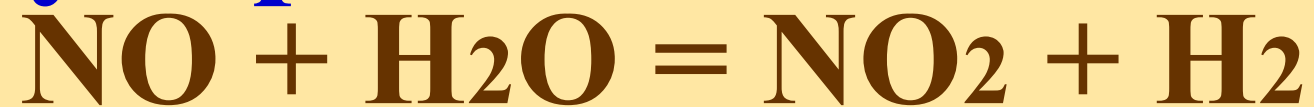
Молекулярность реакций

- По числу молекул одновременно участвующих в хим. превращении простые реакции делятся на:

- **Мономолекулярные**



- **Бимолекулярные**



- **Тримолекулярные**



Скорость химической реакции

- ЭТО ЧИСЛО ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций:

$$V_{\text{гом}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} V_{\text{гетер}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

Скорость как функция изменения концентрации

- **Взаимодействия атомов и молекул фиксировать невозможно, поэтому о скоростях реакций судят по изменению различных параметров: концентрации реагентов или продуктов за определенный промежуток времени, (а также массы, давления, объема, окраски, электропроводности, и т. д.)**

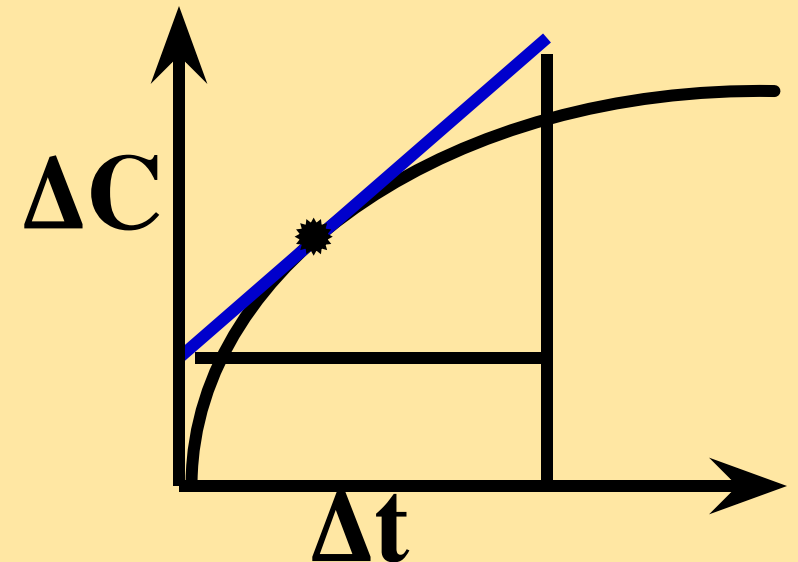
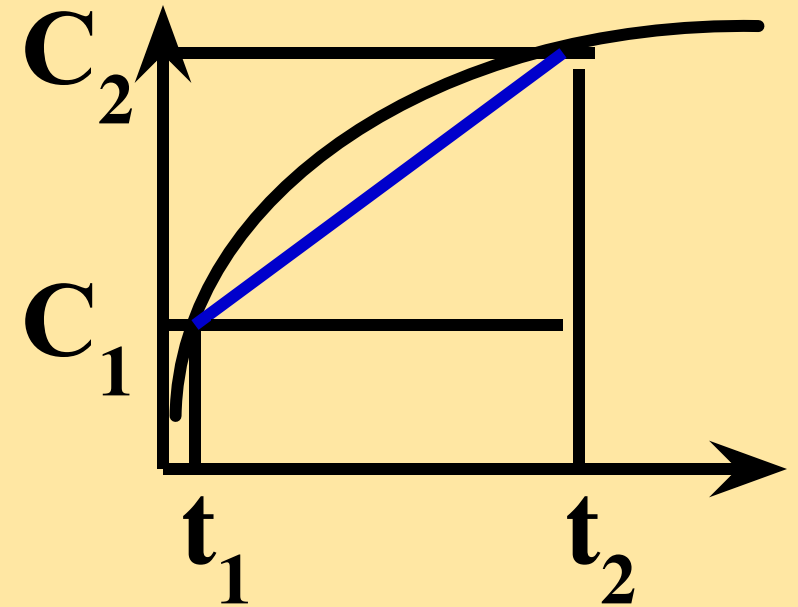
Скорость средняя и мгновенная

- Средняя скорость:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

- Мгновенная скорость:

$$\frac{dC}{dt}$$



- Для реакции в общем виде скорость химической реакции с учетом стех-ких коэффициентов:



$$V_t = - \frac{dC_A}{dt} = - \frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt}$$

Факторы, влияющие на скорость реакции

- Природа
- Концентрация веществ
- Температура
- Катализаторы
- На скорость гетерогенных р-ций кроме того влияет величина поверхности, т.е. размер частиц твердого вещества
- На скорость цепных реакций – размеры и форма реакционного сосуда

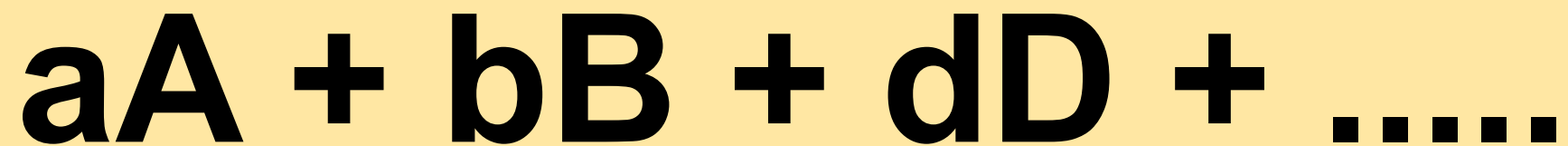
Влияние природы и концентрации реагентов на скорость реакций

Закон действующих масс

К. Гульдберг, П. Вааге (1867), Я. Вант-Гофф (1877)

- Скорость простой реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагентов в степени их стехиом-х коэффициентов**

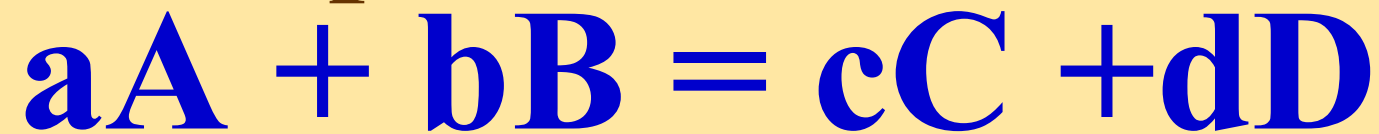
- В общем случае:



$$V = k C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_D^d \cdot \dots$$

Кинетическое уравнение

- Для простой реакции:

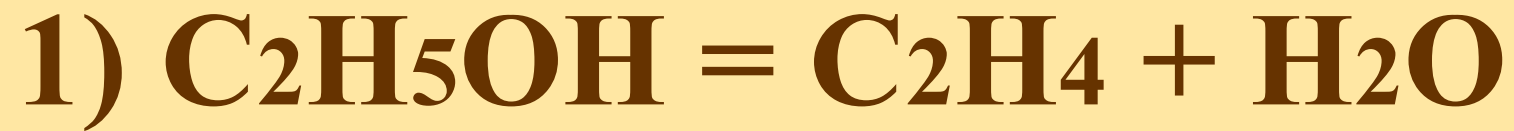


математическое выражение ЗДМ:

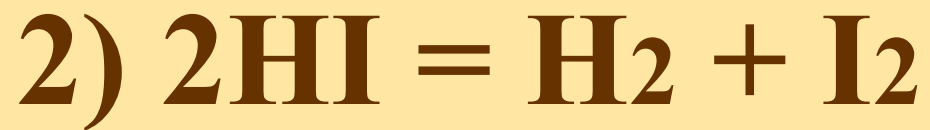
$$V = k C_A^a C_B^b$$

- V – скорость реакции
- k – константа скорости реакции
- C_A и C_B – молярные концентрации реаг-в
- a и b – кинетический порядок реакции по веществу A и B соответственно

Пример записи кинетического уравнения простой реакции



$$V = kC(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$



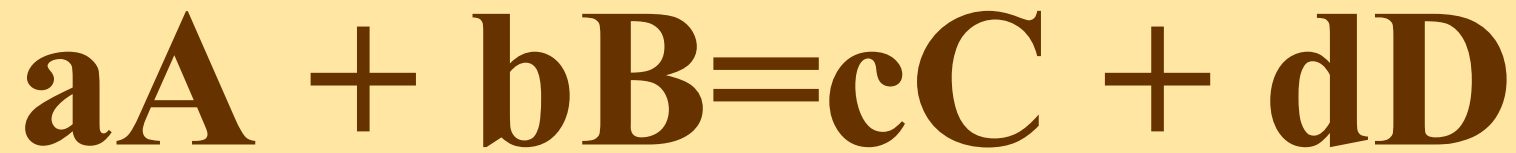
$$V = kC^2(\text{HI})$$



$$V = kC^2(\text{NO})C(\text{Cl}_2)$$

- **Общий кинетич-й порядок простой реакции равен ее молекулярности**

Кинетическое уравнение сложной реакции



$$V = k C_A^m C_B^n$$

- m и n – небольшие целые или дробные числа, определяются опытным путем (не совпадает с коэффициентами в уравнении)

- **Пример:** Реакцию $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ провели при одном давлении, а затем при давлении в 10 раз большем.

Как изменилась скорость реакции, если кинетическое уравнение сложной цепной реакции имеет вид:

$$V = k [\text{H}_2]^{0,4} \cdot [\text{O}_2]^{0,3}$$

- **Решение:**

При росте P в 10 раз $[\text{H}_2]$ и $[\text{O}_2]$ ув-ся в 10 раз, тогда $V_1 = k(10[\text{H}_2])^{0,4}(10[\text{O}_2])^{0,3} = 10^{0,7}$

- **Ответ:** Скорость увеличилась в $10^{0,7}$, т.е. в 5 раз

Скорость гетерогенных реакций

- зависит от удельной поверхности и концентраций реагентов в газовой фазе или в растворе

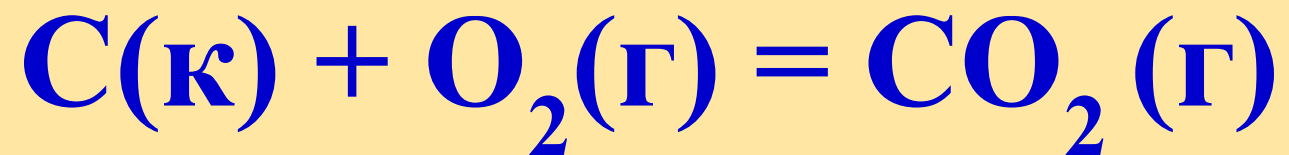
$$V = k S_{\text{уд}}(\text{реаг}) C(\text{реаг})$$

- Пример:** $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{г})}$

$$V = k S_{\text{уд}}(\text{CaO}) C(\text{CO}_2)$$

$S_{\text{уд}}(\text{CaO})$ – уд. поверхность оксида

- Уд. поверхность по ходу реакции мало изменяется , поэтому ее объединяют с конст. скорости р-ции
- Пример: записать кинетическое уравнение гетерогенной реакции:

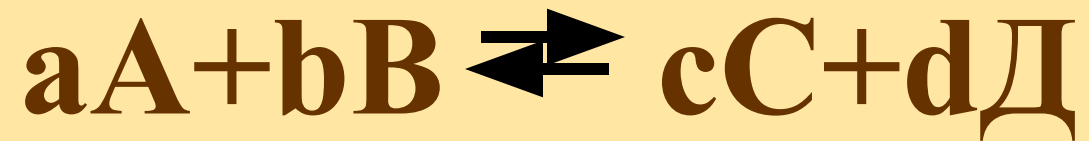


объяснить, почему на тепловых электростанциях уголь перед сжиганием измельчают

Ответ: $V = kS_{\text{уд}}(c)\text{C}(\text{O}_2)$ или $V = k^i \text{C}(\text{O}_2)$

Константа равновесия с позиции кинетики

- Для простой обратимой реакции:



$$V = V_{\text{пр}} - V_{\text{обр}} = k_{\text{пр}} C_A^a C_B^b - k_{\text{обр}} C_C^c C_D^d$$

- В состоянии равновесия:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}; k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b = k_{\text{обр}} [C]^c [D]^d$$

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Зависимость скорости от температуры

(Правило Вант-Гоффа)

- При увеличении температуры на 10 градусов скорость простой реакции возрастает в 2 ÷ 4 раза:

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{T - T_0}{10}}$$

коэф-т

Теория активации Аррениуса

- **Хим. реакция может происходить только при столкновении активных частиц, т.е. тех, которые обладают характерной для данной реакции энергией, необходимой для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками частиц**

Энергия активации
(E_a , кДж/моль) – это
избыточный запас энергии
молекулы над средне
статистическим запасом
энергии, позволяющий
молекуле реализовать хим.
взаимодействие

- Согласно молекулярно-кинетической теории газов для каждой системы существует порог энергии E_a , начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции

E_a меняется от 0 до 500 кДж/моль

- E_a - велика, скорость реакции – мала
- E_a – мала, скорость – велика

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Определение энергии активации

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

Каталіз

- **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

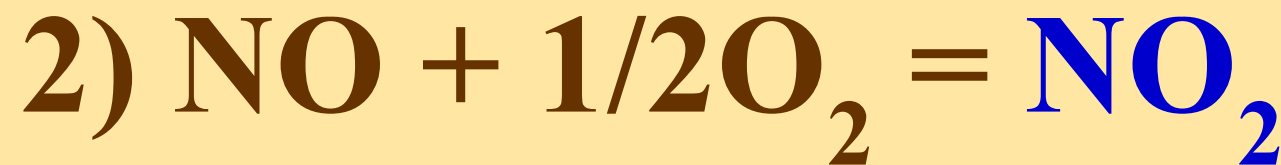
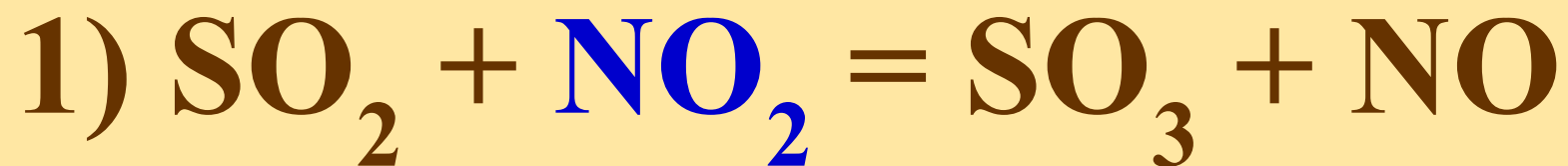
- **Катализатор** – это вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным
- **Еа** промежуточных стадий с участием катализатора меньше, чем **Еа** р-ции без катализатора

Гомогенный катализ

(кат-р 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