

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  $\xi$  (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

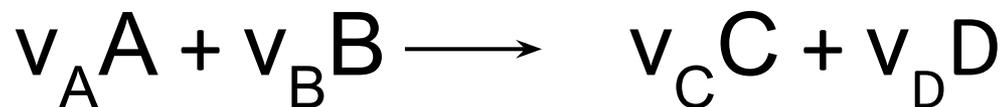
$\xi_\tau$  характеризует глубину протекания реакции ко времени  $\tau$

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

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**

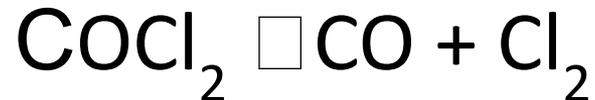
$$r = -\frac{1}{v_A} * \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} * \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{v_C} * \frac{dC_C}{dt} = +\frac{1}{v_D} * \frac{dC_D}{dt}$$



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

# 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**

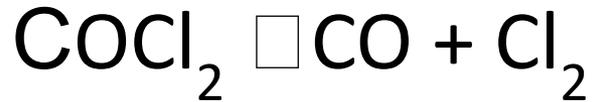
# Закон действующих масс

- 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)

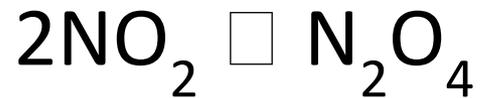
$$r_i = k * \text{ПС}_i^{n_i}(\text{исх})$$

**Общий порядок** реакции  $n = \sum n_i$

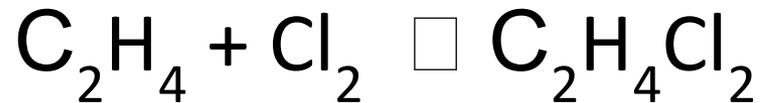
# Примеры



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



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

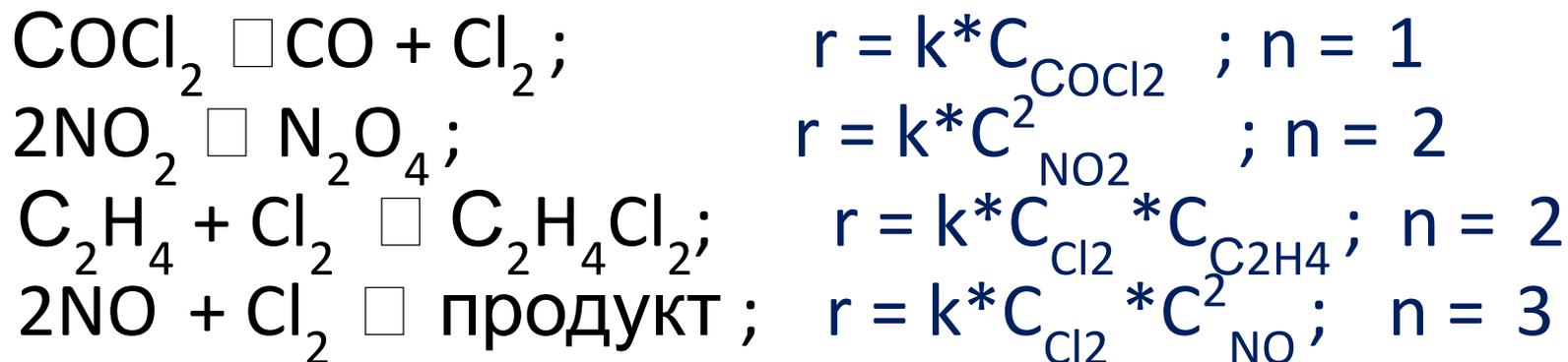


$$r = ? \quad n = ?$$



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

# 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

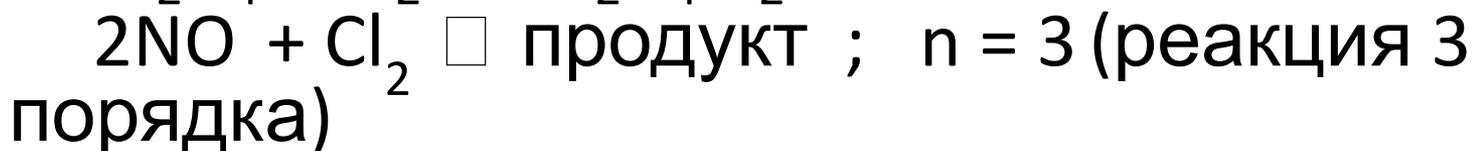
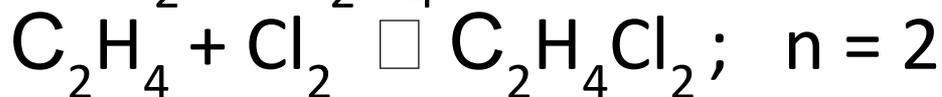
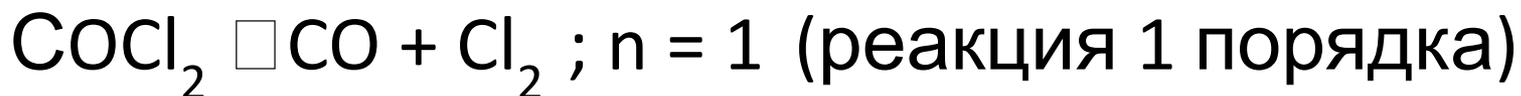
- **Порядок  $n_i$  реакции по компоненту** – это показатель степени при концентрации  $i$ -го реагентов в кинетическом уравнении;
- **Общий порядок  $n$  реакции** – сумма показателей степеней при концентрациях всех реагентов:

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

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

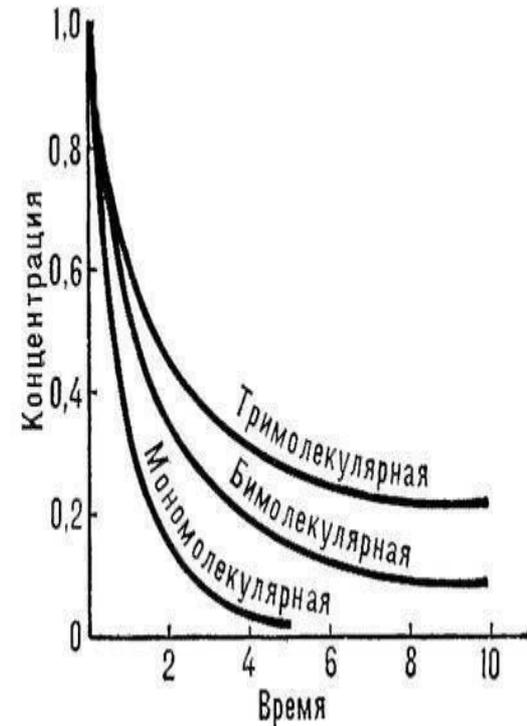
$$r = kC_A^{1/2}C_B^{3/2}$$

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.

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



# Формальная кинетика простых реакций

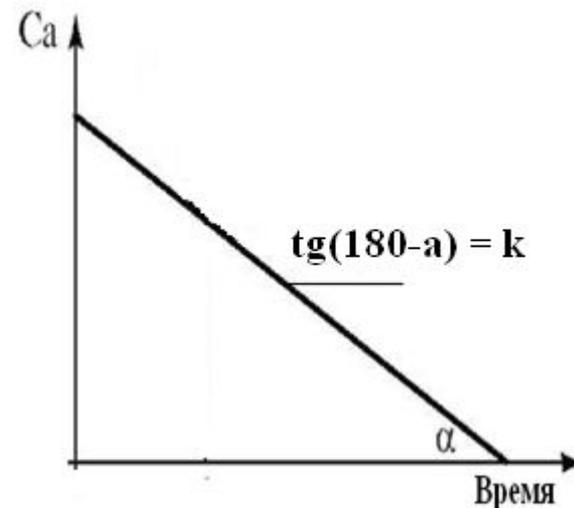
Лекция 2

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  $c_{1/2} = c_0/2$

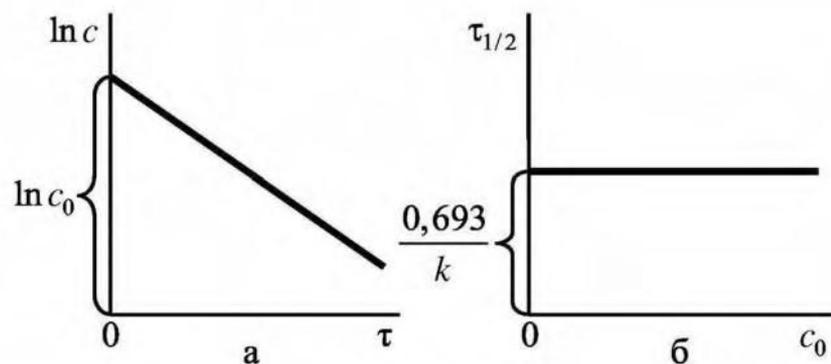
$$C_A = C_A^0/2 = C_A^0 - kT_{1/2} \quad \square \quad T_{1/2} = C_A^0/2k$$

# Реакция 1 порядка

- $A \rightarrow \text{продукт}$  ;  $\nu_A = 1$

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

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



- Изменение в процессе реакции количества  $i$ -вещества связано с химической переменная 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  $\tau$

В общем случае:

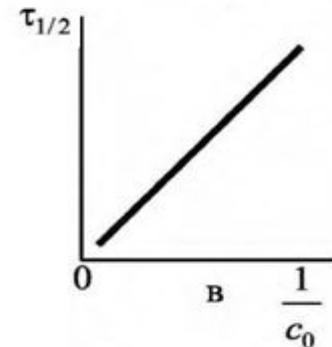
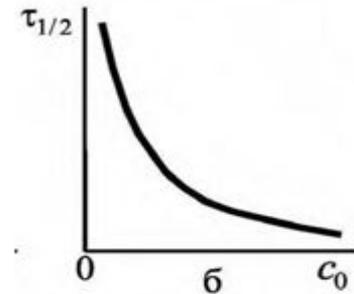
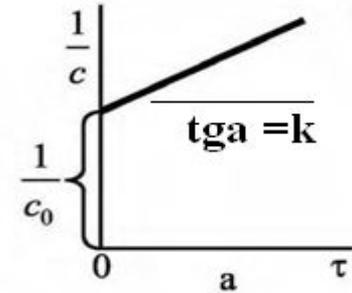
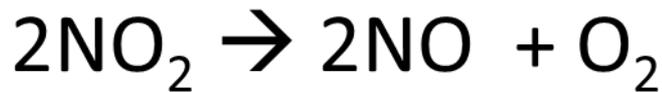
$$r_i = \frac{1}{\nu_i} * \frac{dn_i}{d\tau}$$

- $A + B \rightarrow \text{продукт}; \nu_A = 1$

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

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

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



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

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

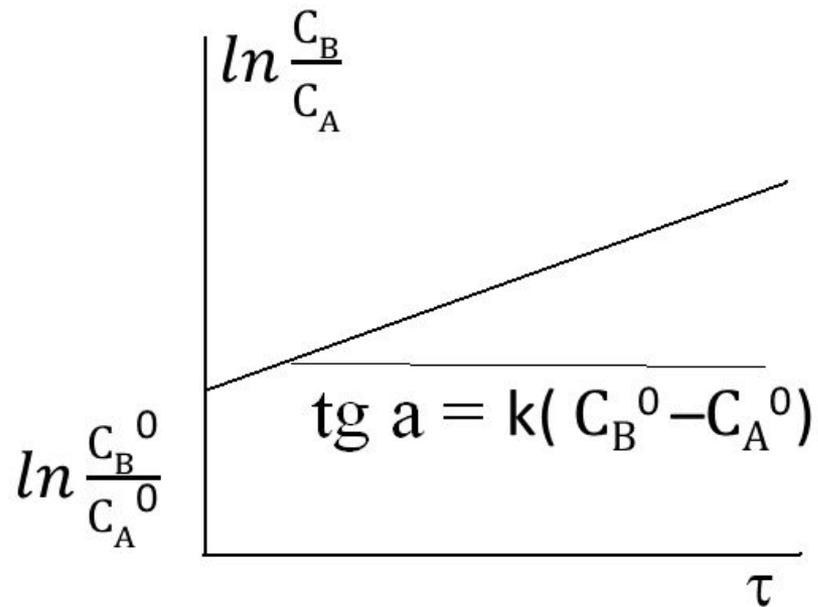
$$P = \frac{1}{(C_B^0 - C_A^0)} ; Q = \frac{1}{(C_A^0 - C_B^0)}$$

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

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

# 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 !

