

С началом нового семестра !



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Лекция 1

2017 г

Химическая кинетика

- Химическая кинетика наряду с термодинамикой и строением вещества составляет теоретический фундамент современной химии. Она входит в **научные основы химической технологии.**
- Методы исследования, применяемые в химической кинетике, широко используются в современной аналитической, синтетической и биологической химии.

Предмет и основные понятия

- **Химическая кинетика** – это учение о скорости и механизме процесса и его зависимости от различных факторов, позволяющих ускорить или замедлить ход реакции.
- Предметом химической кинетики является изучение химической реакции:
 - **закономерности** ее протекания во времени,
 - зависимость от условий, **механизм процесса,**
 - связь кинетических характеристик **со строением реагентов**

Формальная кинетика

- Направление химической кинетики, позволившее разработать **методику расчета скорости химических реакций и динамику изменения концентрации реагирующих веществ с учетом специфики химического взаимодействия.**

Типы химических реакций

- **Простые реакции** является совокупностью однотипных **элементарных химических актов**, представляющих собой превращение реагентов в продукты за короткий отрезок времени (порядка 10^{-13} с для адиабатических и 10^{-15} с для неадиабатических реакций).
Стехиометрическое уравнение реакции описывает реальное взаимодействие (**механизм химической реакции**).

Типы химических реакций

- Химические реакции в своем большинстве являются **сложными**, т. е., включают несколько **элементарных (простых)** стадий.
- В этом случае **механизм химической реакции** – это совокупность элементарных стадий сложной реакции, связанных общими реагентами и промежуточными продуктами

Энергия активации процесса

- Необходимым условием протекания любой химической реакции является **реакционная способность** реагентов, т. е. наличие у них определенного запаса энергии **$E_{акт}$** , необходимого для преодоления **потенциального (энергетического) барьера**, разделяющего исходное и конечное состояния системы.
- В зависимости от вида активации молекул формы энергии различают **термические, фотохимические и радиационно-химические реакции.**

(действие тепла, светового излучения (кванта

Состояние реагирующей системы

- Различают ***статические химические реакции***, протекающие в **закрытых системах**, неспособных обмениваться массой с окружающей средой, и
- ***динамические химические реакции*** – реакции в **открытых системах**

Открытые системы

- Системы, в которых имеет место материальный обмен с окружающей средой, называются **открытыми системами**. Большинство промышлен-ленных химических процессов осуществляется в открытых системах.
- В этом случае реакция проводится в реакторе непрерывного действия, в котором исходные вещества **непрерывно подаются в реактор**, а **продукты реакции** непрерывно **выводятся** из него.
- Наиболее простыми типами открытых систем являются
 - **реактор идеального смешения и**
 - **реактор идеального вытеснения.**

Типы химических реакций

- Химические реакции, протекающие в гомогенных системах (в их объеме), называются **гомогенными**, т. е.
осуществляются в смеси газов, в жидком растворе, реже – в твердой среде
- Химические реакции, протекающие на границе раздела различных, называются **гетерогенными**, например :
 - **твердое тело – газ**
 - **твердое тело – жидкость**
 - **жидкость - газ**
 - **жидкость - жидкость**
- Существуют также **гомогенно-гетерогенные** реакции – это сложные химические реакции, в которых **одни стадии являются гомогенными, а другие – гетерогенными.**

Кинетика гомогенных химических реакций

Формальная кинетика

- В *кинетике* скорость химической реакции представляется как функция концентрации реагентов и T и других параметров:

$$r = f(c_i, c_j, T, \dots)$$

- В *формальной кинетике* скорость химической реакции представляется только как функция концентрации реагентов:

$$r = f(c_i, c_j)$$

Скорость химических реакций

- Скорость реакции — это изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу времени в единице **реакционного пространства (R)**, рассчитанное на единицу его **стехиометрического коэффициента** :

- $$r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} * \frac{1}{R} * \frac{dn_i}{d\tau}$$

- **Знак перед r или относится (-)-исходным реагентам и (+)- к продуктам реакции**

Реакционное пространство R

- Для гомогенных реакций, протекающих в объеме, реакционным пространством является **объем** ($R \equiv V$) и в закрытой системе

$$r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} * \frac{1}{V} * \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{1}{\nu_i} * \frac{dC_i}{d\tau}; [\text{моль/л*с}]$$

- Если реакция гетерогенная и протекает на границе фаз, то реакционным пространством является **поверхность** ($R \equiv S$).

$$r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} * \frac{1}{S} * \frac{dn_i}{d\tau}; [\text{моль/м}^2*\text{с}]$$

Глубина протекания реакции

- Изменение в процессе реакции количества i -вещества связано с химической переменной ξ (КСИ) соотношением:

$$dn_i = \nu_i d\xi \text{ или } n_2 - n_1 = \nu_i (\xi_2 - \xi_1)$$

В начальный момент времени $\tau_1 = 0$ и $\xi_1 = 0$

Тогда $n_\tau - n_0 = \nu_i \xi_\tau$ и следовательно

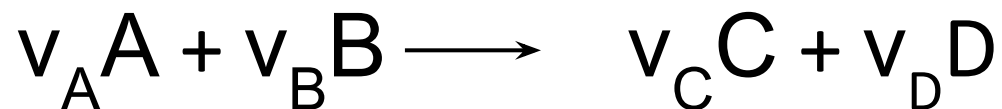
ξ_τ характеризует глубину протекания реакции ко времени τ

$$\xi_\tau = (n_\tau - n_0) / \nu_i$$

В общем случае:

$$r_i = \frac{1}{V} * \frac{d\xi_i}{d\tau}$$

В закрытых системах изменение количества вещества с течением времени происходит только за счет протекания в них **химических реакций**:



Скорость реакции не зависит от выбора реагента, она всегда

положительна

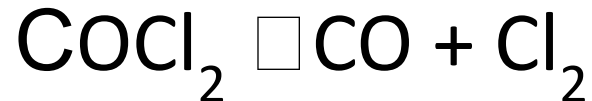
$$r = -\frac{1}{v_A} * \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} * \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{v_C} * \frac{dC_C}{dt} = +\frac{1}{v_D} * \frac{dC_D}{dt}$$



$$r = -\frac{1}{1} * \frac{dC_{\text{COCl}_2}}{dt} = +\frac{1}{1} * \frac{dC_{\text{CO}}}{dt} = +\frac{1}{1} * \frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt}$$

Единицы измерения скорости

- Для реакции в газовой среде могут использоваться вместо концентрации их **парциальные давления p_i** :



$$r = -\frac{1}{1} * \frac{dP_{\text{COCl}_2}}{dt} = +\frac{1}{1} * \frac{dP_{\text{CO}}}{dt} = +\frac{1}{1} * \frac{dP_{\text{Cl}_2}}{dt}$$

скорость такой химической реакции, измеряют
в

Па/с

Кинетическое уравнение химических реакций

- Кинетическое уравнение это зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.
- Для простых реакций или элементарных стадий сложных реакций справедлив **закон действующих масс (действия масс)**, установленный Гульдбергом и Вааге 1879 г:

$$r_i = k * ПС_i^{n_i}(\text{исх})$$

n_i – порядок реакции по i -му реагенту

k – называемый **константой скорости реакции**, или **удельной скоростью реакции при концентрации исходных реагентов равными 1**

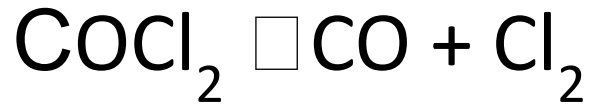
Закон действующих масс

- Величина k численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагентов, равных единице. Она является величиной постоянной при данной температуре.
- Для простых реакций порядок реакции по i -му реагенту : $n_i = \nu_i$, т.е имеет целочисленное значение $n_i = 0, 1, 2$ и 3 (очень редко)

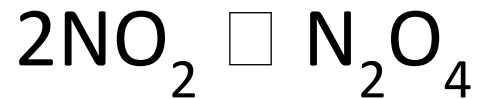
$$r_i = k * \text{ПС}_i^{n_i}(\text{исх})$$

Общий порядок реакции $n = \sum n_i$

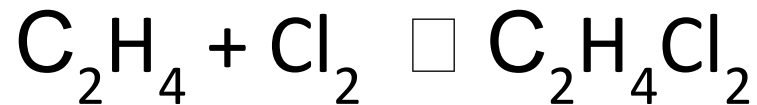
Примеры



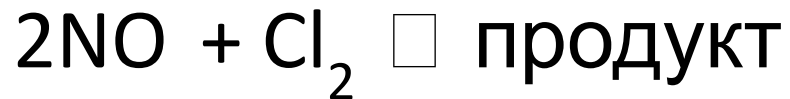
$$r = ? \quad n = ?$$



$$r = ? \quad n = ?$$

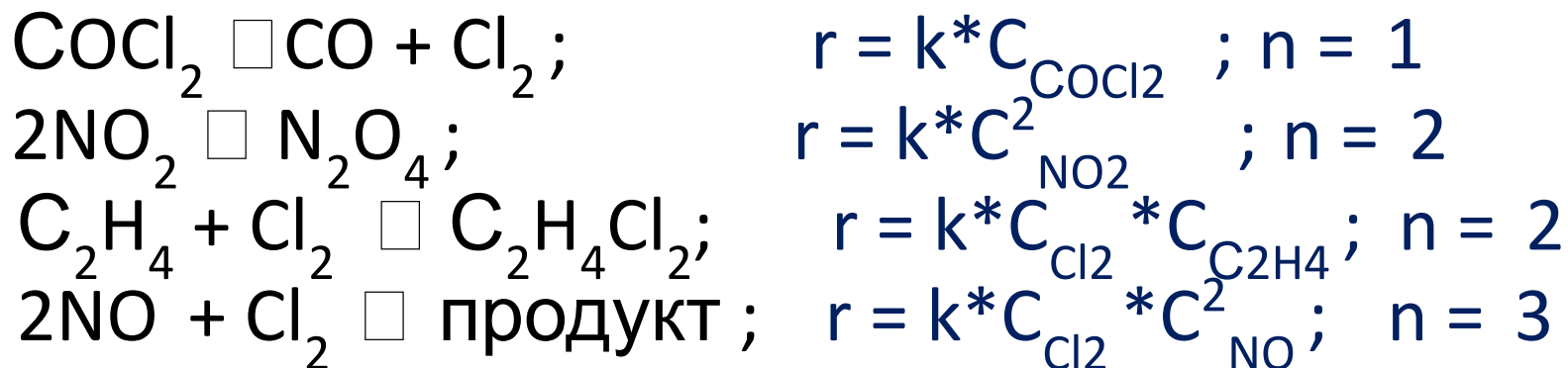


$$r = ? \quad n = ?$$



$$r = ? \quad n = ?$$

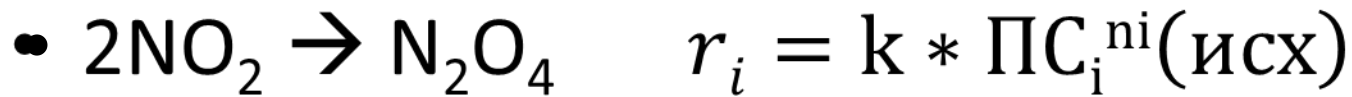
Ответ



Обратите внимание в выражение **для скорости простой реакции не входят концентрации продуктов реакции**

Скорость простой или элементарной стадии сложной химической реакции пропорциональна концентрации исходных реагентов, взятых в степени, равной их стехиометрическим коэффициентам.

Пример



$$r_{\text{NO}_2} = -\frac{1}{2} * \frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = k * C_{\text{NO}_2}^2$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_4} = +\frac{1}{1} * \frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_4}}{dt} = k * C_{\text{NO}_2}^2$$

Окончательно

$$r = k * C_{\text{NO}_2}^2$$

Молекулярность и порядок

- В кинетике химические реакции разделяют по признаку **молекулярности** реакции и по признаку **порядка** реакции.
- **Молекулярность** химической реакции – это число частиц - реагентов (молекул, атомов, радикалов), одновременно участвующих в элементарном химическом акте.

Различают **мономолекулярные**, **бимолекулярные** и **тримолекулярные** реакции.

Молекулярность

$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ – **моно**молекулярная
реакция

$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ – **би**молекулярная реакция

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ – **би**молекулярная
реакция

$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{продукт}$ – **три**молекулярная
реакция

Порядок реакции

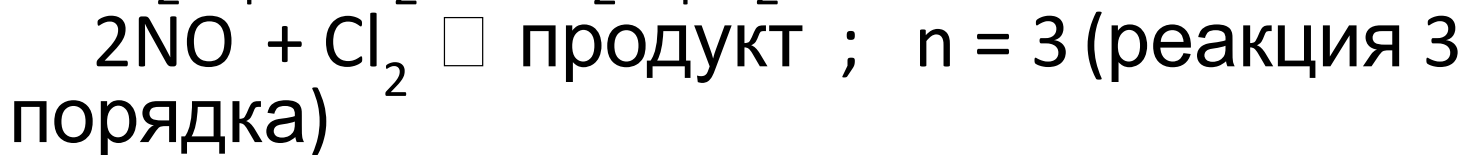
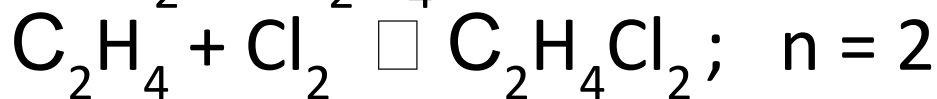
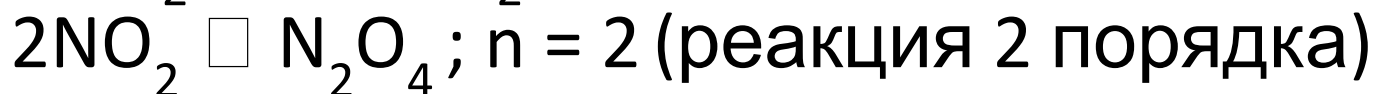
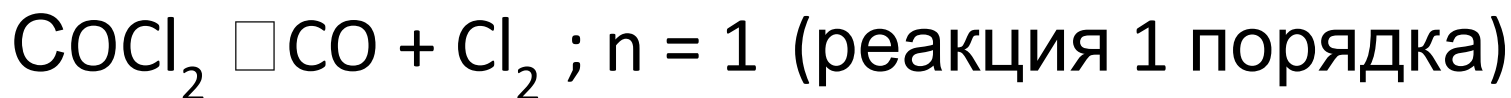
- **Порядок n_i реакции по компоненту** – это показатель степени при концентрации i -го реагентов в кинетическом уравнении;
- **Общий порядок n реакции** – сумма показателей степеней при концентрациях всех реагентов:

$$n = \sum n_i, \text{ где } n = 1, 2 \text{ и редко } 3$$

Для простых реакций молекулярность и порядок реакции совпадают.

Несовпадение молекулярности и порядка реакции имеет место в трех основных случаях:
для сложных реакций, для гетерогенных реакций и для реакций с **избытком одного из**

Примеры



Вывод: молекулярность простой реакции совпадает с ее общим порядком реакции

Порядок реакции характеризует кинетическое уравнение реакции, а молекулярность — механизм реакции.

Критерии простой реакции

- **Стехиометрическое уравнение реакции** описывает реальной *механизм химической реакции*.
- Молекулярность простой реакции совпадает с **общим порядком реакции**
- $n_i = \nu_i$ и имеет целочисленное значение
 $n_i = 0, 1, 2$
- $n = 1, 2, 3$
- Энергия активации $E_a > 0$

Пример вопроса на экзамене

- Понятие простой и сложной реакции.

Для некоторой реакции $A + B \rightarrow C$ получено следующее выражение для скорости реакции

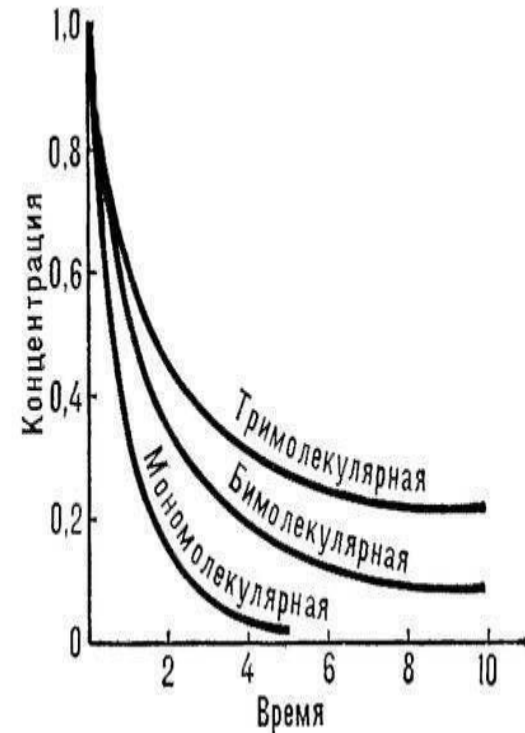
$$r = kC_A^{1/2}C_B^{3/2}$$

Определите общий порядок реакции и сделайте вывод о типе реакции (простая или сложная).

Кинетические кривые

- **Зависимости концентрации реагирующих веществ от времени называются кинетическими кривыми.** Для получения такой зависимости необходимо проинтегрировать выражение для скорости реакции.

- $$\pm \frac{1}{\nu_i} * \frac{dC_i}{d\tau} = k * \text{ПС}_i^{\text{ni}}$$



Формальная кинетика простых реакций

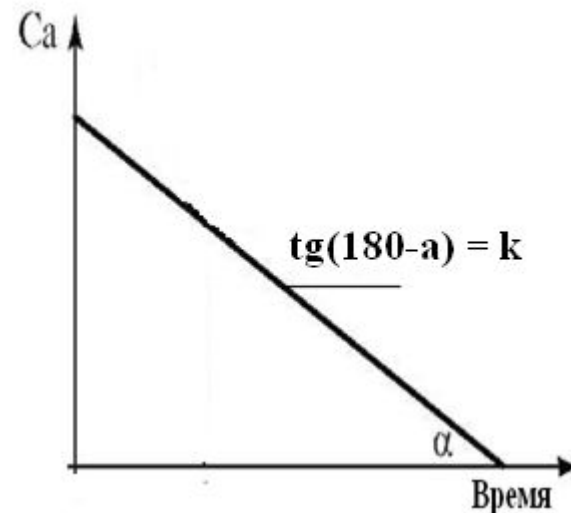
Лекция 2

2018

Реакция «0» порядка

- **Зависимости концентрации реагирующих веществ от времени называются кинетическими кривыми.** Для получения такой зависимости необходимо проинтегрировать выражение для скорости реакции.

- $$\pm \frac{1}{\nu_i} * \frac{dC_i}{d\tau} = k * PC_i^{n_i}$$



$$(y = ax + b)$$

$$\operatorname{tg}\alpha = a$$

$$\operatorname{tg}\alpha = -k$$

Время полупревращения

- Для характеристики скорости реакции наряду с константой скорости часто пользуются **временем**, или **периодом полупревращения** (**полураспада** в случае радиоактивных процессов) $T_{1/2}$, равным промежутку времени, в течение которого первоначальная концентрация реагента снижается наполовину $c_{1/2} = c_0/2$

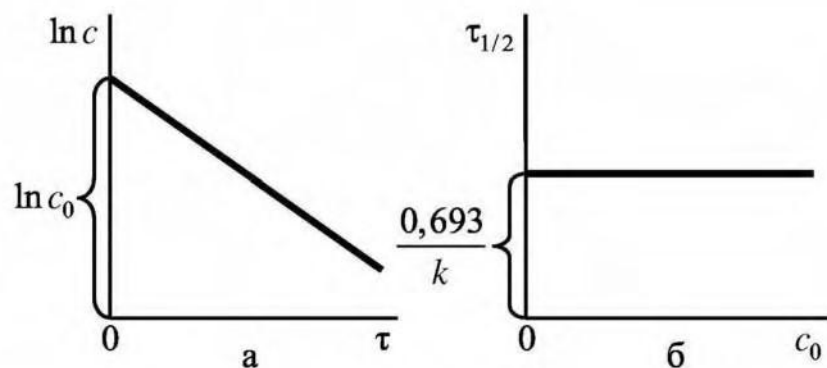
$$C_A = C_A^0/2 = C_A^0 - kT_{1/2} \quad \square \quad T_{1/2} = C_A^0/2k$$

Реакция 1 порядка

- $A \rightarrow$ продукт ; $\nu_A = 1$

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k * C_A^1 ;$$
$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k * \int_0^{\tau} d\tau ,$$

$$\ln C_A = \ln C_A^0 - k * \tau \quad \text{и} \quad \tau_{1/2} = \ln 2 / k$$



- Изменение в процессе реакции количества i -вещества связано с химической переменнoй соотношением:

$$dn_i = \nu_i d\xi \text{ или } n_2 - n_1 = \nu_i (\xi_2 - \xi_1)$$

В начальный момент времени $\tau_1 = 0$ и $\xi_1 = 0$

Тогда $n_\tau - n_0 = \nu_i \xi_\tau$ и следовательно

$\xi_\tau = (n_\tau - n_0) / \nu_i$ — характеризует глубину протекания реакции ко времени τ

В общем случае:

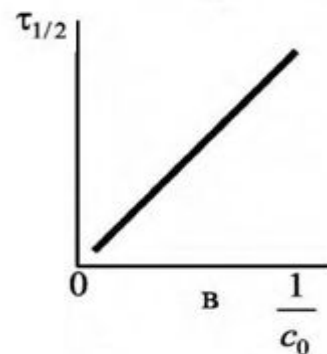
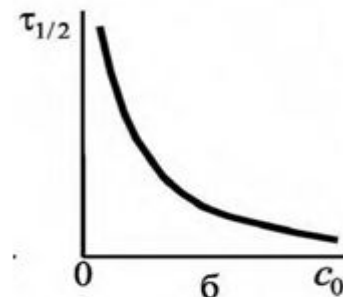
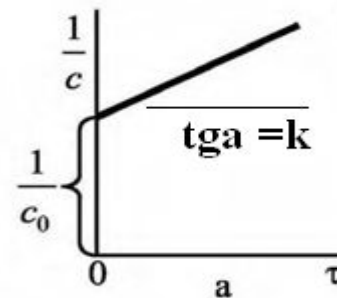
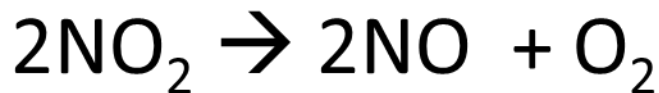
$$r_i = \frac{1}{\nu_i} * \frac{dn_i}{d\tau}$$



$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k * C_A C_B = k * C_A^2$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k * \int_0^\tau d\tau ;$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k\tau; \tau_{1/2} = 1/C_{A0}k$$



Реакция 2 порядка $C_A^0 \neq C_B^0$

•

$$r_i = k * \text{ПС}_i^{n_i} (\text{исх})$$

Вывод интегрального уравнения

- Интегрирование уравнения проводят методом неопределенных коэффициентов

$$\frac{dx}{(C_A^0 - x) * (C_B^0 - x)} = d\left[\frac{P}{(C_A^0 - x)} + \frac{Q}{(C_B^0 - x)}\right]$$

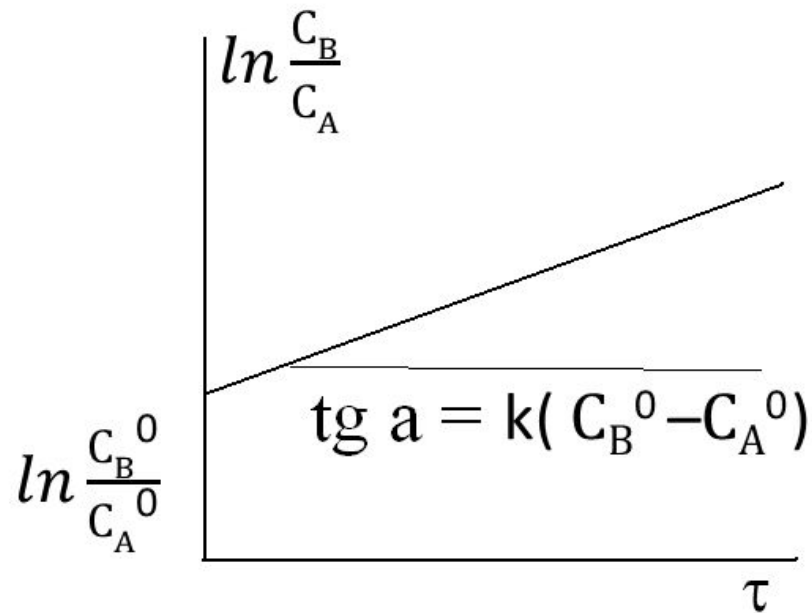
$$P = \frac{1}{(C_B^0 - C_A^0)} ; Q = \frac{1}{(C_A^0 - C_B^0)}$$

Интегрирование dx от 0 до x и $d\tau$ от 0 до τ :

$$\ln \frac{C_B}{C_A} = \ln \frac{C_B^0}{C_A^0} + k(C_B^0 - C_A^0)\tau$$

Реакция 2 порядка $C_A^0 \neq C_B^0$

- $$\ln \frac{C_B}{C_A} = \ln \frac{C_B^0}{C_A^0} + k(C_B^0 - C_A^0)\tau$$



Размерность константы скорости

- $n = 1$ $r \left[\frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] = k * C_A[\text{конц}]$

$$k = r \left[\frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] / C_A[\text{конц}] = \left[\frac{1}{\text{время}} \right]$$

- $n = 2$ $r \left[\frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] = k * C_A^2[\text{конц}]^2$

- $k = r \left[\frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] / C_A^2[\text{конц}]^2 = \left[\frac{1}{\text{время} * \text{конц}} \right]$

- $n = 0$ $r \left[\frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] = k$

•

• $Y = Y_0 + a \cdot \tau$ $\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1}{n-1} \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}$

• $n=0$ $C_A = C_A^0 - k\tau$; $\tau_{1/2} = C_A^0 / 2k$

• $n=1$ $\ln C_A = \ln C_A^0 - k \cdot \tau$; $\tau_{1/2} = \ln 2 / k$

• $n=2$ $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + k\tau$; $\tau_{1/2} = 1 / C_A^0 k$; $C_A^0 = C_B^0$

• $n=2$ $\ln \frac{C_B}{C_A} = \ln \frac{C_B^0}{C_A^0} + k(C_B^0 - C_A^0)\tau$; $C_A^0 \neq C_B^0$

Задание

- **Выведите уравнение для реакции 3 -го порядка**



- $r = ?$ $Y = Y_0 + a * \tau = ?$ $\tau_{1/2} = ?$

- Общая формула для любого порядка n :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1}{(n-1)} \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}} ; \left[\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right] = (n - 1) * k \tau$$

С началом нового семестра !

