



Кинетика физико- химических процессов

Кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания реакций.

Задачи химической кинетики:

- 1.** количественное описание процесса;
- 2.** установление факторов, влияющих на скорость реакций;
- 3.** установление механизма процесса.

Решение этих задач позволяет определить: при каких условиях скорость процесса будет достаточной, чтобы его осуществить на практике.


Объектом изучения кинетики является система.

Система — совокупность материальных объектов (веществ или частиц), находящихся во взаимодействии, мысленно или фактически выделенных из окружающей среды.

Система может иметь реальную или воображаемую границу.

Пример:

- ✓ **Стеклянные стенки стакана, в котором слиты растворы реагирующих веществ, ограничивают химическую систему (*реальная граница*).**
- ✓ **Горящая свеча образует систему вместе с воздухом, в котором она горит, и система (пламя свечи) не имеет реальной границы, хотя мы видим пламя и можем говорить о его форме и размерах (*воображаемая граница*).**
Все то, что не входит в систему – *внешняя среда*.



Фаза – однородная часть системы, одинаковая во всех своих точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

Число и характер фаз в системе определяется экспериментально.

Обозначения:

(Т) — твердое;

(К) — кристаллическое

(Ж) — жидкое

(Г) — газообразное


Классификация систем

- ✓ В зависимости от числа фаз системы бывают:
 - **гомогенные** (однородные);
 - **гетерогенные**, состоящие из 2-х или более фаз.
- ✓ В зависимости от взаимодействия с окружающей средой системы бывают:
 - **открытые** – обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией;
 - **закрытые** – **не** обмениваются веществом, **но** обмениваются энергией;
 - **изолированные** – **не** обмениваются ни веществом, ни энергией.

Примеры:

- ✓ **Открытая:** разбавленный р-р серной кислоты в открытом стакане. В зависимости от t -ры вода будет либо испаряться из р-ра во внешнюю среду (за край стакана), если р-р нагревать, либо поглощаться серной кислотой из внешней среды (влажного воздуха за краем стакана), если р-р охлаждать.
- ✓ **Закрытая:** герметичный сосуд, в котором протекает та или иная химическая реакция.
- ✓ **Изолированная:** химическая реакция, идущая в термостате. Изменение энергии в ходе протекания реакции компенсируется включением или выключением нагревателя, в результате чего общая энергия системы будет оставаться постоянной.

Наиболее распространенными системами в природе являются открытые системы.



Состояние любой системы характеризуется набором определённых параметров – **T, P, V, S.**

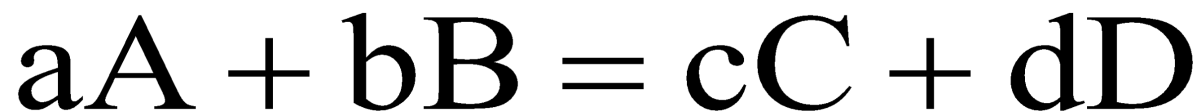
Параметры состояния – условия существования вещества.

ПРОЦЕСС – это любое изменение хотя бы одного из параметров системы.

Если при переходе системы из одного состояния в другое наблюдаются физические явления и химическая реакция – процесс называется ***физико-химическим***.

В основе физико-химических процессов лежит химическая реакция.

Уравнение химической реакции – это условная запись химической реакции при помощи *химических формул*:



исходные в-ва

продукты р-ции

реагирующие вещества

a, b, c, d — стехиометрические **коэффициенты** в уравнении реакции; показывают молярные соотношения между исходными веществами и продуктами реакции.

Химическая формула – это условная запись, отражающая качественный и количественный состав вещества.

Химические реакции не происходят путем непосредственного взаимодействия исходных молекул с прямым переходом их в молекулы продуктов реакции. В большинстве случаев реакция протекает в несколько стадий.

- **Простые реакции** — протекают в одну стадию, их стехиометрические уравнения правильно отражают реальный ход процесса.
- **Сложные реакции** — протекают через несколько промежуточных стадий, их стехиометрические уравнения не отражают реального хода процесса, а являются отражением суммарного результата нескольких стадий.
- **Механизм химической реакции** — совокупность всех стадий, через которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции.

Классификация процессов

В зависимости от наличия или отсутствия энергетических затрат процессы бывают:

1. Самопроизвольные
2. Вынужденные
3. Циклические

В зависимости от условий протекания процессы бывают:

1. Изотермические ($T = \text{const}$)
2. Изобарные ($p = \text{const}$)
3. Изохорные ($V = \text{const}$)
4. Адиабатические ($Q = 0$, система не обменивается теплотой с окружающей средой)



В зависимости от обратимости процессы
бывают:

■ **Необратимые** – идущие до конца, т.е. исх. вещества полностью превращаются в продукты реакции.

■ **Обратимые** – идущие как в прямом, так и в обратном направлении; в системе ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

Обратимые процессы идут до установления в системе равновесия, при котором:

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$$



В зависимости от агрегатного состояния процессы бывают:

- **Гомогенные** – протекают во всем объеме, реагирующие вещества находятся в одной фазе.

Пример – реакции в растворах.

- **Гетерогенные** – протекают на границе раздела фаз.

Пример – реакции окисления металлов, горение твердого и жидкого топлива.

Любая хим. реакция сопровождается разрушением имеющихся в веществе связей и образованием новых. Энергия связей превращается в теплоту или работу. Поэтому **все реакции сопровождаются определенным энергетическим эффектом.**

- **Q** – термохимический тепловой эффект реакции. Показывает энергетические изменения, происходящие в окружающей среде в результате реакции.
- **ΔH** – изменение энтальпии (теплосодержание системы) или термодинамический тепловой эффект реакции. Показывает энергетические изменения, происходящие внутри самой системы в результате реакции.

$$\Delta H = - Q$$



В зависимости от теплового эффекта
процессы бывают:

□ *эндотермические* –
поглощение теплоты

$$\underline{\Delta H > 0, Q < 0}$$

□ *экзотермические* –
выделение теплоты

$$\underline{\Delta H < 0, Q > 0}$$



Химическая реакция возможна при столкновении реагирующих частиц.

Скорость реакции – число элементарных взаимодействий (эффективных соударений частиц) в единицу времени в единице реакционного пространства.

Качественно скорость реакции можно оценить по изменению внешнего признака реакции – изменению цвета, выделению газа, выпадению осадка.

Для количественной оценки в кинетике используются понятия *средней*, *относительной* и *мгновенной* скорости р-ции.

На практике чаще используют понятие **относительной** скорости:

$$\frac{1}{\tau}, \text{ с}^{-1}$$

τ (тау) – время реакции, определяется по проявлению качественных признаков реакции.

Скорость гомогенных реакций измеряется количеством вещества системы, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени на единицу объема.

Т.к. количество вещества (моль), отнесенное к занимаемому им объему (л) есть **молярная концентрация** ($C = n/V$, моль/л), **скорость гомогенной химической реакции определяется изменением концентрации одного из веществ, участвующих в процессе, за единицу времени.**

Безразлично, конц-цию какого из реагирующих в-в брать для измерения скорости, т.к. конц. всех реагентов изменяются в эквивалентных количествах.

$$[\nu] = \text{моль/л}\cdot\text{с}$$

Скорость гетерогенных реакций измеряется количеством вещества системы, вступающего в реакцию или образующегося за единицу времени на единицу поверхности раздела фаз.

Т.к. процесс осуществляется не в объеме твердого вещества, а на поверхности, концентрация его остается постоянной, поэтому **скорость гетерогенных реакций определяется изменением концентрации газообразных или жидких веществ.**

$$[v] = \text{моль/м}^2 \cdot \text{с}$$

!!! Скорость реакции зависит от:

- 1)** природы реагирующих веществ;
- 2)** условий протекания реакции – концентраций реагентов, температуры, давления (для газов);
- 3)** присутствия катализаторов;
- 4)** величины реагирующей поверхности веществ (для гетерогенных реакций).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

!!! Закон действующих масс (ЗДМ) –

скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Математическое выражение ЗДМ

Для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

где v — скорость реакции;

k — константа скорости;

C_A и C_B — концентрации реагентов
A и B, моль/л;

a , b — стехиометрические
коэффициенты в уравнении реакции.

В газовой смеси парциальное давление каждого газа пропорционально числу молекул этого газа, содержащихся в данном объеме. Следовательно, парциальные давления газов являются мерами их концентраций и **в выражении ЗДМ применительно к газовым реакциям** вместо концентраций могут быть указаны парциальные давления газов:

$$U = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b$$

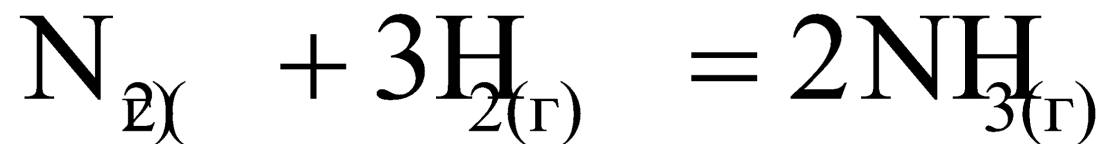
где P – парциальное давление (часть общего давления газовой смеси, обусловленная наличием в ней данного газа)

Примечание: т.к. по уравнению состояния идеального газа $P = C \cdot R \cdot T$, то:

$$U_{(C)} \neq U_{(P)}$$

Пример.

Гомогенная реакция:



$$v = k \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3$$

или
$$v = k \cdot P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3$$

Физический смысл зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих в-в:

В химической кинетике исходят из положения, что **реагируют те частицы, которые сталкиваются**. Только при соударении частиц, когда они находятся в силовом поле друг друга, возможно взаимное возбуждение электронов, необходимое для разрушения старых и образования новых связей.

!!! Число столкновений пропорционально числу частиц. Чем больше конц., тем больше частиц. След-но, скорость реакции пропорциональна концентрации веществ и с увеличением концентрации возрастает.

Т.е.:

> конц-ция → > частиц → > столкновений → > скорость!

Физический смысл k :

Константа скорости показывает, с какой скоростью идет реакция при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Следовательно, k **не** зависит от концентрации и характеризует влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом.

Химический смысл k :

Константа скорости является количественной мерой реакционной способности молекул.

Число реагирующих молекул и число их столкновений не одно и то же, поэтому в выражении ЗДМ скорость реакции не равна, а пропорциональна произведению концентраций.

Факторы, влияющие на константу скорости:

!!! Константа скорости зависит от:

- ✓ природы реагирующих веществ;
- ✓ температуры;
- ✓ присутствия катализаторов.

!!! Константа скорости **не** зависит

- ✓ концентрации;
- ✓ давления.

ЗДМ справедлив только для простых реакций. Для сложных реакций ЗДМ справедлив для каждой отдельной стадии, но не для всего процесса в целом. Скорость сложной химической реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии.

Стадии гетерогенной реакции:

- 1) процесс переноса (диффузия) исходных веществ к поверхности раздела фаз;
- 2) адсорбция (осаждение) реагирующих веществ на поверхности;
- 3) **сама химическая реакция (лимитирующая стадия);**
- 4) десорбция (удаление) продуктов реакции от границы раздела фаз;
- 5) диффузия продуктов реакции по всему объёму.

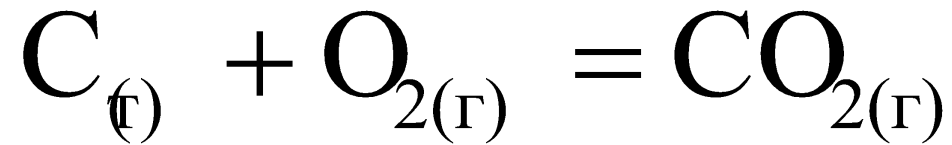
ЗДМ для гетерогенных реакций

Концентрации твердых веществ постоянны и включены в константу скорости, поэтому в уравнение ЗДМ входят только концентрации газообразных или жидких веществ.

Т.е. скорость гетерогенных реакций определяется изменением концентрации газообразных или жидких веществ.

Пример.

Гетерогенная реакция:



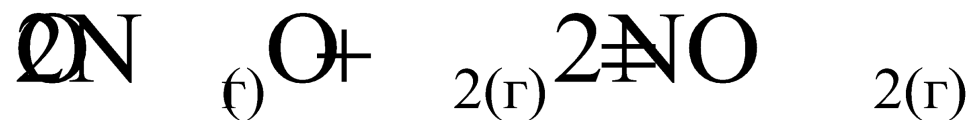
$$v = k \cdot C_{O_2}$$

или

$$v = k \cdot P_{O_2}$$

Пример:

Как изменится скорость реакции,



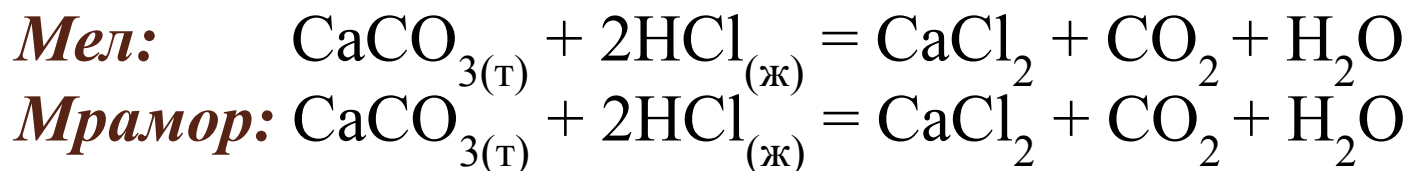
если:

- а) увеличить давление в системе в 3 раза;
- б) уменьшить объем системы в 3 раза;
- в) повысить концентрацию NO в 3 раза?

Зависимость скорости гетерогенной реакции от величины поверхности реагирующих веществ

Скорость реакции в гетерогенных процессах пропорциональна поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Чем больше поверхность соприкосновения реагентов, тем больше вероятность столкновения молекул веществ, находящихся в разных фазах, и, след-но, тем больше скорость гетерогенного взаимодействия.



$$v_{\text{мел}} = k_{\text{мел}} \cdot C_{\text{HCl}}^2$$

$$v_{\text{мр}} = k_{\text{мр}} \cdot C_{\text{HCl}}^2$$

Масса навески мела и мрамора одинаковая, объем используемой кислоты одинаковый, степень измельчения веществ одинаковая.

!!! Величина поверхности мела больше, чем у мрамора, зн., реакционная способность молекул у мела выше, вероятность столкновения частиц больше. Поэтому

$$k_{\text{мела}} > k_{\text{мрамора}} \quad \rightarrow \quad v_{\text{мела}} > v_{\text{мрамора}}$$

Зависимость скорости реакции от температуры

При повышении температуры скорость реакции увеличивается.

Для количественного описания температурных эффектов используются два основных соотношения:

- **правило Вант-Гоффа**
- **уравнение Аррениуса**

!!! Правило Вант-Гоффа

При повышении температуры на **10 градусов** скорость большинства реакций увеличивается в **2 – 4 раза**:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Учитывая, что при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л, скорость реакции численно равна константе скорости **k**, уравнение можно записать:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

$\Delta T = T_2 - T_1$; γ (*гамма*) – температурный коэффициент скорости реакции (*значение от 2 до 4*).

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

При $\Delta T = 10K$:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma$$

Следовательно,

Физический смысл γ :

коэффициент показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

Зависит от природы веществ и катализатора.

Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует **обратно пропорциональная** зависимость:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

Пример:

Во сколько раз возрастет
скорость реакции при
повышении температуры с 10
до 30 °С ($\gamma = 3$)?

Уравнение Аррениуса

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

При переходе от натурального логарифма к десятичному:

$$k = A \cdot 10^{-\frac{E_a}{2,3 RT}}$$

k – константа скорости;

A – предэкспоненциальный множитель;

e – основание натурального логарифма, **$e=2,72$** ;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, **$R=8,314$ Дж/моль·К**;

T – абсолютная температура, К.

Предэкспоненциальный множитель A – постоянная величина для каждой конкретной реакции, характеризует общее число столкновений с благоприятной ориентацией в пространстве.

Не зависит от температуры.

Энергия активации E_a — минимальная дополнительная энергия, которую нужно сообщить средней энергии частиц, чтобы произошло взаимодействие.

Зависит от природы веществ и катализатора.

Значения E_a всегда > 0 .

Универсальная газовая постоянная R – произведение постоянной Больцмана k (Дж/К) на число Авогадро N_A (1/моль): $R = k \cdot N_A$.

По теории Аррениуса к химическому взаимодействию приводят не все столкновения, а **столкновения только активных молекул** – частиц, запас энергии которых больше или равен E_a .

Число таких молекул представляет малую долю общего числа частиц и по закону распределения Больцмана определяется значением множителя:

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Если все молекулы реакционноспособны, т.е. каждое столкновение приводит к химической реакции, то $E_a = 0$. Тогда $k \rightarrow A$ и $A = k_{\max}$. Тогда ур. Аррениуса можно записать в виде:

$$k = k_{\max} e^{-\frac{E_a}{RT}} \rightarrow$$

$$\frac{k}{k_{\max}} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \rightarrow$$

Физический смысл экспоненциального множителя:

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

определяет отношение фактической скорости реакции при заданной температуре и единичных концентрациях к максимально возможной, т.е.

определяет долю активных молекул в системе.

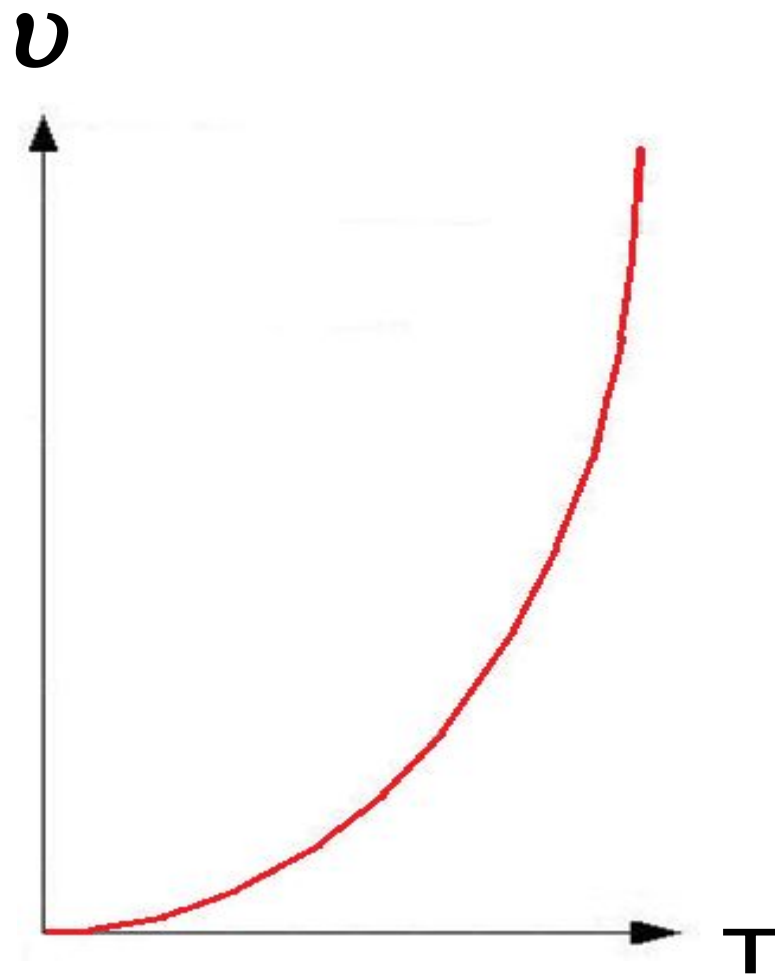
Анализ уравнения Аррениуса:

1) Повышение температуры увеличивает значение экспоненциального множителя, т.е. **повышение температуры вызывает резкое увеличение числа активных молекул.**

Следовательно, с ростом температуры по экспоненте возрастает число эффективных столкновений частиц.

Поэтому скорость реакции при постоянной концентрации с увеличением температуры возрастает по экспоненциальному закону:

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



Вывод:

К химическому взаимодействию приводят столкновения только активных молекул – частиц, запас энергии которых больше или равен E_a . При увеличении температуры увеличивается число активных молекул. Следовательно, увеличивается число эффективных столкновений частиц. Поэтому с увеличением температуры скорость реакции возрастает.

2) Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать:

— как изменится скорость реакции при известном изменении температуры и значении E_a

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad \text{или} \quad \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

— E_a , если известно, как изменится скорость при известном изменении температуры

$$E_a = \frac{R T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

Пример:

Скорость некоторой химической реакции при повышении температуры от 300 до 400 К возросла в 2^{10} раза. Определить численное значение энергии активации. Проверьте для данного примера применимость правила Вант-Гоффа.

По условию:

$$\frac{v_{400}}{v_{300}} = \frac{k_{400}}{k_{300}} = 2^{10}$$

$$E_a = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = 68,84 \text{ кДж/моль}$$

!!!

3) Чем больше значение энергии активации, тем меньше скорость реакции.

4) С увеличением температуры в большей степени возрастает скорость тех реакций, энергия активации которых больше (следствие из уравнения Аррениуса).

Пример:

При некоторой постоянной температуре T_1 протекают две реакции:

1-я : k'_{T_1} и $E_{a1} = 40$ кДж

2-я: k''_{T_1} и $E_{a2} = 120$ кДж

с бóльшей скоростью протекает 1-я реакция, но при повышении температуры до T_2 в бóльшей степени будет ускоряться 2-я реакция (с бóльшей энергией активации), т.к.

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3 R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

5) Есть две принципиальные возможности ускорения химической реакции:

- ✓ **увеличение температуры;**
- ✓ **снижение E_a с помощью катализатора.**


Введение в систему катализатора разбивает процесс на ряд промежуточных стадий, энергия активации которых меньше E_a самого процесса.

- ✓ **катализаторы $\downarrow E_a$ ($\uparrow v$)**
- ✓ **ингибиторы $\uparrow E_a$ ($\downarrow v$)**

Энергия активации

Величина E_a определяет высоту энергетического барьера реакции.

Энергетический барьер реакции — энергетический уровень реакции или тот минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было эффективным.



По пути из исходного состояния в конечное система должна преодолеть энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым избытком энергии, равным E_a , могут преодолеть этот барьер и вступить в химическое взаимодействие.

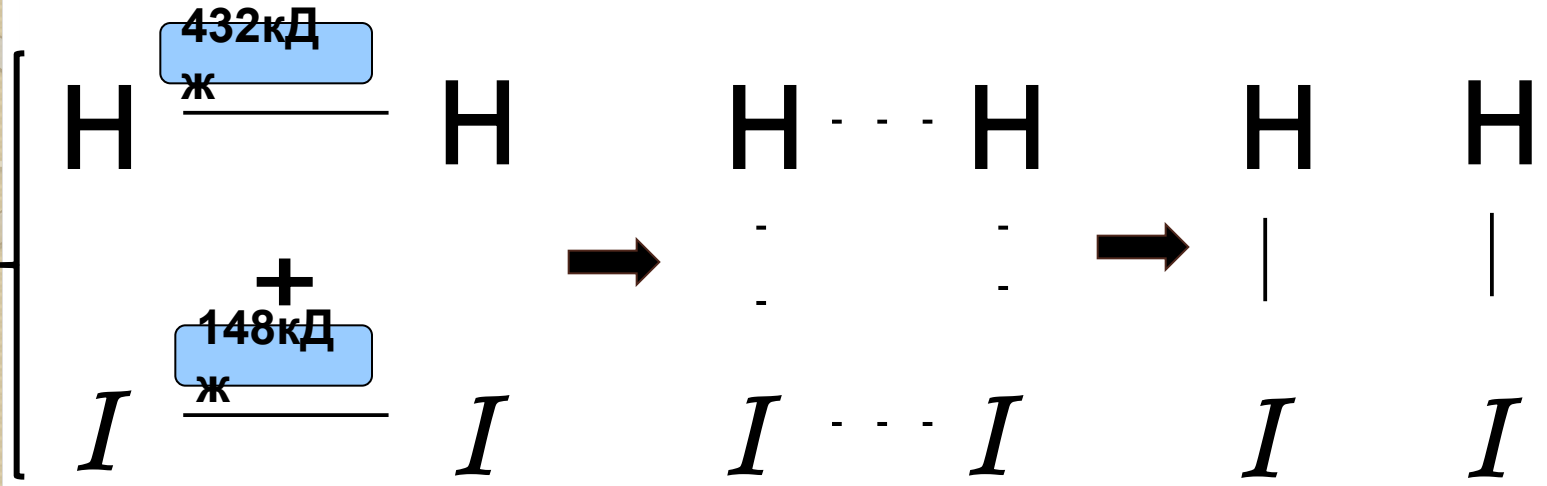
Чем меньше E_a , тем большее число молекул преодолевает энергетический барьер в единицу времени, и тем больше скорость химической реакции.

Преодоление энергетического барьера частицами исходных веществ связано с образованием активного (переходного) комплекса.

Активный комплекс — группа взаимодействующих частиц в момент соударения: старые связи ослаблены, новые наметились, но ещё не образовались.

АКТИВНЫЙ КОМПЛЕКС

580кД
ж



Исходные вещества

Активный комплекс

Продукты реакции



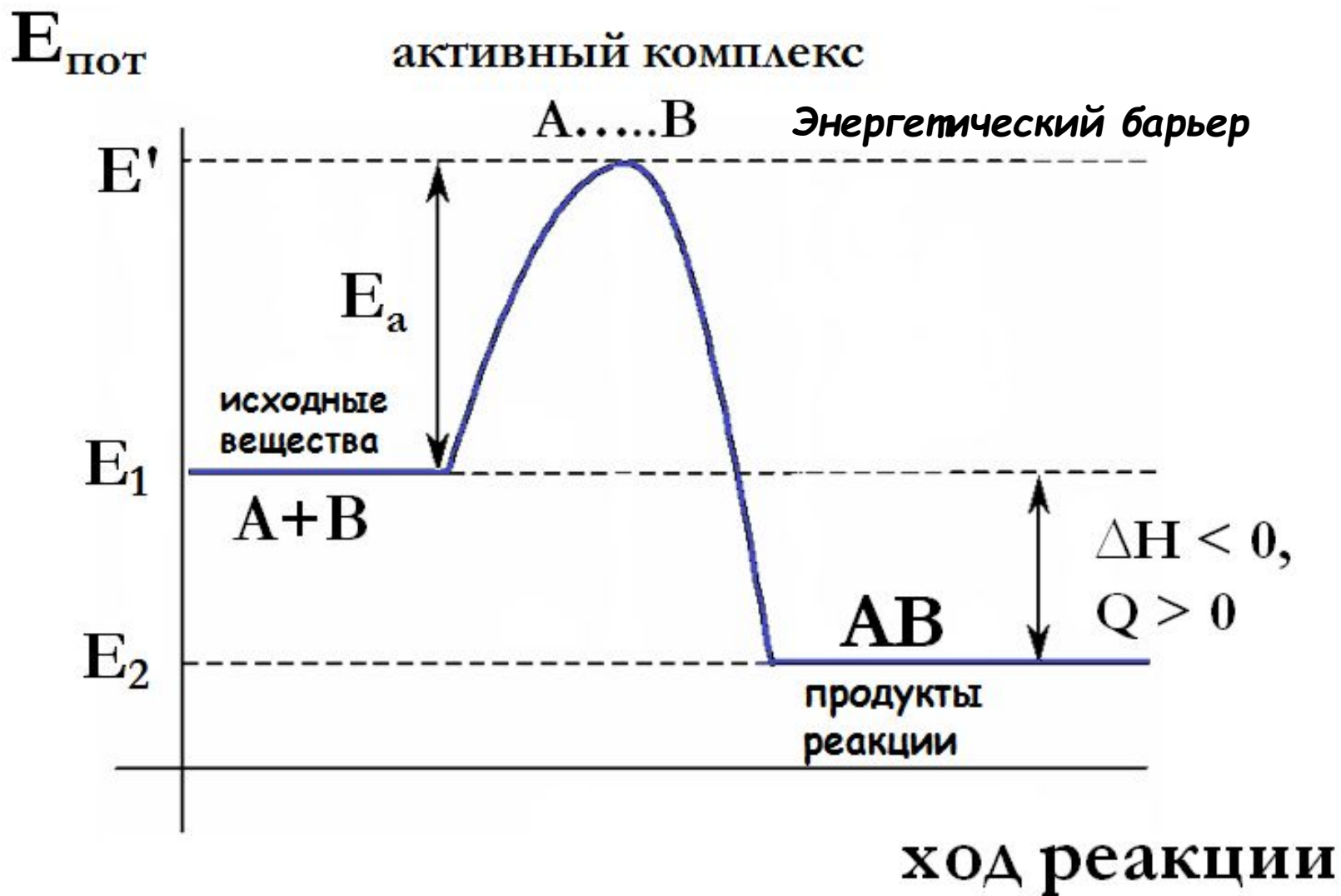
Энергетическая диаграмма реакции — описание хода реакции через изменение энергии исходных веществ.

Ось ***абсцисс*** в диаграмме — «**ход реакции**» — любой параметр процесса, который изменяется в ходе реакции.

Ось ***ординат*** — **потенциальная энергия** всей системы.

Положение любой точки на оси диаграммы «ход реакции» соответствует степени развития процесса от начального состояния исходных веществ до продуктов реакции.

Для реакции: $A + B = AB$, $\Delta H < 0$, $Q > 0$



E' – энергия активного комплекса, соответствует максимальному значению потенциальной энергии системы на пути реакции, поэтому он крайне не устойчив и распадается с образованием продуктов реакции.

E₁ – средняя энергия частиц исх. веществ

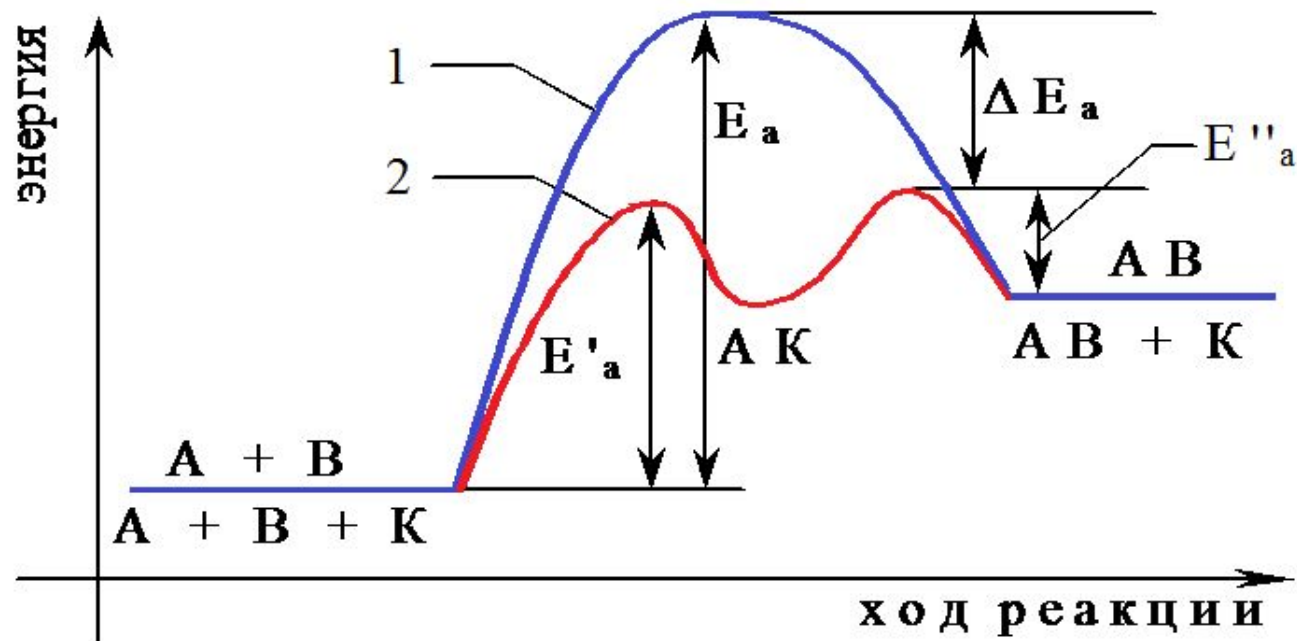
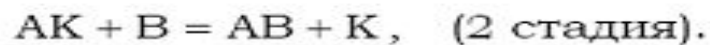
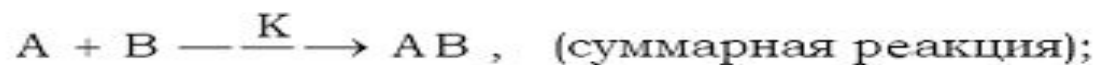
E₂ – средняя энергия частиц продуктов реакции

Из анализа диаграммы следует:

$$E_a = E' - E_1$$
$$\Delta H = E_2 - E_1, \Delta H < 0$$

В отсутствие катализаторов энергия активного комплекса E_a велика. Катализатор изменяет строение активного комплекса, при этом его энергия понижается. Активными становятся молекулы, энергия которых была недостаточна для осуществления реакции в отсутствие катализатора. В результате общее число активных молекул возрастает, катализатор остается неизменным, скорость реакции увеличивается.

Энергетический профиль реакции в присутствии катализатора



Влияние катализатора на скорость реакции: изменение энергии реакции в отсутствие (1) и в присутствии (2) катализатора