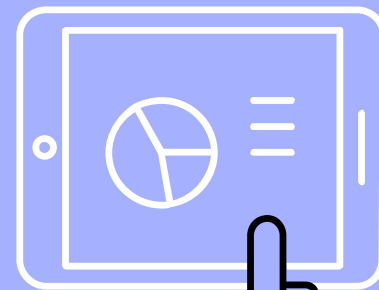
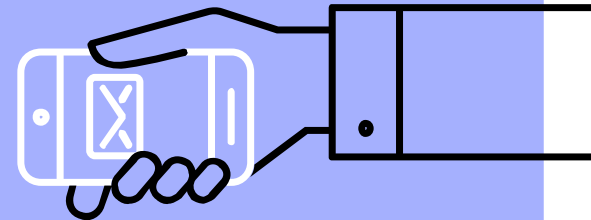
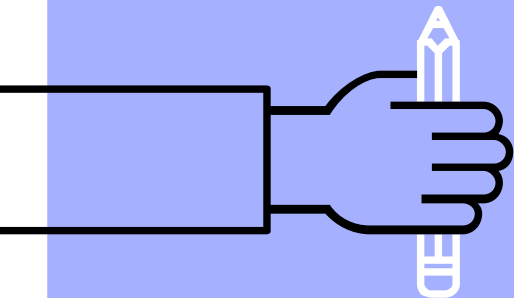
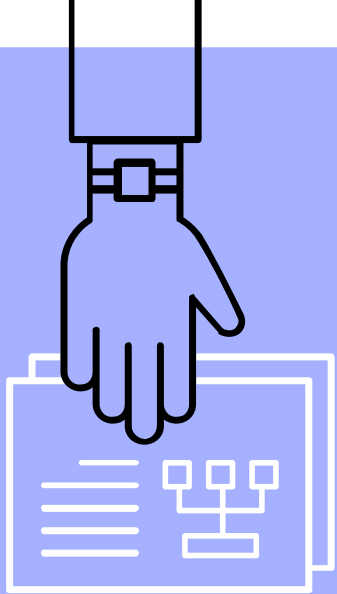


Основные понятия
химической кинетики.
Скорость химической
реакции



Вопросы лекции:

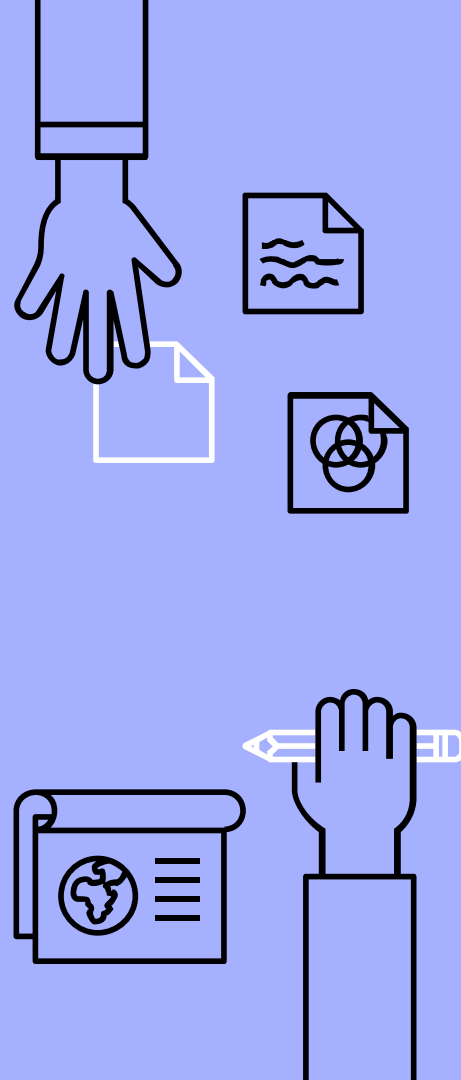
1. Предмет химической кинетики, его задачи и цели.

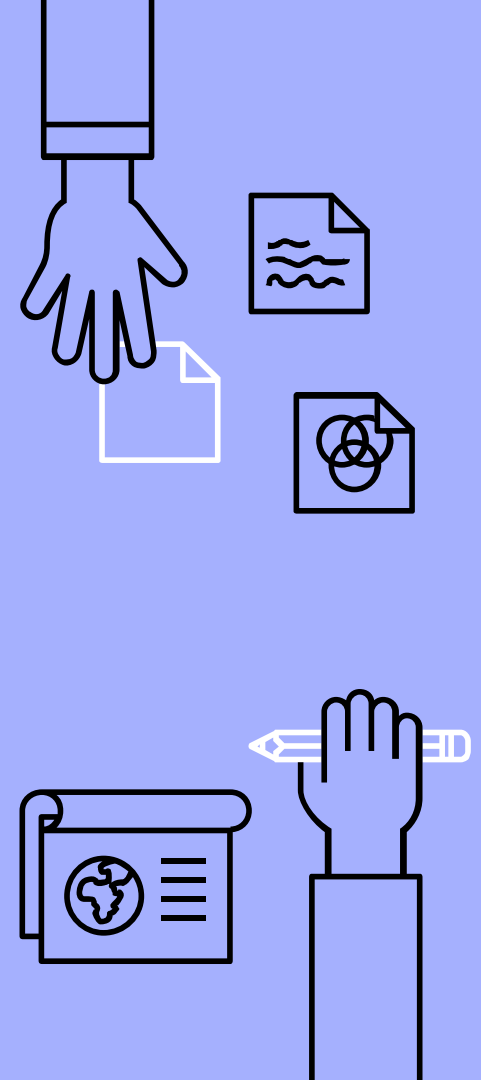
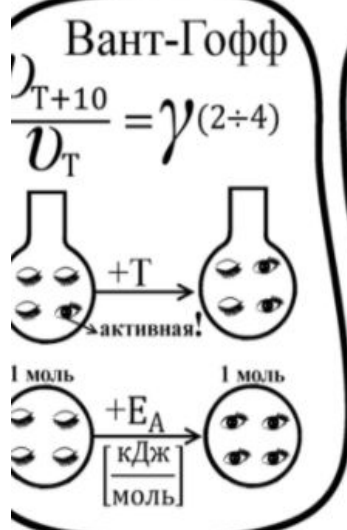
2. Скорость химической реакции, факторы, влияющие на скорость реакции.

3. Основные постулаты химической кинетики.

4. Последовательность и молекулярность реакции.

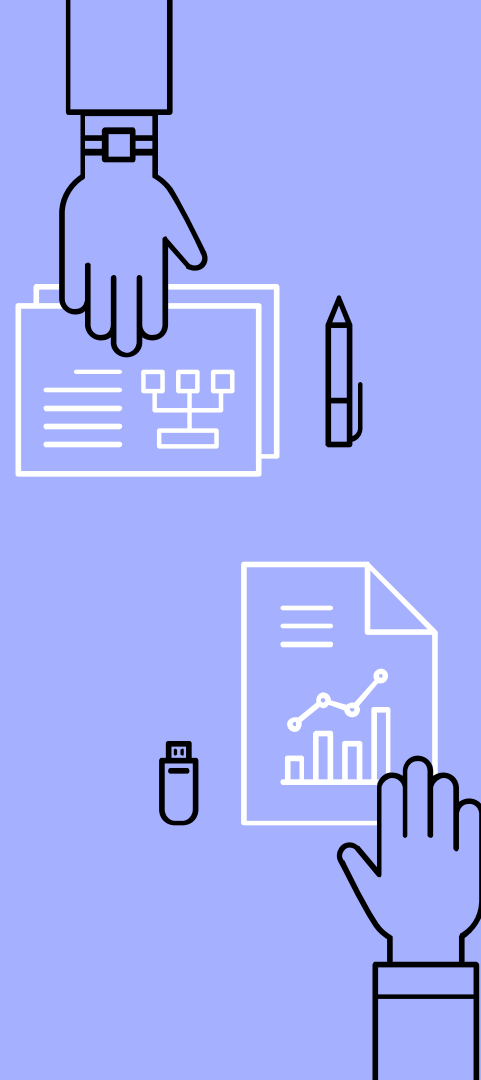
5. Типы реакции



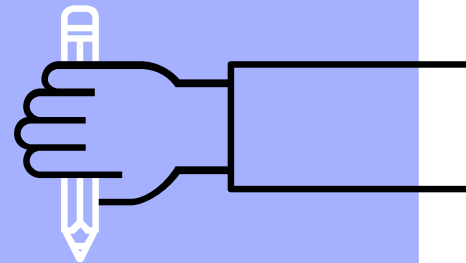


Задачи химической кинетики

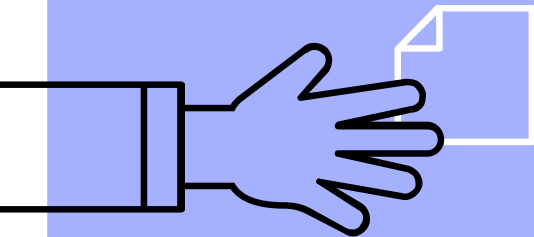
- ▶ Описание скоростных закономерностей химических процессов.
- ▶ Расшифровка механизма хим. процессов, включающего в себя как элементарные стадии, так и макроскопические факторы, связанные с явлениями переноса вещества;
- ▶ Вычисление скорости протекания химических процессов, расчет реакторов и обеспечение исходными данными промышленного проектирования технологических процессов и аппаратов для них.



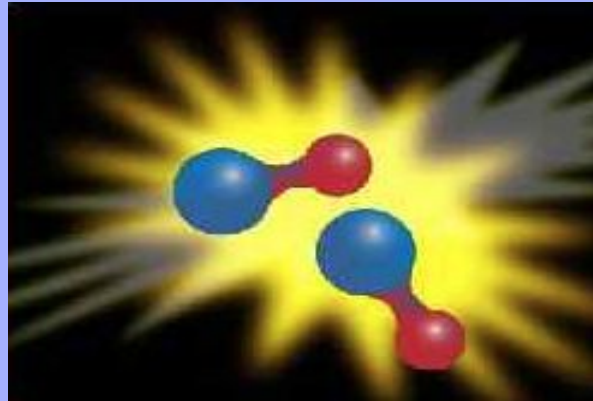
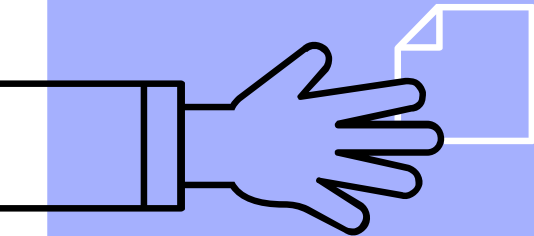
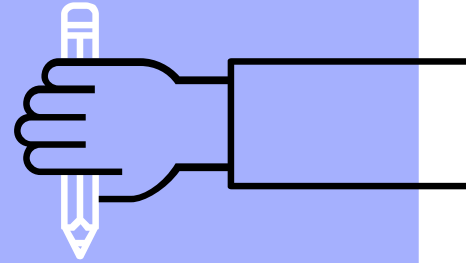
Химическая кинетика изучает механизм и скорость химических превращений. Уравнения химической кинетики служат основой для расчетов технологических процессов и аппаратуры в химической промышленности.



Скорость химической реакции - это число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).



Химическая кинетика
рассматривает предмет своего
исследования в
диалектическом развитии
процесса во времени и в
пространстве.



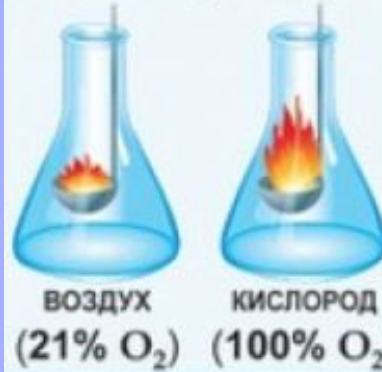
$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

Скорость реакции зависит от:

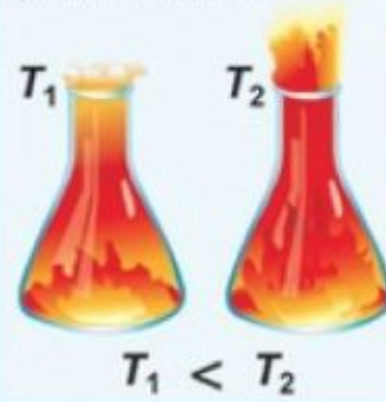
Факторы
влияющие на
скорость реакции:

1. Концентрация реагентов,
2. Температура,
3. Давление,
4. Наличие катализатора,
5. Инициаторы,
6. Электромагнитное излучение,
7. Электрический потенциал и сила тока.

1) КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ



2) ТЕМПЕРАТУРЫ



3) ПРИСУТСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА



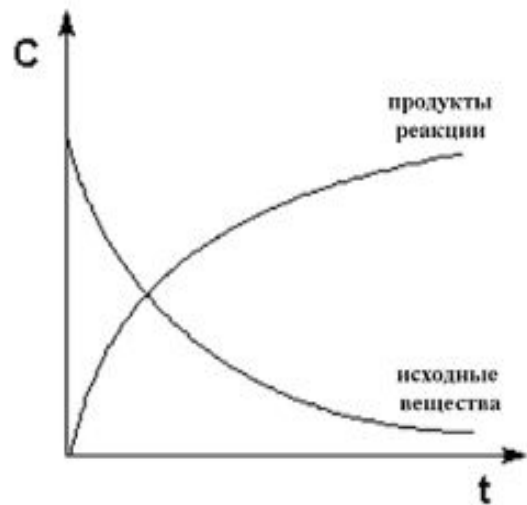


“

▷ *Скорость химической реакции есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.*



Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ



Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени есть кинетическая кривая.



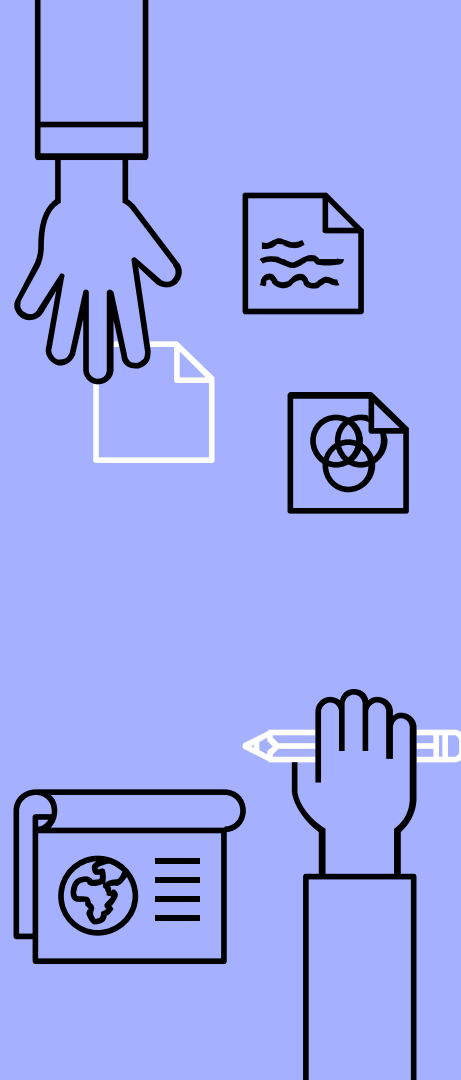
$$- \frac{dC_A}{dt}$$

$$- \frac{dC_B}{dt}$$

$$\frac{dC_C}{dt}$$

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

$$V_{\text{ИСТ}} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \text{tg } \alpha$$



Полное и краткое определение скорости реакции может быть через степень превращения

Истинная скорость реакции определяется как изменение степени превращения вещества в единицу времени в единице объема.

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt},$$

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt},$$

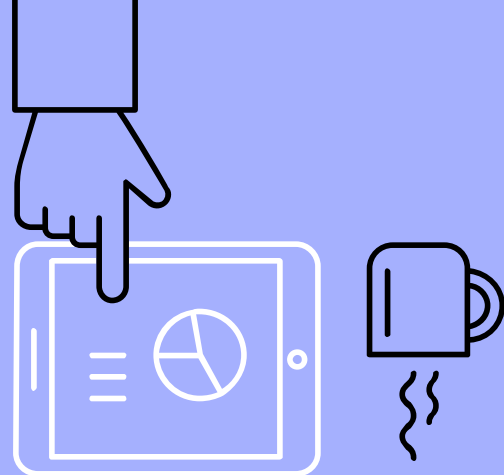
$$r = \nu_i^{-1} \frac{dC_i}{dt},$$

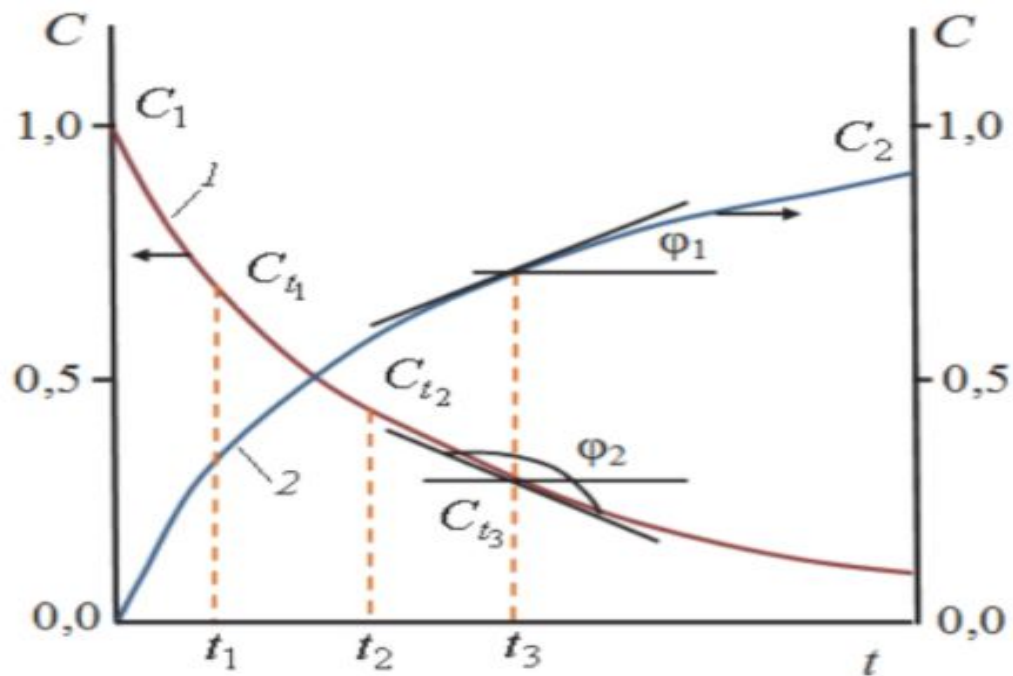
$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt},$$

Общая (средняя) скорость реакции определяется экспериментальной зависимостью $C_i=f(t)$

$$\bar{r} = \nu_i^{-1} \frac{C_{i2} - C_{i1}}{t_2 - t_1},$$

в определенном промежутке времени





$$r = v_i^{-1} \frac{dC_i}{dt} = v_1^{-1} \operatorname{tg} \varphi_1 = v_2^{-1} \operatorname{tg} \varphi_2$$

Зависимость концентрации от времени

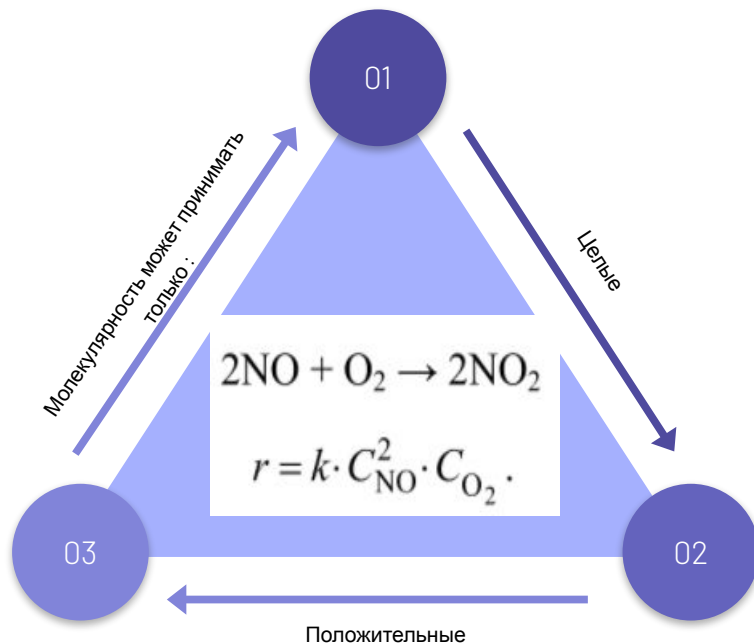
Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов описывается *основным постулатом химической кинетики* – законом действующих масс, сформулированным К. Гульдбергом и П. Вааге (1879 г.), согласно которому *скорость реакции равна произведению концентраций реагентов, участвующих в химическом процессе, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам реакции.*



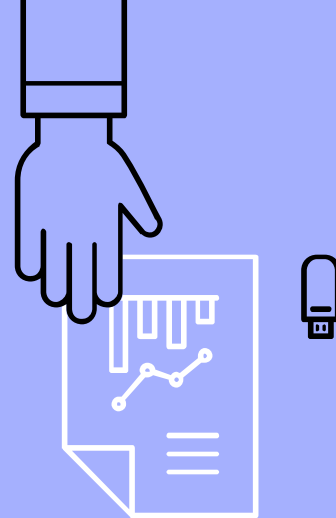
$$r = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

где k – коэффициент пропорциональности, или *константа скорости реакции*; k не зависит от концентраций реагирующих веществ и времени. Она численно равна скорости реакции в условиях, когда концентрация каждого из исходных веществ равна единице.

Число молекул, вступающих в элементарный акт (отдельная ступень) химической реакции, происходящей за одно столкновение реагирующих молекул, называется **молекулярностью** реакции.



- Моно-
- Би -
- Три-



Для сложных химических реакций уравнение скорости реакции записывают в виде

$$r = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot \dots \cdot C_i^{n_i},$$

где показатели n_i находят на основе опытных данных. Это уравнение называется *дифференциальным уравнением скорости химической реакции*.

Математические выражения, связывающие время и концентрации веществ, называют *кинетическими уравнениями*, а графики изменения концентрации со временем – *кинетическими кривыми*.

$$r = k \prod C_i^{n_i},$$

Число столкновений молекул данного вещества А с молекулами других реагирующих веществ пропорционально концентрации молекул А, число тройных столкновений двух молекул вещества А с молекулой другого компонента пропорционально квадрату концентрации и т. д. Поэтому, если бы реакция протекала в одну элементарную стадию, в одном соударении всех реагирующих молекул, ее скорость должна была бы быть пропорциональной концентрации реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.



На самом деле в связи со стадийностью химических реакций, а также незначительной вероятности одновременного столкновения более чем трех молекул. Реакции протекают путем последовательных (бинарных редко тройных) соударений, и концентрации реагирующих веществ входят в основное уравнение химической кинетики в *некоторых степенях, называемых порядками реакции*, неравных стехиометрическим коэффициентам:

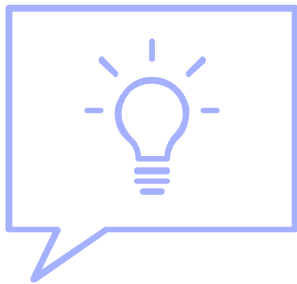
$$r=k \cdot [A]^{b/2} \cdot [B]^a$$

Порядок реакции отражает суммарную кинетическую зависимость скорости всей многостадийной реакции от концентрации реагирующих веществ, а молекулярность механизм элементарных стадий сложного процесса.

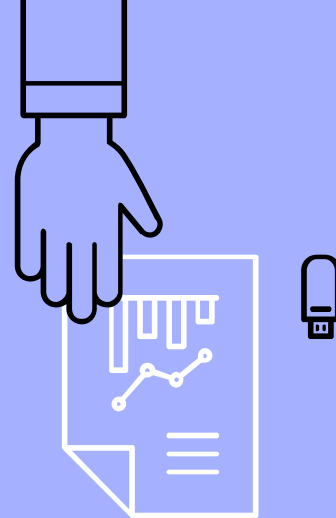
Поэтому порядок и молекулярность совпадают лишь для простых по механизму реакций.

Основными параметрами химического процесса, влияющими на его скорость, являются концентрации реагирующих веществ и температура.

Скорость реакции - число молей n данного вещества, расходующегося (или образующегося) в единицу времени t в единице объема V (для гетерогенных – на единице площади).



Типы реакции



Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется ее механизмом. Различают *детальный механизм химического процесса*, т. е. последовательность элементарных актов (одностадийных реакций), и *стадийный механизм*, как совокупность химических и макроскопических стадий (подвод реагирующих веществ, т. е. диффузия к зоне реакции, адсорбция или растворение, собственно реакция, отвод продуктов и т. д.)

Протекание всей совокупности стадий представляет собой химический процесс.

Закономерности кинетики химических процессов существенно зависят от **фазового состава системы**. Поэтому различают:

а) химические процессы, протекающие в однородной среде, т. е. в пределах одной (жидкой, газообразной) фазы. Реакция протекает во всем объеме системы;

б) химические процессы, протекающие в многофазных (более двух) системах. Они называются *гетерогенными*. В этих случаях сферой реакции обычно является поверхность (граница) раздела фаз.

В соответствии с этим химическую кинетику можно разделить на три части:

- 1) кинетика гомогенных реакций;
- 2) кинетика гетерогенных реакций, протекающих обычно на поверхности раздела фаз;
- 3) кинетика твердофазных реакций.



THANKS!

Any questions?



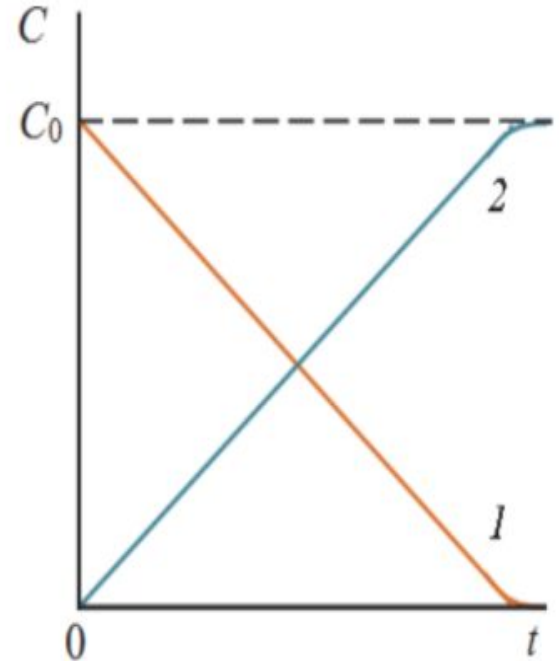
Реакции нулевого порядка

- ▶ Скорость протекания химических реакций нулевого порядка не зависит от концентрации, т.е. она const.

$$-\frac{dC}{dt} = k.$$

$$C = C_0 - kt,$$

где C_0 – начальная концентрация; C – текущая концентрация.



Реакции первого порядка

Для реакций первого порядка, например, $A \rightarrow$ Продукты, скорость пропорциональна концентрации реагирующего вещества, т. е.

$$r = \frac{dx}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_1 C,$$

$$-\frac{dC}{C dt} = k_1 dt,$$

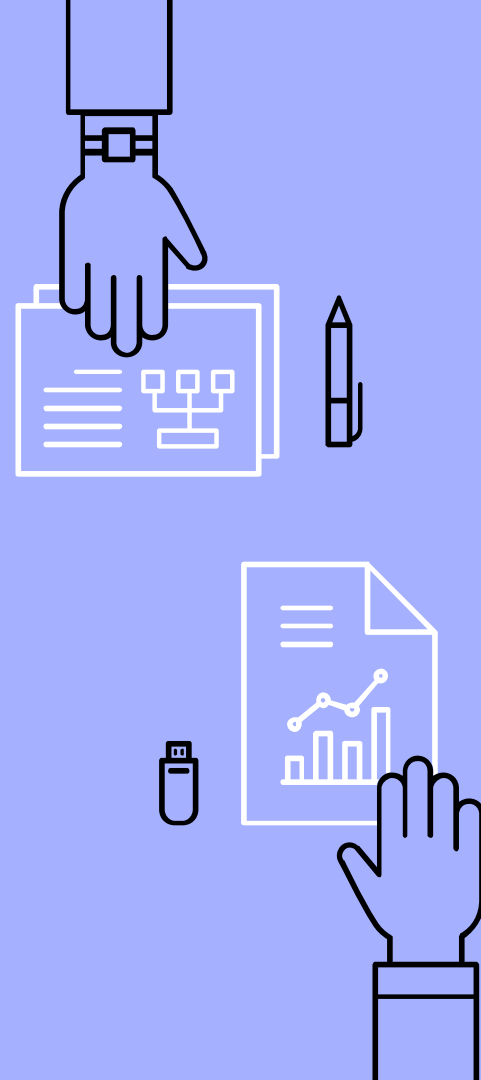
$$k_1 t = -\ln C + \text{const.}$$

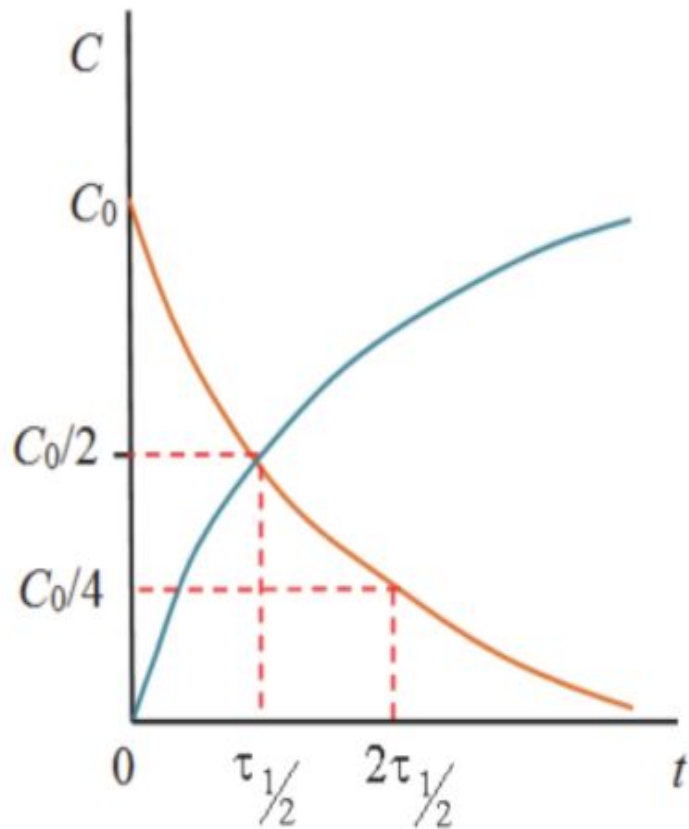
$$\text{const} = \ln C_0,$$

$$k_1 t = \ln \frac{C_0}{C} = \ln \frac{C_0}{C_0 - x},$$

$$x = C_0 (1 - e^{-k_1 t}),$$

$$C = C_0 \exp(-k_1 t).$$





Кинетические кривые для реакции первого порядка

$$k_1 t = \ln \frac{C_0}{C} = \ln \frac{C_0}{C_0 - x},$$

с учетом того, что $C_{\tau_{1/2}} = C_0/2$,

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1},$$

$$k_1 = r_t / C_t.$$

Этот метод определения констант скоростей не всегда применим из-за трудностей точного установления скорости реакции в момент времени t .

Для кинетической характеристики химических процессов часто пользуются величиной, называемой *периодом полураспада* $\tau_{1/2}$ – это время, за которое расходуется половина взятого количества вещества $C_0/2$

Константы скоростей реакций определяют из опытных данных. Для реакций первого порядка значения k_1 могут быть найдены по скорости химической реакции и концентрации реагирующего вещества в момент времени t :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}.$$

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t,$$

Отрезок, отсекаемый зависимостью от оси ординат, позволяет определить значение исходной концентрации реагента.

К реакциям первого порядка относятся, например, процессы разложения оксида азота в газовой фазе: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

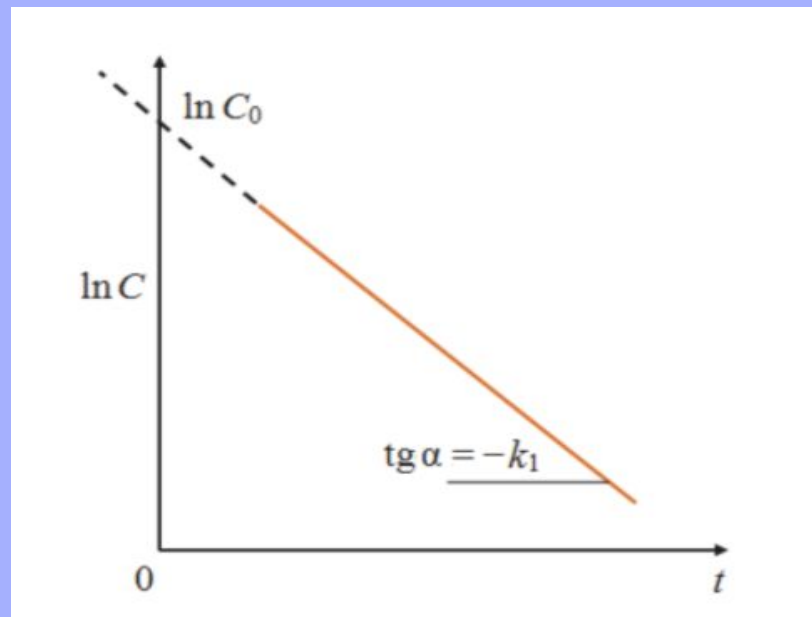


График определения константы скорости первого порядка

Реакции второго порядка

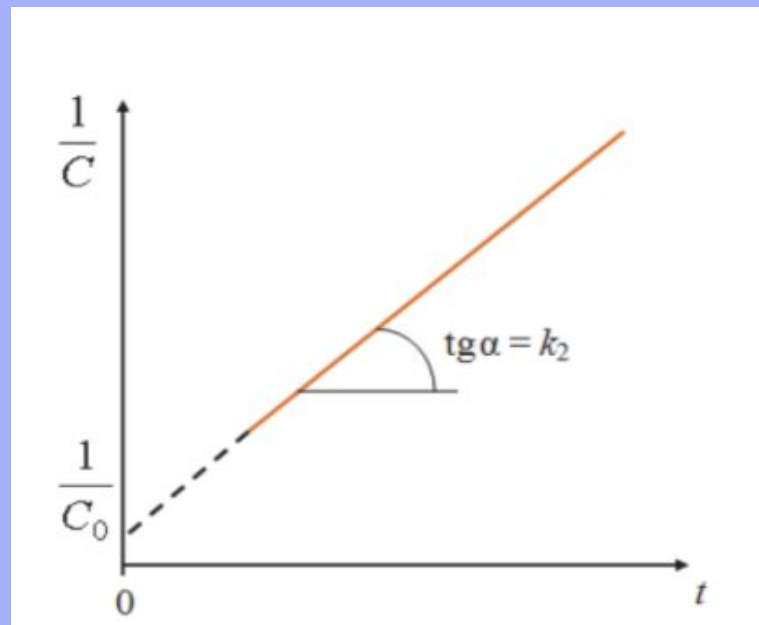
$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C_A C_B.$$

- при $t = 0$ $C_A = C_{0_A} = a$ и $C_B = C_{0_B} = b$;
- при $t > 0$ $C_A = a - x$ и $C_B = b - x$.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x).$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = k_2 t,$$

$$k_2 = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$



Графическое определение константы скорости
2-го порядка

Реакции второго порядка

$$(a = b = C_0)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2(C_0 - x)^2,$$

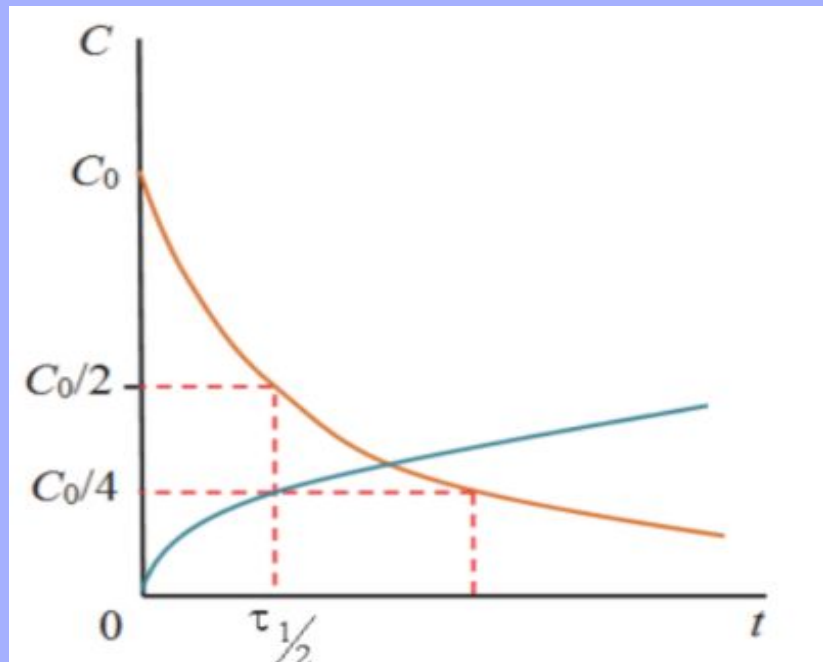
$$k_2 t = \frac{1}{C_0 - x} + \text{const},$$

$$\text{const} = -\frac{1}{C_0},$$

$$k_2 = \frac{x}{C_0 t (C_0 - x)},$$

$$x = \frac{k_2 C_0^2 t}{1 + k_2 C_0 t},$$

$$C = \frac{C_0}{1 + k_2 C_0 t}.$$



Кинетические кривые реакции 2-го порядка

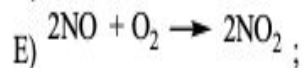
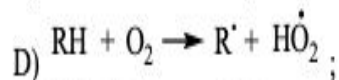
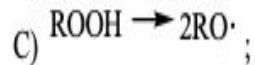
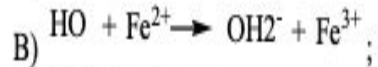
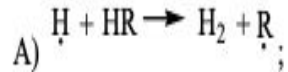
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0}.$$

Вопросы для СРО:

1. Определите во сколько раз увеличится скорость реакции, если увеличить давление в 10 раз. Скорость прямой реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HBr}(\text{г})$, при условии её элементарности ?

2. При увеличении давления в три раза скорость прямой реакции $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$, при условии её элементарности увеличивается ...

3. Какая из приведенных реакций является мономолекулярной:



4. Скорость элементарной химической реакции с увеличением времени её протекания ...

4. Математическое выражение для скорости химической реакции, идущей в одну стадию по схеме $\text{A}(\text{г}) + 2\text{B}(\text{г}) \rightarrow \text{C}(\text{г})$, описывается уравнением ...

4. Порядок и молекулярность совпадают для ... реакций

7. Период полупревращения не зависит от концентрации исходных веществ для реакции..

8. Механизмом химической реакции называется..

9. Что необходимо для протекания любой химической реакции?

10. Скоростью элементарной реакции называют...

11. Формулировка закона действия масс...

12. Порядок хим.реакции -