

Химическая кинетика

Химическая кинетика – это раздел химии, изучающий скорости химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость химической реакции.

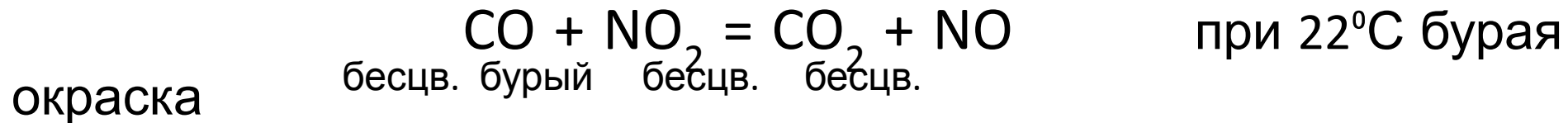
По скорости реакции химические взаимодействия бывают:

- 1) быстропротекающие (взрывы, ионные реакции, биохимические превращения);
- 2) медленнопротекающие (ржавление, радиоактивный распад).

Например, $T_{1/2}$ (период полураспада) тория (Th) 80000 лет $T_{1/2}$ урана (U) $4.5 \cdot 10^9$ лет

Скорость химической реакции

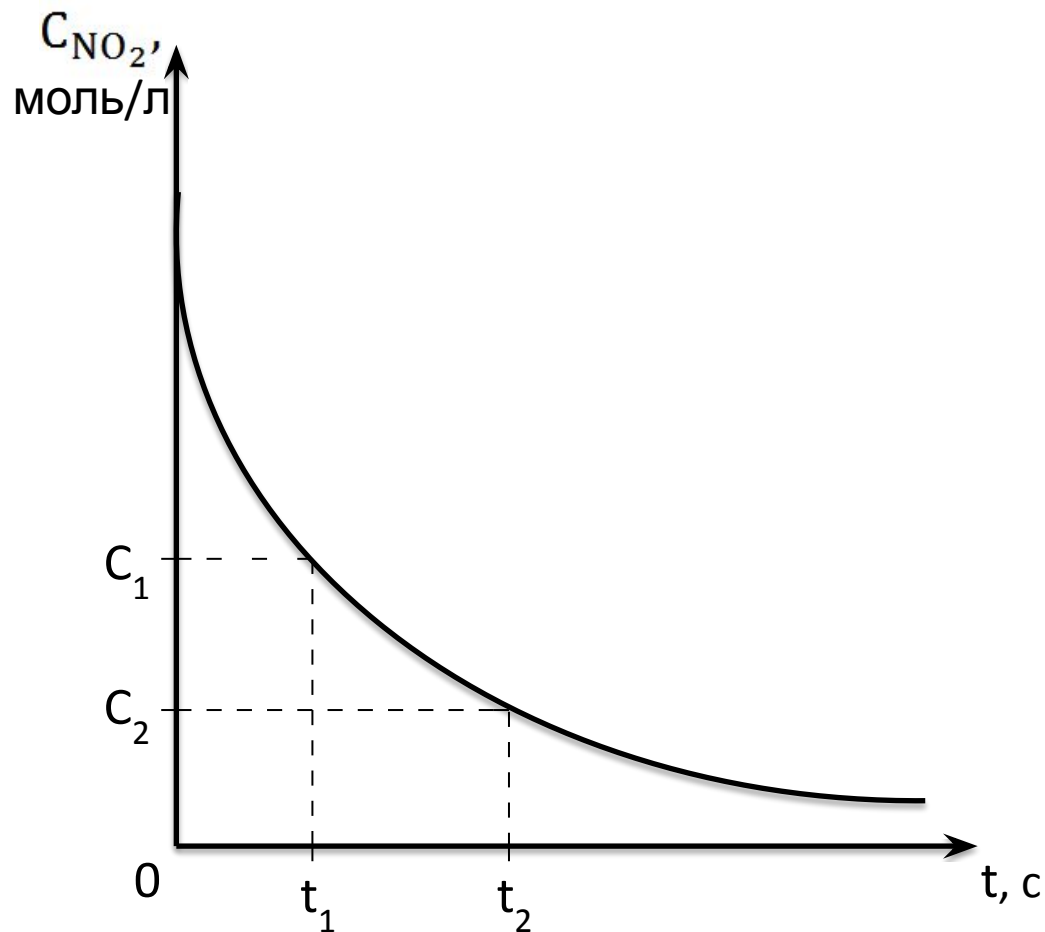
Рассмотрим реакцию взаимодействия оксида углерода(II) и оксида азота(IV).



При нагревании до 200°C интенсивность окраски постепенно уменьшается, что свидетельствует об уменьшении числа молекул NO_2 в системе.

Это можно изобразить графически.

Изменение концентрации реагента за единицу времени



Если известна концентрация NO_2 в момент времени t_1 и t_2 , то можно узнать, как быстро она меняется за промежуток времени

\bar{V}_{NO_2} , то есть узнать среднюю скорость реакции \bar{V}_{NO_2} :

$$\bar{V}_{\text{NO}_2} = - \frac{C_{2\text{NO}_2} - C_{1\text{NO}_2}}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta C_{\text{NO}_2}}{\Delta t} , [\text{моль/л}\cdot\text{с}]$$

Если есть возможность контролировать изменение концентрации продукта реакции, то среднюю скорость реакции можно определить по продукту:

$$\bar{V}_{\text{NO}} = \frac{C_{2\text{NO}} - C_{1\text{NO}}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C_{\text{NO}}}{\Delta t}$$

Скорость химической реакции – это изменение

концентрации реагента или продукта реакции за единицу времени в единице объёма для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций.

Значение \bar{V} зависит от того, каким выбран промежуток времени Δt :

чем Δt , тем точнее можно определить истинное или мгновенное значение скорости реакции.

По реагенту

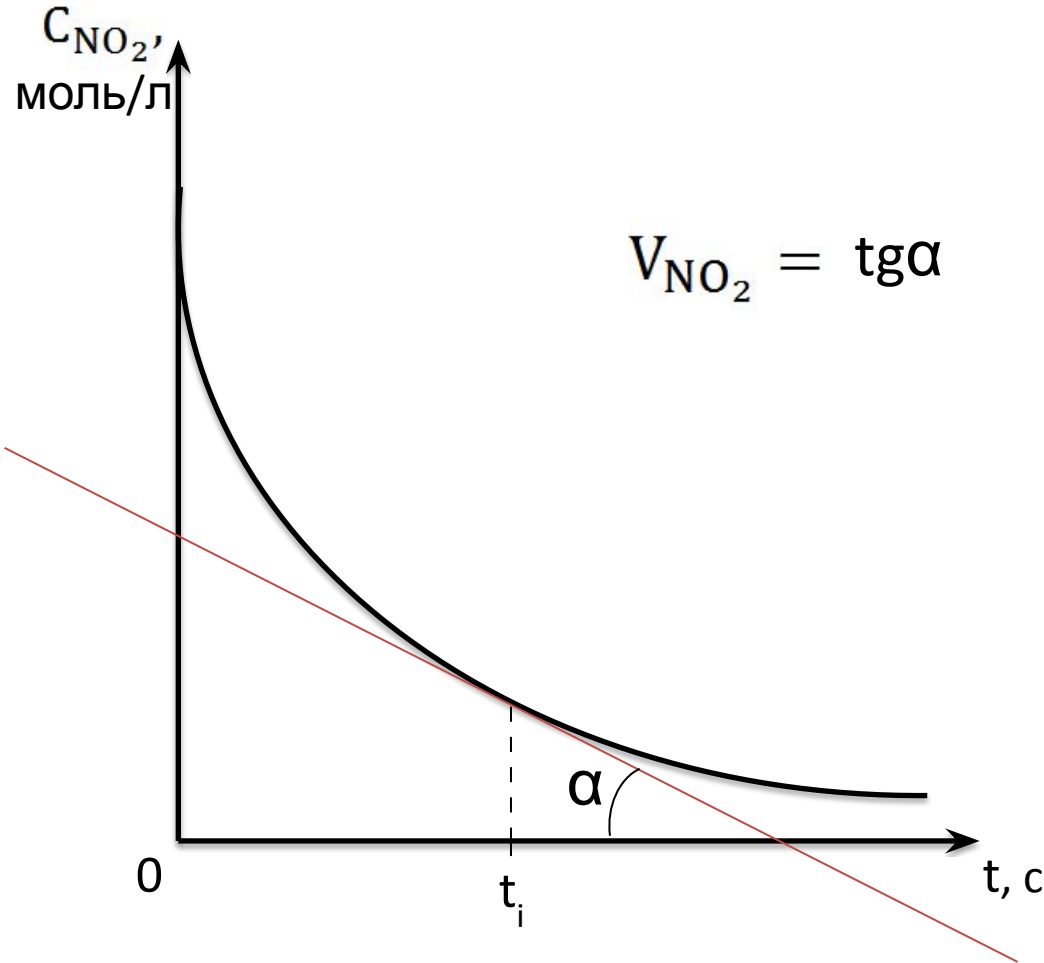
реакции:

$$V_{\text{NO}_2} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(- \frac{\Delta C_{\text{NO}_2}}{\Delta t} \right) \quad \text{или} \quad V_{\text{NO}_2} = - \frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt}$$

По продукту

$$V_{\text{NO}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta C_{\text{NO}}}{\Delta t} \right) \quad \text{или} \quad V_{\text{NO}} = \frac{dC_{\text{NO}}}{d\Delta t}$$

Графически истинная скорость реакции может быть определена как $\operatorname{tg}\alpha$ касательной к кривой $C = f(t)$ при данном времени t_i :
например, по реагенту реакции



Механизм реакции

Химические реакции подразделяют на элементарные (одностадийные) и сложные.

При элементарной реакции в системе протекает только один процесс, и уравнение реакции раскрывает её механизм.

В большинстве химических реакций превращение реагентов в продукты происходит не непосредственно, а через ряд промежуточных стадий, которые называют элементарными стадиями.

Механизм реакции – это полная последовательность всех её элементарных стадий.

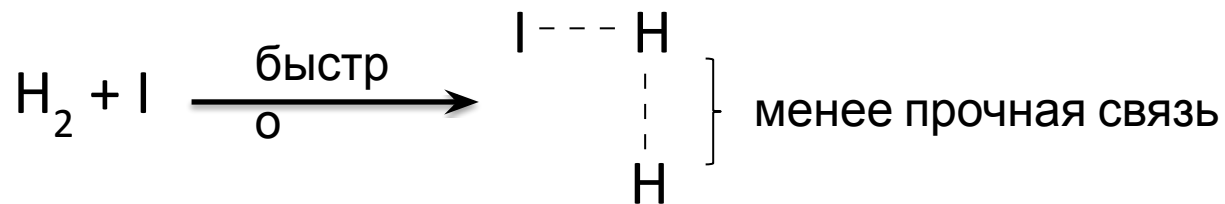
Стадиями могут быть не только химические процессы, но и, например, переход вещества из объёма фазы к её границе, на которой протекает реакция, или перенос продуктов взаимодействия от этой поверхности в объём. Скорость таких процессов будет зависеть от скорости диффузии.

Пример: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ уравнение отображает лишь стехиометрию реакции, но не её механизм. Данная реакция протекает в 4

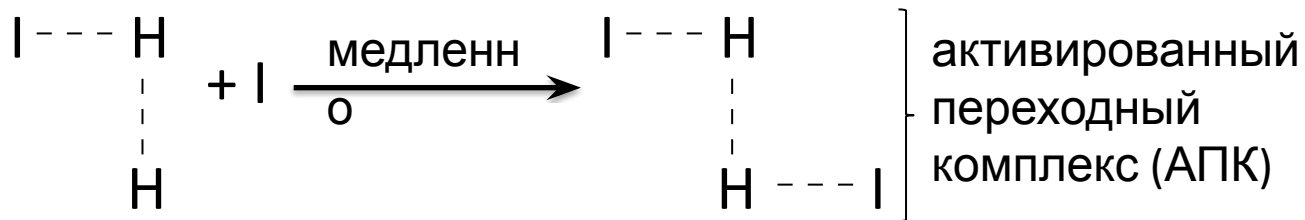
I стадия: быстрая диссоциация молекул иода на атомы



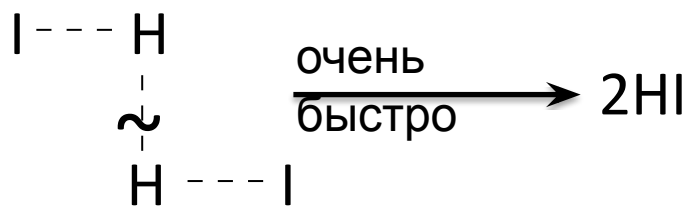
II стадия: быстрое образование промежуточного соединения



III стадия: медленное образование активированного комплекса



IV стадия: быстрый распад АПК



Самая медленная стадия называется **лимитирующей**.
Механизмы реакций изучают, чтобы иметь возможность управлять химическими процессами, то есть найти способы воздействия на медленные или очень быстрые стадии.



Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость реакции зависит от многих факторов:

- природа и концентрация реагентов;
- давление (для газов);
- температура;
- катализатор;
- наличие примесей и их концентрация;
- степень измельчения (для твердых веществ);
- реакция среды (для растворов);
- форма сосуда (для цепных реакций);
- интенсивность света (для фотохимических реакций);
- потенциал электродов (для электрохимических реакций);
- мощность дозы излучения (для радиационнохимических процессов).

Влияние концентрации на скорость реакции

Основным законом химической кинетики является закон действующих масс (ЗДМ), сформулированный в 1864-1867 гг. норвежскими учёными К.М. Гульдбергом и П. Вааге:

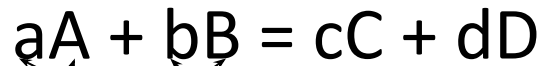
скорость элементарной стадии химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



Verlag v. Wilh. Engelmann, Leipzig.

Photogravure H. Riffarth, Berlin.

К. М. Гульдберг. Вааге



веществ
a

стехиометрические
коэффициенты

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$
 - кинетическое уравнение,

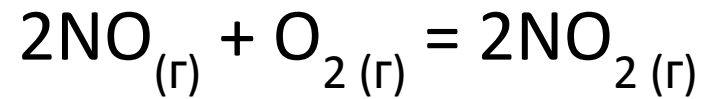
где

k- констант скорости
реакции

Константа скорости реакции равна скорости реакции, если концентрация каждого реагента равна 1 моль/л.

Константа скорости реакции зависит от температуры, природы реагирующих веществ и наличия катализатора и не зависит от концентраций.

Показатели степени в кинетическом уравнении называют **порядком реакции**.



$$V = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

Данная реакция 2-го порядка по NO и 1-го порядка по O₂.

Сумма показателей степеней в кинетическом уравнении – **общий (суммарный) порядок реакции**.

В данной реакции общий порядок реакции $2 + 1 = 3$.

Порядок реакции определяет характер зависимости скорости реакции от концентрации.

Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химических реакций в подавляющем большинстве при повышении температуры возрастает.

Например, осуществить синтез воды при 20°C даже на 15% практически невозможно (на это потребовалось бы 54 млрд. лет). При 500°C для этого необходимо 50 минут. При 700°C реакция происходит мгновенно.

В 1884 г. голландский учёный Я.Х. Вант-Гофф сформулировал правило:

при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в 2-4

раза. $\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$, где

$$\Delta T = T_2 - T_1,$$

γ - температурный коэффициент, принимающий значения от 2 до 4



Значительное ускорение реакции при нагревании связано с учащением соударений реагирующих частиц.

Не все столкновения частиц оканчиваются взаимодействием. В реакцию вступают лишь активные частицы.

Основываясь на огромном разрыве между числом активных частиц и числом столкновений, а также на характере зависимости скорости реакции от температуры, шведский учёный Аррениус С.А. в 1889 г. предложил уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



Verlag von Wilhelm Engelmann Leipzig.

Gravure Meisenbach Riffarth & Co Leipzig

Svante Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где

A – предэкспоненциальный множитель или фактор частоты. Показывает долю

тех частиц, которые при столкновении имеют необходимую для протекания реакции взаимную ориентацию.

e – основание натурального логарифма (e = 2,7182818284590...)

R – универсальная газовая постоянная (R = 8,31 Дж/моль·К)

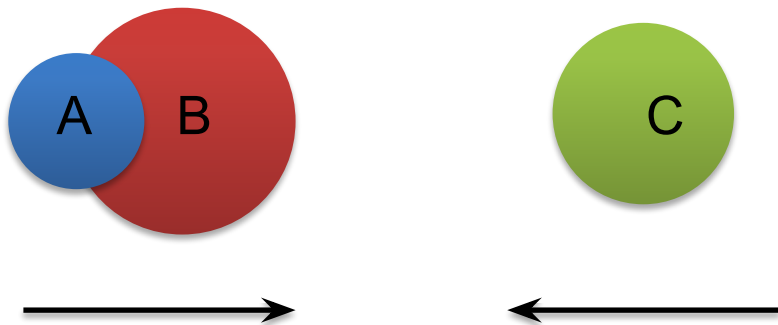
T – абсолютная температура, К (0°C = 273,15°K)

E_a – энергия активации

Согласно теории переходного состояния в реакцию вступают только активные частицы, то есть частицы, обладающие достаточной для протекания реакции энергией.

Неактивные частицы могут стать активными, если им сообщить дополнительную энергию. Такой процесс называется **активацией**.

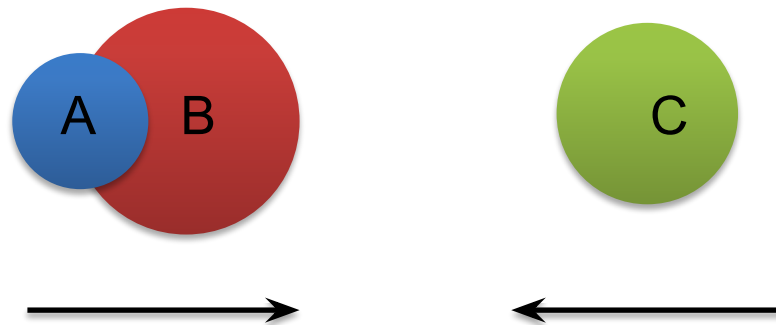
Энергия, которую необходимо сообщить частицам реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется **энергией активации**.



двигутся медленно
(низкая $E_{\text{кин.}}$)

$$E_{\text{AB кин.}} + E_{\text{C кин.}} < E_a$$

реакция не идёт

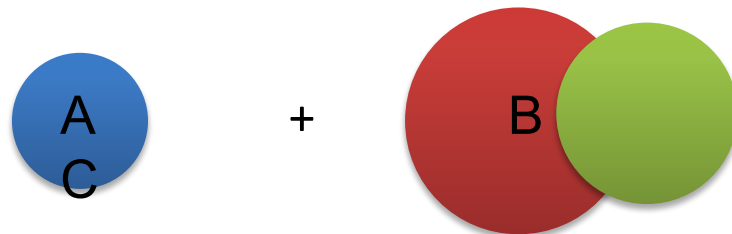


двигутся быстро
(высокая $E_{\text{кин.}}$)

$$E_{\text{AB кин.}} + E_{\text{C кин.}} \geq E_a$$



реакция идёт



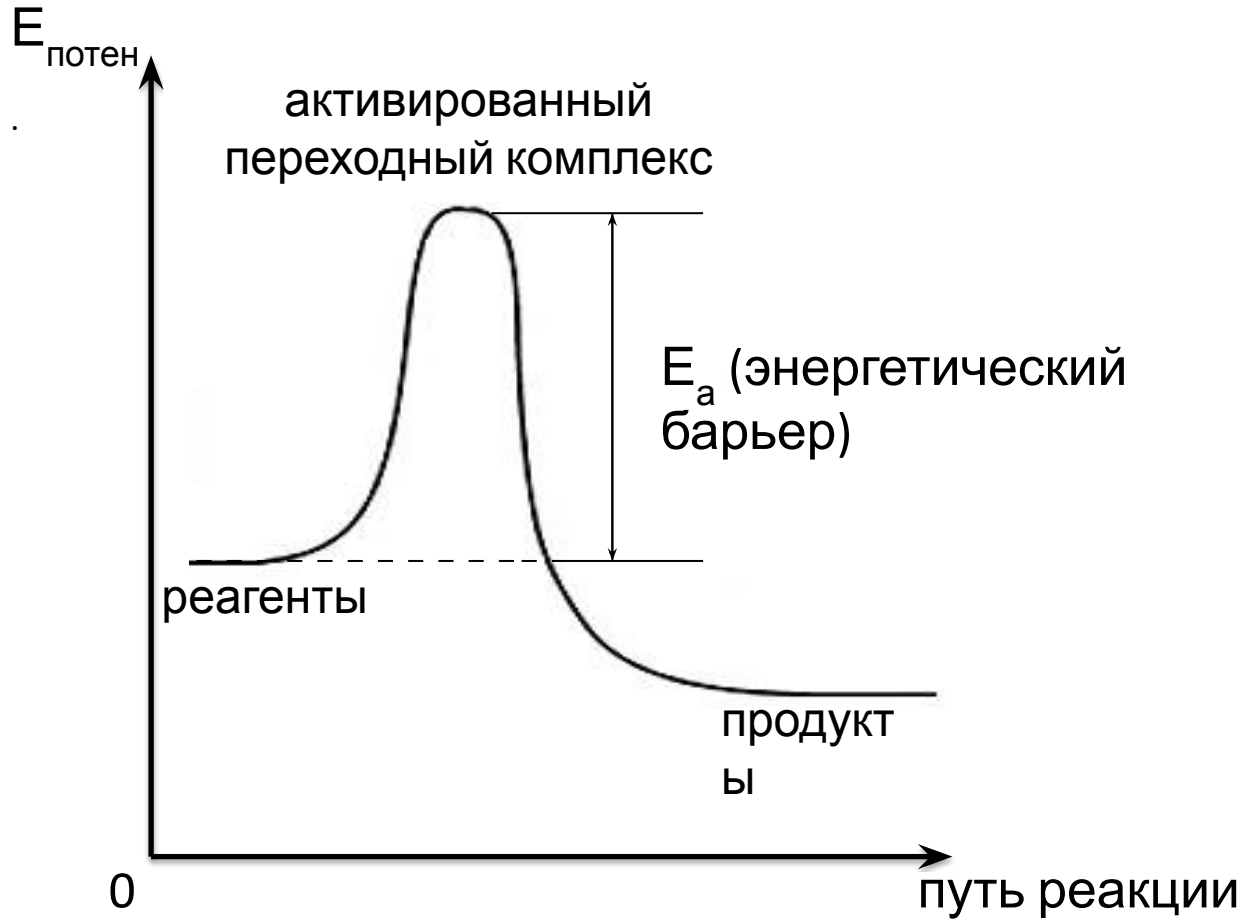
Поскольку в химических реакциях происходит разрыв одних связей и образование других, то энергия активации должна быть равна энергии разрыва химических связей.

Однако измерение энергии активации показало, что она всегда меньше энергии связи, а для создания возможности протекания реакции достаточно только ослабить связь атомов в молекуле. Это происходит при образовании неустойчивого промежуточного соединения – активированного переходного комплекса.

Образование переходного состояния энергетически более выгодно, чем полный распад вступающих в реакцию молекул, поэтому характерно для подавляющего большинства процессов.

Разность энергии активированного комплекса и средней энергии исходных молекул и есть энергия активации, представляющая собой энергетический барьер реакции, который создаётся в результате взаимного отталкивания химически не соединённых атомов.

Графически это можно изобразить с помощью диаграммы потенциальной энергии:



Поскольку большинство реакций обратимы, а энергия активации – это энергетический барьер, который отделяет активированный переходный комплекс от вступающих в реакцию веществ, то разность энергий активации прямой и обратной реакций будет равна тепловому эффекту реакции.

$$\Delta H = \vec{E}_a - \overset{\leftarrow}{E}_a, \text{ где } \Delta H \text{ – тепловой эффект реакции}$$

Если $\Delta H > 0$, то процесс **эндотермический**.

Если $\Delta H < 0$, то процесс **экзотермический**.

Влияние катализатора на скорость реакции



Впервые термин «катализ» ввёл в 1836 г. шведский химик Й.Я. Берцелиус.

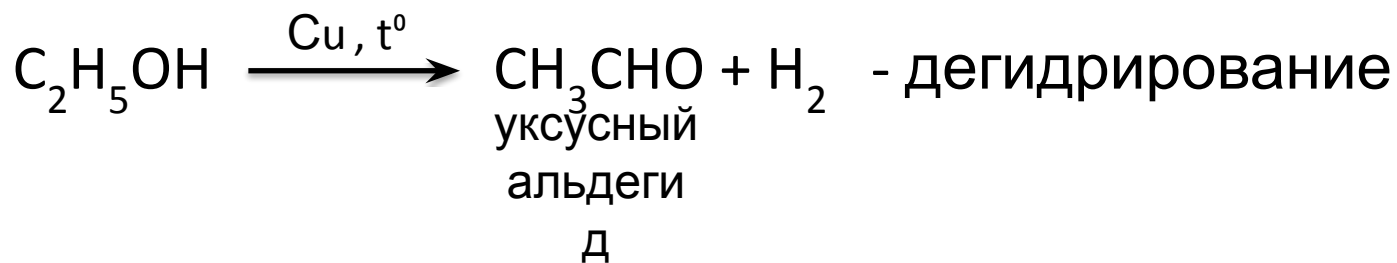
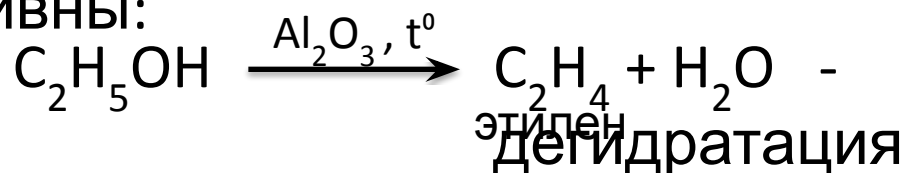
Катализатор – это вещество, которое изменяет скорость реакции, само оставаясь химически неизменным.

Катализ может быть гомогенным и гетерогенным.

Гомогенный – когда катализатор находится в той же фазе, что и реагенты, и равномерно распределён в реакционном объёме.

Гетерогенный – когда ускорение процесса связано с каталитическим действием поверхности твёрдого тела (катализатора).

Катализаторы отличаются избирательностью действия, то есть селективны:



Без катализатора обе реакции протекают параллельно.

Вещества могут ускорять химическую реакцию. Такие вещества называют **активаторами** (или промоторами). Но могут и замедлять скорость реакции. Такие вещества называют **ингибиторами**.

Действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных продуктов, тем самым направляя весь процесс по новому пути, то есть катализатор, меняя механизм реакции, снижает энергию активации. Чем активнее катализатор, тем значительнее снижение энергии активации.

Активность катализатора зависит от методики его приготовления. Чем более рыхлой, неустойчивой и значительной является его поверхность, тем больше

Графически влияние катализатора можно изобразить с помощью диаграммы потенциальной энергии:

