



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



Что изучает химическая кинетика?

- Химическая кинетика изучает скорости протекания химических процессов и их механизм
- Основные задачи химической кинетики:
 - расчёт скоростей реакций и определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (прямая задача)
 - определение механизмов реакций по кинетическим кривым (обратная задача)
- Знание механизма реакции, факторов, влияющих на скорость реакции позволяет управлять скоростью химической реакции

Скорость химической реакции

- **Скорость гомогенной химической реакции** (в газовой фазе или в растворе) – это изменение концентрации одного из реагентов или продуктов реакции в единицу времени в единице объёма:

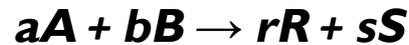
$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau}$$

- Знак (+) используют, если скорость определяют по продукту, а (-) – если по исходному веществу
- Скорость химической реакции может быть измерена по любому компоненту, участвующему в реакции. Она всегда положительна, поэтому знак перед производной $dn/d\tau$ определяется тем, является ли вещество исходным реагентом (тогда $dn/d\tau$ отрицательна) или продуктом (тогда $dn/d\tau$ положительна)
- Если реакция протекает при постоянном объёме, скорость определяют как изменение молярной концентрации c_i в единицу времени:

$$v = \pm \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{d\tau} = \pm \frac{dc_i}{d\tau}$$

Скорость химической реакции

- Если химическая реакция описывается стехиометрическим уравнением



то изменение количеств реагентов и продуктов Δn_i в результате её протекания связаны между собой соотношениями:

$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_R}{r} = \frac{\Delta n_S}{s}$$

- С учётом стехиометрических коэффициентов скорость реакции равна

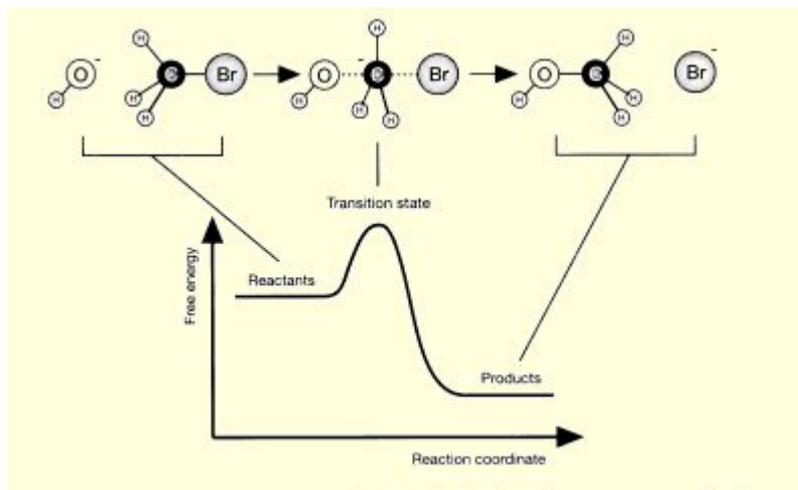
$$v = \pm \frac{1}{i} \cdot \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{1}{i} \cdot \frac{dc_i}{d\tau}$$

где i – стехиометрический коэффициент у вещества, по которому рассчитывают скорость реакции

- Тогда скорость приводится к общему знаменателю и независимо от того, по изменению какого конкретного реагента или продукта она определялась, будет численно одинакова, т.е.
$$v_A = v_B = v_R = v_S$$

Элементарные реакции

- Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых элементарными реакциями
- **Элементарная (простая) реакция** – единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса (т.е. реакция, протекающая в одну стадию)
- Переходный или активированный комплекс – конфигурация ядер, соответствующих переходу от реагентов к продуктам
- Обычно переходному комплексу отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции



Молекулярность реакции

- Для характеристики элементарных реакций используют понятие молекулярности реакции
- **Молекулярностью реакции** называют число частиц, участвующих в элементарной реакции

Мономолекулярные реакции

- Элементарные реакции, в которых участвует только одна молекула реагента
- Реакции разложения
- Реакции изомеризации

Бимолекулярные реакции

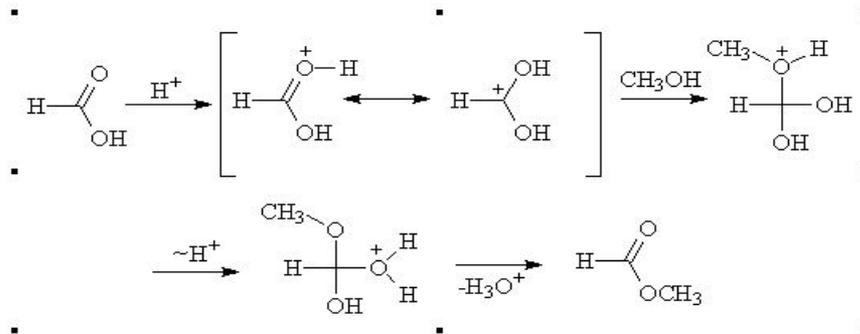
- Элементарные реакции, в которых участвуют две частицы реагентов
- Наиболее распространены
- Реакции соединения
- Реакции обмена

Тримолекулярные реакции

- Элементарные реакции, в которых одновременно участвуют три частицы реагента
- Встречаются редко

Механизм реакции

- ❑ Сложная реакция состоит из нескольких элементарных реакций
- ❑ Совокупность элементарных реакций называют **механизмом реакции**
- ❑ Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной её стадии (лимитирующая стадия)
- ❑ Уравнение химической реакции не отражает её механизма
- ❑ По уравнению реакции нельзя сказать, является ли реакция элементарной или сложной



Факторы, влияющие на скорость реакции

- Природа реагирующих веществ (тип химических связей в молекулах реагентов, прочность связей, строение кристаллической решётки, строение электронной оболочки атома, прочность связывания внешних электронов и др.
- Концентрация реагентов
- Температура
- Давление
- Катализатор
- Степень перемешивания веществ

Постулаты химической кинетики

- Законы химической кинетики основаны на двух принципах (постулатах):
- ***скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов***
- ***суммарная скорость нескольких последовательных превращений, широко различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии***

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции

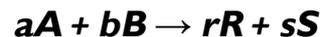
- Функциональная зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов называется *кинетическим уравнением реакции*

$$v = f(c_A, c_B, \dots c_i)$$

- Основной постулат химической кинетики или закон действующих масс:

скорость химической реакции при постоянной температуре в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведённым в некоторые степени

- Для необратимой элементарной химической реакции



скорость равна

$$v = k c_A^a c_B^b$$

где k – константа скорости химической реакции; зависит только от температуры

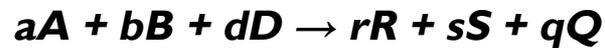
a и b – порядки реакции по реагентам (частные порядки) соответственно A и B , совпадают со стехиометрическим коэффициентом

Их сумма $a + b = n$ называется общим порядком реакции



Порядок сложной реакции

- Порядок сложной реакции по веществу в общем случае не совпадает с коэффициентами в уравнении реакции
- Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней в уравнении скорости реакции
- Для реакции



кинетическое уравнение

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta$$

где частные порядки α , β и δ находят экспериментально

- В общем случае $\alpha \neq a$, $\beta \neq b$ и $\delta \neq d$, т.е. молекулярность и порядок реакции не совпадают
- Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней в уравнении скорости реакции: $n = \alpha + \beta + \delta$
- Порядок реакции может быть положительным и отрицательным, целым и дробным

Реакции нулевого порядка

- Реакциями нулевого порядка по данному веществу являются реакции в закрытой системе при постоянном подводе одного из веществ, обеспечивающем его концентрацию постоянной, или при содержании малорастворимой твёрдой фазы при условии, что скорость растворения вели $C_{A_i} = \text{const}$)
- Скорость этих реакций не зависит от концентрации реагирующих веществ и равна константе скорости: $v=k$
- Кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = k$$

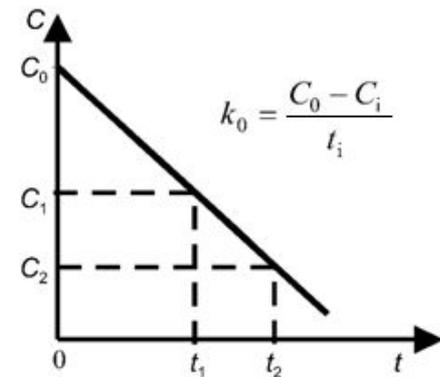
- Разделяя переменные и интегрируя, получим $C_A = C_{A_0} - k\tau$ (и $C_i = C_0 - k\tau_i$)
- Особенности реакций нулевого порядка:

1. Концентрация исходного вещества линейно уменьшается во времени
2. Константа скорости и время, необходимое для достижения заданной концентрации

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau} \quad \tau = \frac{C_0 - C}{k}$$

3. Время полупревращения (период полураспада) – время, за которое превращается половина вещества (т. е. $C=1/2 C_0$)

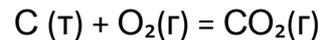
$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$



Кинетическая кривая реакции нулевого порядка

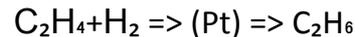
Примеры реакций нулевого порядка

- ▣ Реакции нулевого порядка встречаются в гетерогенных процессах, гетерогенном катализе и всегда указывают на протекание сложной реакции, состоящей из нескольких последовательных стадий
- ▣ Лимитирующей стадией является диффузия, поэтому химическое превращение не влияет на скорость
- ▣ Гетерогенная реакция горения углерода



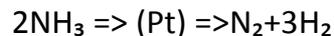
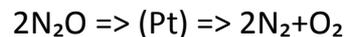
при большом парциальном давлении кислорода (например, когда применяют дутье), израсходованный кислород практически сразу восполняется; при уменьшении парциального давления кислорода до определенной величины порядок реакции становится первым

- ▣ Гидрирование этилена на платине:



Скорость реакции здесь определяется площадью поверхности катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ

- ▣ Разложение на платиновой проволоке оксида азота (I) или аммиака



- ▣ Омыление малорастворимого сложного эфира водой в разбавленном водном растворе (эфир в избытке), чтобы в системе присутствовал эфирный слой, то расход эфира будет постоянно восполняться из эфирного слоя
- ▣ Фотохимические реакции (скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул)

Реакции первого порядка

- Это реакции типа $A \Rightarrow$ продукты
- Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации, т.е. кинетическое уравнение:

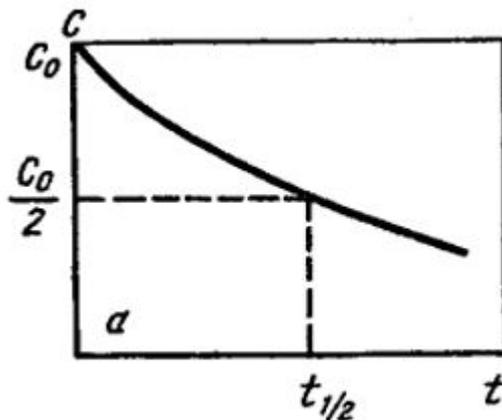
$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A$$

- Разделяя переменные $-\frac{dC_A}{C_A} = kd\tau$

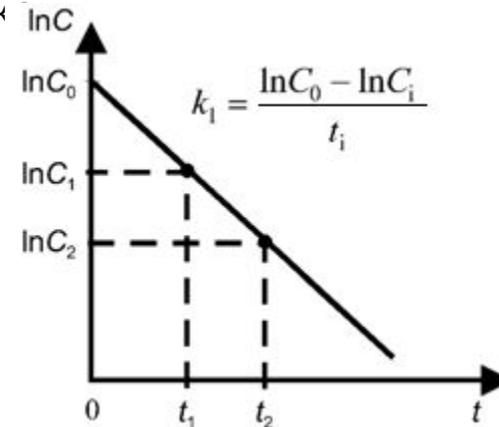
- и интегрируя, получим $\ln C_A = \ln C_{A_0} - k\tau$

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k\tau)$$

- Кинетическ



- порядк



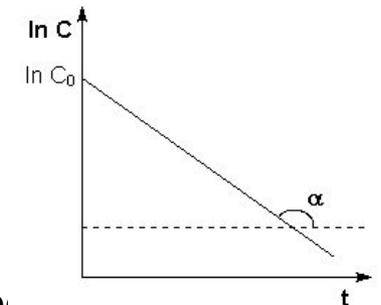
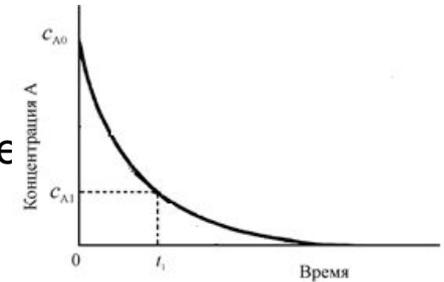
Реакции первого порядка

□ Особенности реакций первого порядка:

1. Скорость реакции экспоненциально зависит от концентрации
2. График зависимости $\ln C$ от времени выражается прямой линией
3. Концентрация исходного вещества стремится к нулю $\text{при } t \rightarrow \infty$
4. Время полупревращения при $C=C_0/2$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

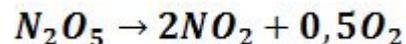
т.е. не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества



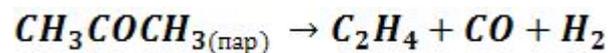
5. Кинетическая кривая инвариантна, т.е. кинетическое уравнение остаётся неизменным при умножении концентрации на какую-либо постоянную величину; поэтому для оценки скорости реакции вместо концентрации можно использовать любую другую пропорциональную её величину, например, электропроводность, спектральную оптическую плотность, объём раствора, израсходованного на титрование.

Примеры реакций первого порядка

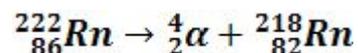
- Разложение оксида азота (V) в газовой фазе



- Разложение ацетона

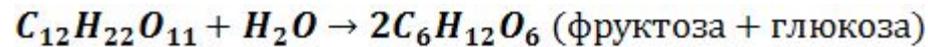


- Радиоактивный распад



- Гидролиз в растворе

- Инверсия тростникового сахара в кислотной среде



- Реакции изомеризации

Реакции второго порядка

- В реакции участвуют два реагента
- Возможны два случая

Случай 1.

A+B→продукты, начальные концентрации веществ равны, $C_{A_0} = C_{B_0}$

Кинетическое уравнение

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = kC_A \cdot C_B = kC^2$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от C_0 до C , получим

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\tau$$

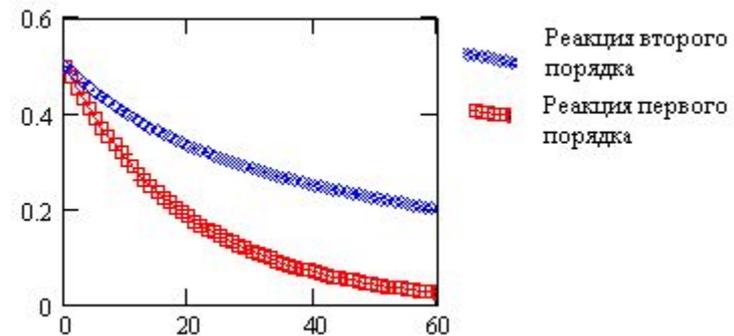
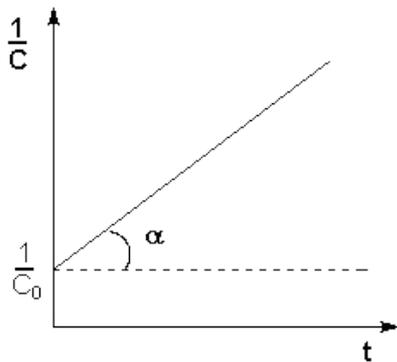
Из этого уравнения следует, что концентрация исходных веществ зависит от времени следующим образом:

$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0\tau}$$

Реакции второго порядка

□ Особенности реакций второго порядка:

1. Скорость реакции гиперболически зависит от концентрации
2. При равенстве начальных концентраций реагирующих веществ обратная концентрация линейно зависит от времени $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$



3. Константа скорости $k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0}$

4. Время полупревращения при $C = C_0/2$ обратно пропорционально начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

Реакции второго порядка

Случай 2.

A+B→продукты, начальные концентрации веществ не равны, $C_{A_0} \neq C_{B_0}$

Кинетическое уравнение

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = kC_A \cdot C_B$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A} = k\tau$$

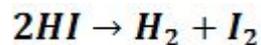
Время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln \frac{2C_{B_0} - C_{A_0}}{C_{B_0}}}{k(C_{B_0} - C_{A_0})}$$



Примеры реакций второго порядка

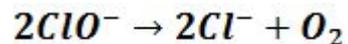
1. Газофазное разложение иодоводорода



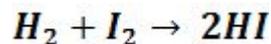
2. Разложение оксида азота (IV)



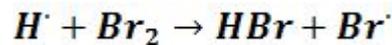
3. Разложение гипохлорит-иона в растворе



4. Газофазное образование иодоводорода



5. Радикальные реакции, например:



Реакции n-го порядка

- Это реакции типа $nA \rightarrow \text{продукты}$
- Кинетическое уравнение

$$v = -\frac{1}{n} \frac{dC_A}{d\tau} = k(C_{A_0} - C_A)^n$$

- Решение уравнения:

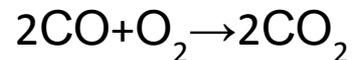
$$(n-1)k\tau = \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A_0}^{n-1}}$$

- Время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_{A_0}^{n-1}}$$

Реакции других порядков

- Необычный — дробный или отрицательный — порядок реакции однозначно указывает на её сложный механизм
- В растворах, если реакция происходит между молекулой и ионом, возможен порядок 3/2
- Реакция окисления СО кислородом на поверхности платины



имеет отрицательный (минус первый) порядок по СО:

$$v = k \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{CO}}}$$

т. е. при увеличении концентрации СО скорость реакции уменьшается

Определение порядка реакции

- Методы определения порядка реакции базируются на методах вычислительной математики, которые позволяют по кинетическим кривым, полученным экспериментально, найти порядки реакции по отдельным реагентам

Дифференциальные методы

- Используют дифференциальные кинетические уравнения для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени
- Метод Вант-Гоффа

Интегральные методы

- Используют интегральные кинетические уравнения для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени
- Метод подстановки
- Метод Оствальда-Нойеса
- Метод полупревращения

Метод Вант-Гоффа

- Порядок реакции определяют по скоростям превращения
- Для реакции $A+B \rightarrow \text{продукты}$ записывают уравнение закона действующих масс:

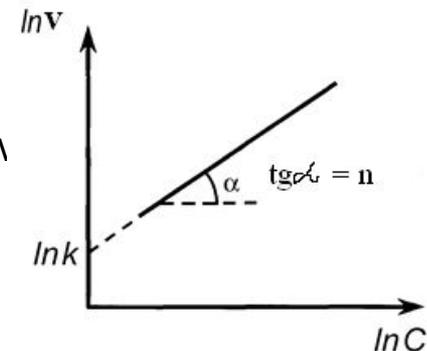
$$v = kC_A^n \cdot C_B^m$$

- Для определения порядка реакции по веществу А проводят серию экспериментов при постоянной начальной концентрации вещества $C_{B_0} = \text{const}$)
- В этих условиях

$$\ln v_0 = \ln k + \ln C_{B_0}^m + n \ln C_{A_0} = \ln k' + n \ln C_{A_0}$$

- При различных значениях C_{A_0} измеряют начальные скорости и строят график зависимости $\ln v_0$ от $\ln C_{A_0}$, который выражается прямой линией
- Тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции по веществу А ($\text{tg} \alpha = n$)
- Аналогично по данным другой серии экспериментов определяют порядок реакции по веществу В
- Порядок реакции можно определить и расчётным путём

$$n = \frac{\ln \frac{v_{02}}{v_{01}}}{\ln \frac{C_{A_01}}{C_{A_02}}}$$



Метод подстановки

- Заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения для реакций целых порядков и рассчитывают константу скорости k
- Если для выбранного порядка значения k приблизительно постоянны, то изучаемая реакция имеет данный порядок
- Если ни одно из кинетических уравнений не даёт удовлетворительного результата, то порядок реакции не является целым, т.е. реакция описывается более сложным кинетическим уравнением
- Правильность выбора уравнения проверяется графически по линейности получаемого графика в соответствующих координатах
- Способ трудоёмок и позволяет определить только целые порядки реакции

Метод Оствальда-Нойеса

- Порядок реакции определяют по времени достижения определённой доли превращения α :

$$\tau_{\alpha} = \frac{1}{kn(n-1)C_{Ao}^{n-1}} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} \right]$$

- Отсюда порядок реакции

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{\alpha_2}}{\tau_{\alpha_1}}}{\ln \frac{C_{Ao1}}{C_{Ao2}}}$$

Метод полупревращения

- Частный случай метода Оствальда-Нойеса
- Порядок реакции определяют по периоду полупревращения ($\alpha=1/2$)

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{0,5_2}}{\tau_{0,5_1}}}{\ln \frac{C_{Ao1}}{C_{Ao2}}}$$

- Метод Оствальда-Нойеса и метод полупревращения позволяют определять любые значения порядка реакции, включая дробные и отрицательные

Влияние температуры на скорость реакции

- Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдёт химическое превращение
- Основное влияние температура оказывает на константу скорости реакции
- Зависимость скорости реакции от температуры описывается правилом Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса
- **Правило Вант-Гоффа:** при повышении температуры на 10 градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза:

$$\frac{v_{(T+10)}}{v_T} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

- Температурный коэффициент скорости

$$\gamma = \frac{v_{(T+10)}}{v_T} = \frac{k_{(T+10)}}{k_T} = 2 \div 4$$

- Правило является приближённым и применимо в ограниченном интервале температур (реакции в растворах, 0-120°C, не слишком быстрые реакции)
- Скорость реакции при температуре T_2 можно определить по формуле:

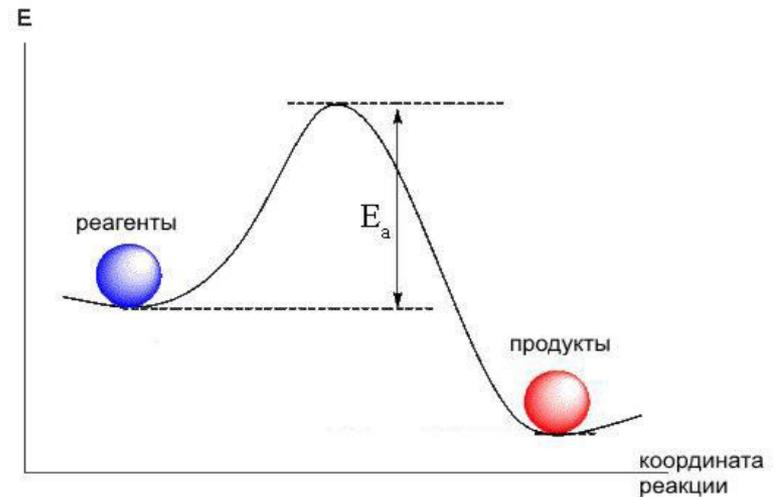
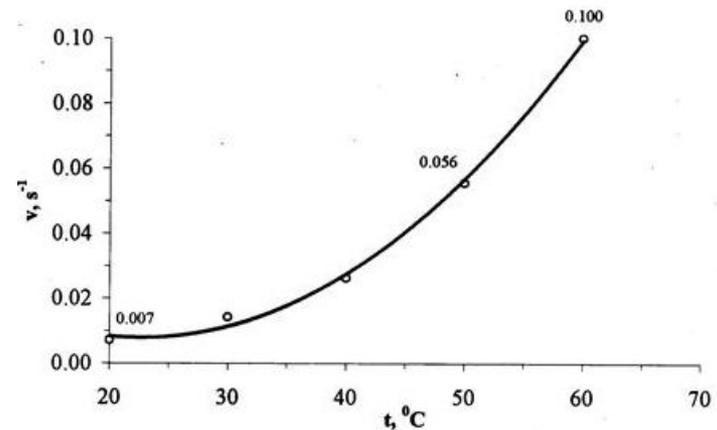
$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Уравнение Аррениуса

- Описывает зависимость константы скорости k от температуры (экспоненциальная):

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

- Энергия активации** – энергетический барьер на пути реакции, избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реакция произошла
- Энергия активации определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием



Определение энергии активации

- Уравнение Аррениуса

в логарифмической форме:

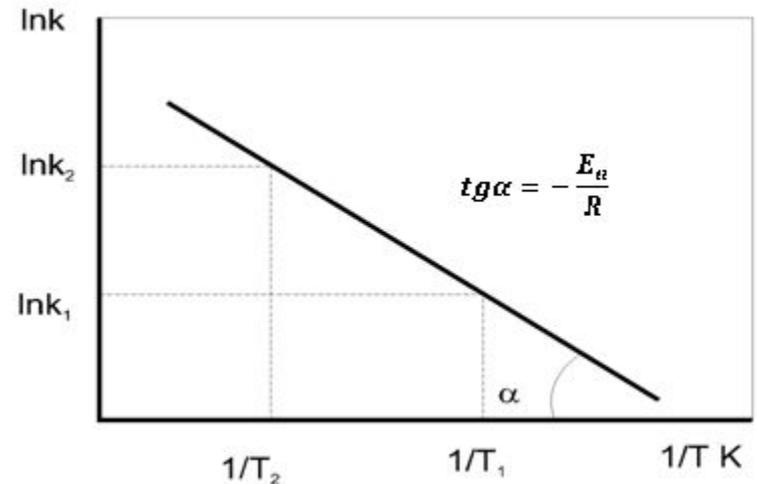
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

и в дифференциальной форме

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2}$$

- Энергию активации вычисляют по значениям константы скорости, измеренным при нескольких разных температурах
- По экспериментальным данным строят $\ln k$ график от $1/T$
- Тангенс угла наклона равен $-\frac{E_a}{R}$
- Энергию активации можно вычислить по формуле:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1}$$

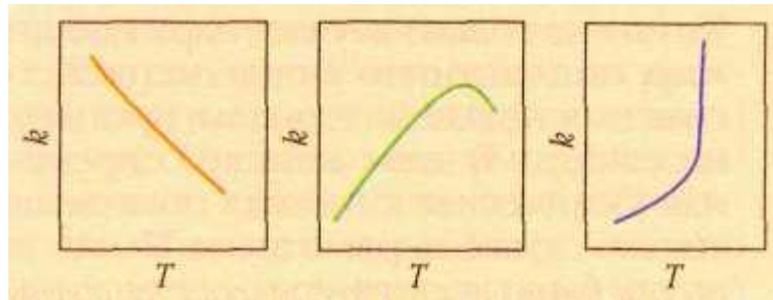


Графическое определение энергии активации

Константа скорости, а следовательно, и скорость реакции увеличивается с увеличением температуры и уменьшением энергии активации

Аномальная зависимость константы скорости от температуры

- Характерна для некоторых реакций третьего порядка, ферментативных и цепных реакций



- Существуют и реакции, скорость которых уменьшается при нагревании. Так, реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ протекает в две стадии, первая из которых обратима: $2\text{NO} \leftrightarrow (\text{NO})_2$; $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Константа скорости второй реакции, как это обычно и бывает, увеличивается с ростом температуры. Но вот концентрация продукта первой реакции — димера $(\text{NO})_2$ — при нагревании падает. Концентрация димера уменьшается быстрее, чем константа скорости второй реакции, поэтому суммарная скорость всего процесса при нагревании уменьшается
- Скорость биохимических реакций, катализируемых ферментами, зависит от температуры следующим образом. Вплоть до некоторой критической температуры скорость ферментативной реакции увеличивается в соответствии с уравнением Аррениуса, а затем происходит денатурация фермента (нарушение его природной конфигурации), он теряет каталитические свойства, и скорость реакции уменьшается.
- В цепных экзотермических реакциях возможно явление «теплого взрыва», при котором константа скорости резко возрастает при температуре выше некоторого предела

Кинетика сложных реакций

- При изучении сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют принцип независимости химических реакций:

если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций

- Рассмотрим основные типы сложных реакций на примере реакций первого порядка

Обратимые реакции

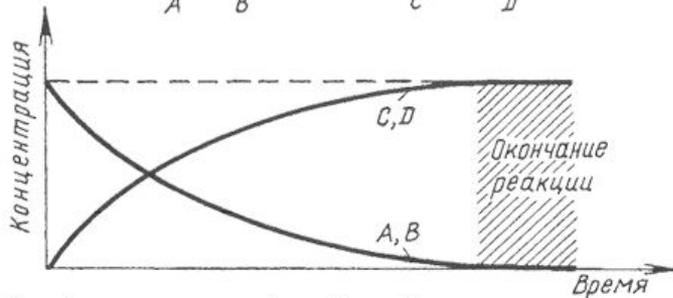
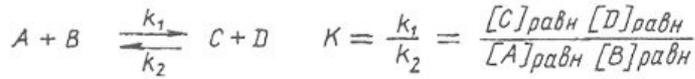


Рис. 1

$$k_2 = 0 \quad K \rightarrow \infty$$

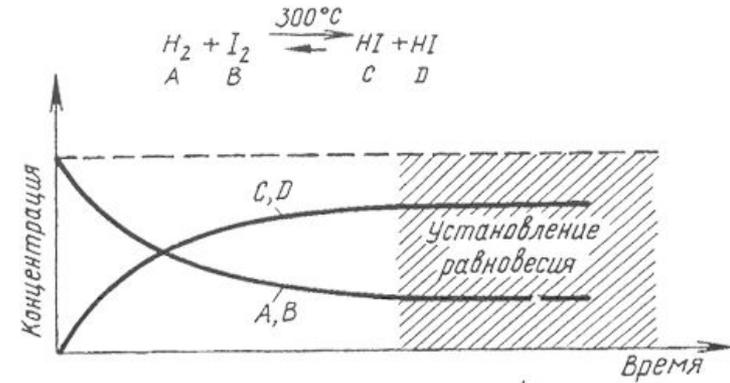


Рис. 2

$$k_1 > k_2 \quad K = \frac{k_1}{k_2} > 1$$

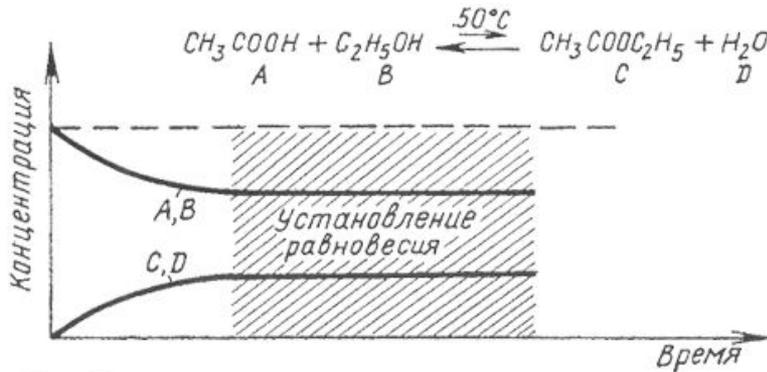


Рис. 3

$$k_1 < k_2, \quad K = \frac{k_1}{k_2} < 1$$

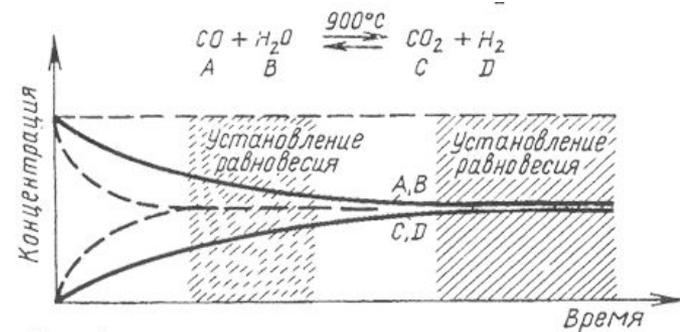
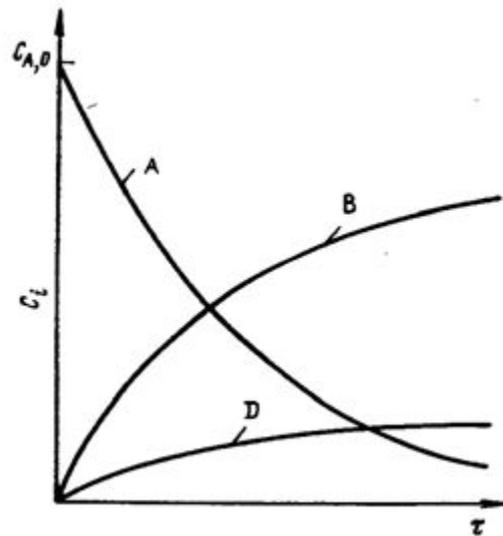


Рис. 4

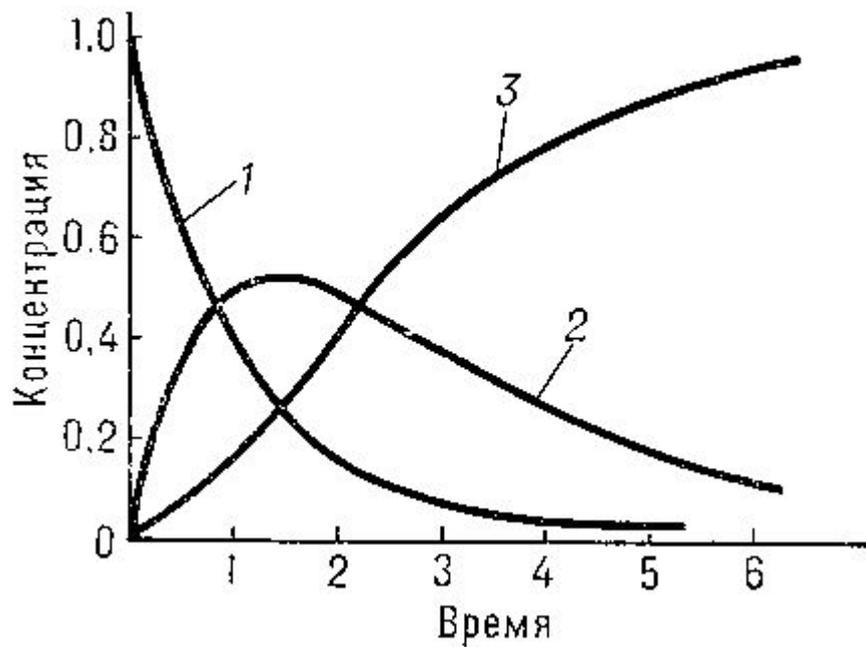
$$k_1 = k_2 \quad K = \frac{k_1}{k_2} = 1$$

— без катализатора
 - - - в присутствии катализатора

Параллельные реакции



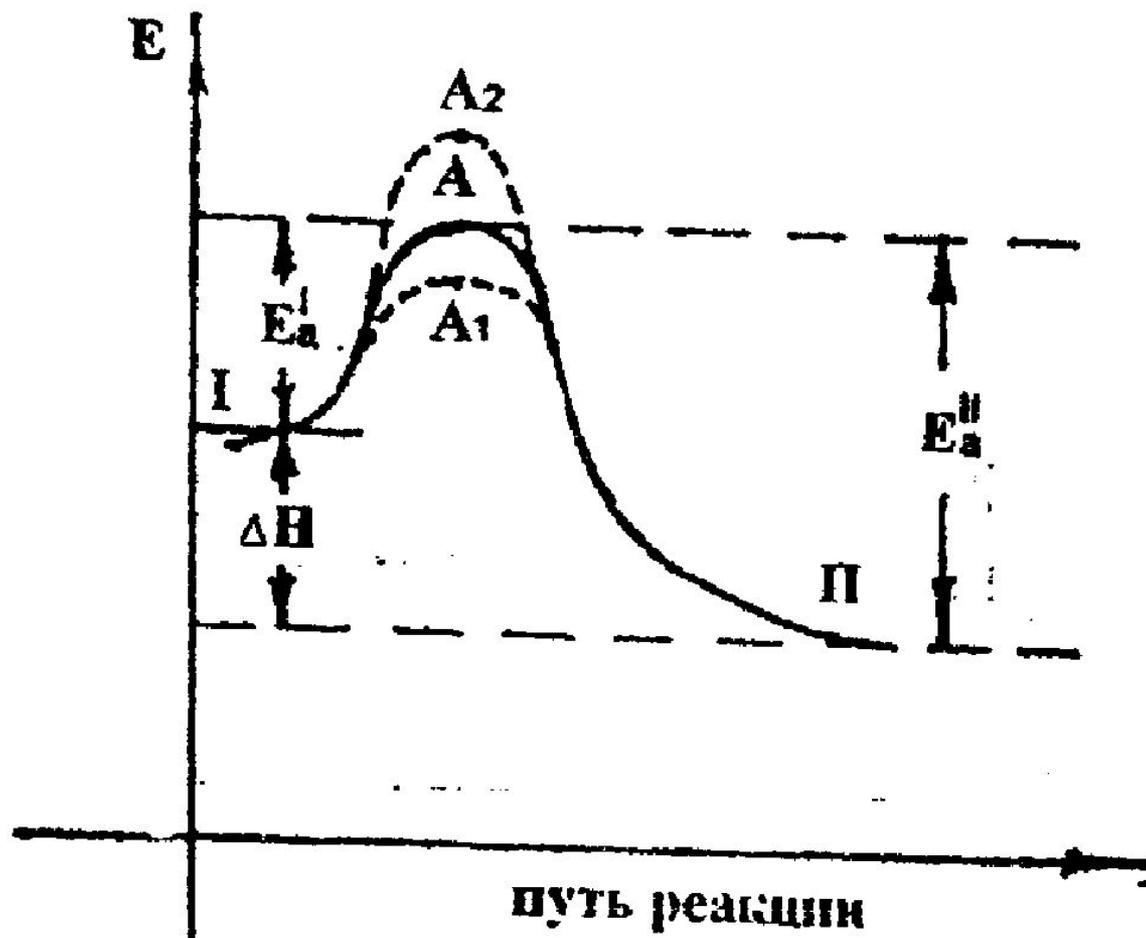
Последовательные реакции



Катализ.

- Увеличение скорости каталитической реакции связано с уменьшением энергии переходного состояния системы (точка А1 на рис.1), вследствие чего через определенный промежуток времени через переходное состояние пройдет большее число частиц и, следовательно, скорость реакции в присутствии катализатора будет высокой. Согласно теории Н.Д. Зелинского и П. Сабатье, при гомогенном катализе катализатор образует с реагирующими веществами промежуточные соединения, причем разложение последнего является лимитирующей стадией. Это и приводит к уменьшению энергии активации реакции.

Рис.1 Изменение потенциальной энергии системы при осуществлении химической реакции.



Например, реакция



активированный
комплекс

в присутствии катализатора K может проходить по схеме:



активированный
комплекс



активированный
комплекс

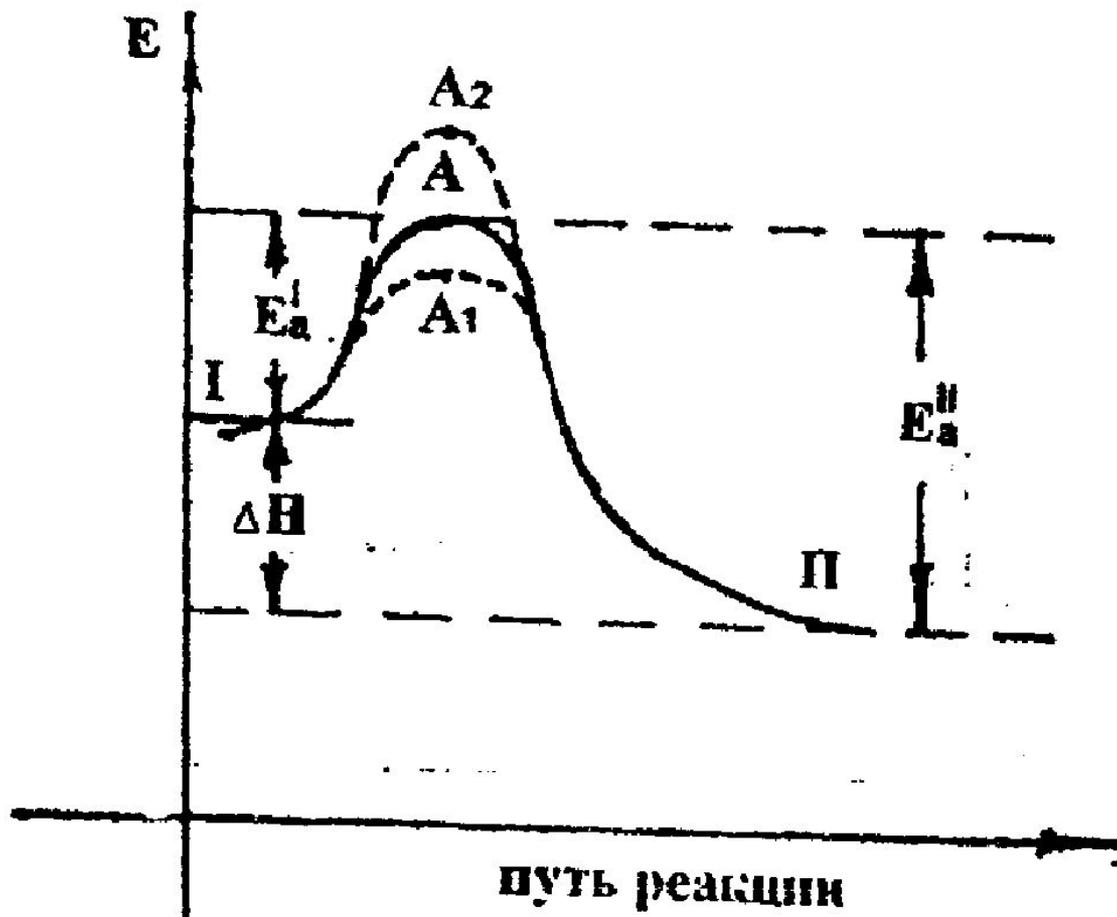
суммируя два последних уравнения, получим, что $A + B = AB$, то есть в результате гомогенной реакции катализатор остался без изменения.



- При гетерогенном катализе скорость реакции зависит от площади поверхности катализатора (обычно в промышленности применяют твердые катализаторы: Pt, Fe, Ni, CuO, V₂O₅ и др.), поэтому применяются катализаторы с развитой поверхностью или катализаторы, нанесенные на подложки с большой площадью поверхности (пористые угли, силикаты и др.).

- Механизм гетерогенного катализа очень сложен и зависит от природы реакции. Все каталитические гетерогенные реакции включают в себя стадии адсорбции и десорбции. За счет энергии адсорбционного взаимодействия с поверхностными атомами катализатора ослабляются, а иногда и разрываются, химические связи реагирующих частиц. Таково действие положительных катализаторов. Отрицательные катализаторы (ингибиторы) замедляют химические процессы, что связано с увеличением энергии переходного состояния системы (точка А2 на рис.1).

Рис.1 Изменение потенциальной энергии системы при осуществлении химической реакции.



Химическое равновесие.

