

Кинетика химических реакций

- При помощи термодинамики устанавливается лишь принципиальная возможность или невозможность протекания процессов в заданном направлении.
- Химическая термодинамика позволяет решить вопрос о направлении протекания химических реакций и оценить предельно достижимые (равновесные) состояния реакционной системы.
- Однако она не может ответить на вопросы, имеющие чрезвычайно важное практическое значение в химической технологии: как быстро произойдет химическое превращение, за какой промежуток времени будет получено то или иное количество продукта реакции.

- Решающее значение при выборе условий проведения химико-технологических процессов имеют вопросы скорости химических превращений, изучаемые химической кинетикой.
- Для химической технологии важен конечный результат кинетических исследований — конкретный вид уравнения, позволяющего рассчитывать скорость химической реакции при различных условиях ее проведения. Кинетические уравнения, содержащие необходимую информацию об основных закономерностях химических превращений, являются первоосновой математической модели химического реактора. Без знания кинетических закономерностей невозможно правильно выбрать тип реактора и рассчитать его конструктивные размеры.

Кинетика гомогенных реакций

- **Скорости химических реакций** обычно определяются эмпирически (экспериментально) и зависят от многих факторов, в том числе механизма процесса (любой процесс протекает в одну или несколько стадий, для каждой из которых имеется своя скорость реакции), **наличия катализаторов** (катализаторы снижают энергетический барьер преодоления так называемого «переходного состояния») **и др.**
- **Скорость химической реакции** определяется количеством прореагировавшего исходного вещества или количеством полученного целевого продукта в единицу времени в единице объема системы.

$$v = \frac{dC}{d\tau}$$

Кинетика гомогенных реакций

Для простой необратимой реакции $A + B = C$

$$v = k[A][B]$$

где k – константа скорости реакции

Зависимость константы скорости процесса, а, следовательно, и самой скорости от температуры определяется уравнением Аррениуса:

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

где E – энергия активации;

k_0 – предэкспоненциальный множитель.

Т.е. скорость простой необратимой реакции с увеличением температуры T возрастает по экспоненциальному закону.

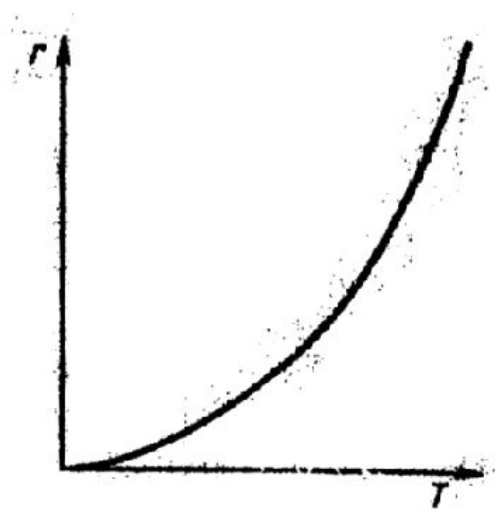


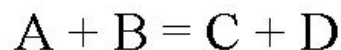
Рис Зависимость скорости реакции от температуры для простой необратимой реакции ($\pm Q$).

Из всего этого следует, что скорость реакций зависит от температуры и от концентрации реагирующих компонентов.

Для каталитических процессов скорость реакции зависит также и от активности катализатора, т.к. катализатор оказывает влияние на численное значение энергии активации. Таким образом, в общем случае

$$v = f(C, T, \text{Кат}).$$

Скорость обратимых химических реакций характеризуется количеством исчезающих в реакции реагентов и количеством появляющихся продуктов. Так, для реакции



$$v_1 = k_1[A][B]$$

$$v_2 = k_2[C][D]$$

скорость обратимой реакции (производительность реакции):

$$v = k_1[A][B] - k_2[C][D] = \frac{d\xi}{V \cdot dt} \text{ моль/(л·с)}$$

где ξ – (кси) степень полноты реакции;

V – объем системы;

$\frac{d\xi}{dt}$ - производная от степени полноты реакции по времени – суммарная

скорость изменения в системе, обусловленного прямой и обратной реакцией;

k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакции.

- Что же является «движущей силой» химических реакций, почему они происходят и почему они прекращаются, достигнув определенного результата?
- Химики назвали силу, вызывающую химические реакции, сродством реакции. Все химические реакции вынуждают систему двигаться к состоянию равновесия, в котором суммарное сродство реакции обращается в нуль. Если химическое сродство отлично от нуля, то система не находится в термодинамическом равновесии и химические реакции продолжают, вынуждая систему переходить в равновесное состояние.

Сродство реакции (A) – функция состояния, полностью определяемая химическими потенциалами. Для реакции:



$$G = f(P, T, n_x, n_y, n_z)$$

где n_i – число молей компонентов системы.

$(\frac{\partial G}{\partial n_x})_{P,T} = \mu_x$ - химический потенциал компонента x системы.

$$A = \mu_x + \mu_y - 2\mu_z$$

Сродство реакции: $A = -(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{P,T}$ - частная производная от энергии Гиббса

$$A = -(\frac{\partial F}{\partial \xi})_{V,T}$$

(Гельмгольца) по степени полноты реакции.

При термодинамических расчетах сродство реакции принимают численно равным взятому со знаком минус изменению энергии Гиббса $A = -\Delta G$ (при $P = \text{const}$; $T = \text{const}$) или энергии Гельмгольца $A = -\Delta F$ (при $V = \text{const}$; $T = \text{const}$)

Химическое сродство можно связать со скоростями реакции, исходя из понятия равновесия в системе, т.е. равновесие обратимой реакции наблюдается, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Тогда отношение констант скоростей – это константа равновесия:

$$K(T) = \frac{k_1}{k_2}.$$

Упустив ряд преобразований, можно прийти к выводу, что суммарная (наблюдаемая) скорость реакции связана с химическим сродством следующим соотношением

$$v = k_1[A][B] \cdot \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}}\right)$$

- Принимая во внимание, что величины химического сродства связаны с константой равновесия получается, что:
- **для экзотермических реакций** с повышением температуры суммарная скорость реакции с одной стороны должна возрастать за счет увеличения степени экспоненты, а с другой стороны снижаться, так как для экзотермических реакций константа равновесия уменьшается при повышении температуре. В связи с этим при повышении температуры скорость реакции вначале увеличивается, достигает максимального значения, а затем снижается. Таким образом, зависимость $v = f(T)$ проходит через максимум (рис. II. 7).

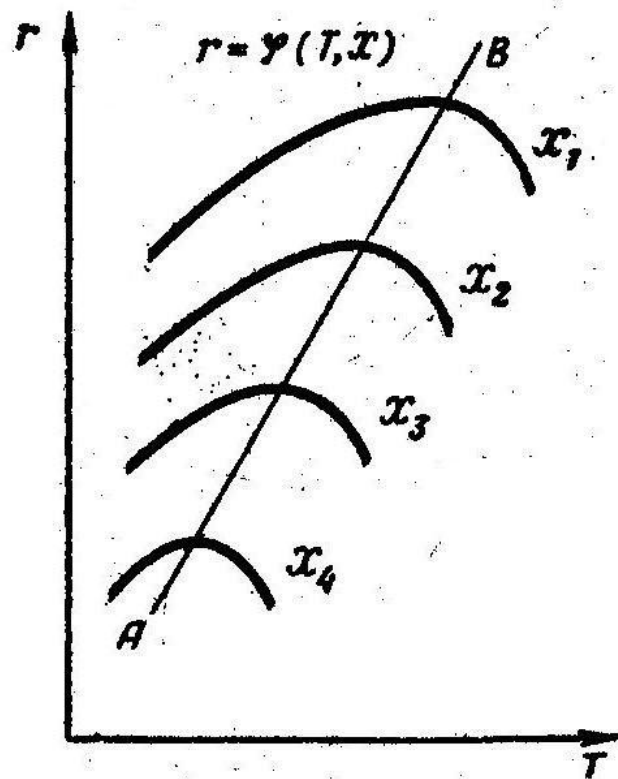
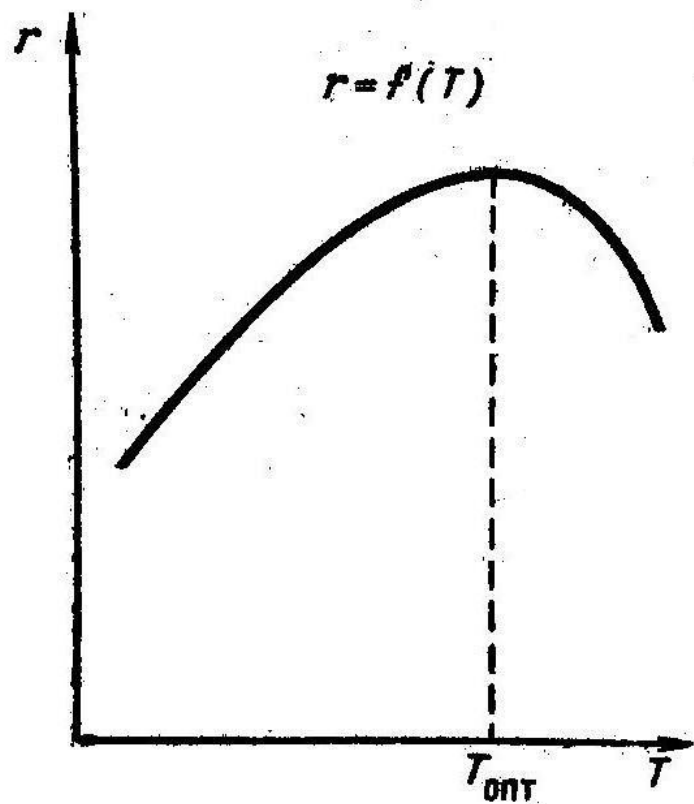


Рис. II.7. Зависимость скорости r простой обратимой экзотермической реакции $A \rightarrow R + Q$ от температуры T ($X_1 < X_2 < X_3 < X_4$)

для эндотермических реакций с повышением температуры суммарная скорость реакции возрастает за счет увеличения степени экспоненты и за счет увеличения константы равновесия при повышении температуре. В связи с этим при повышении температуры скорость реакции увеличивается.

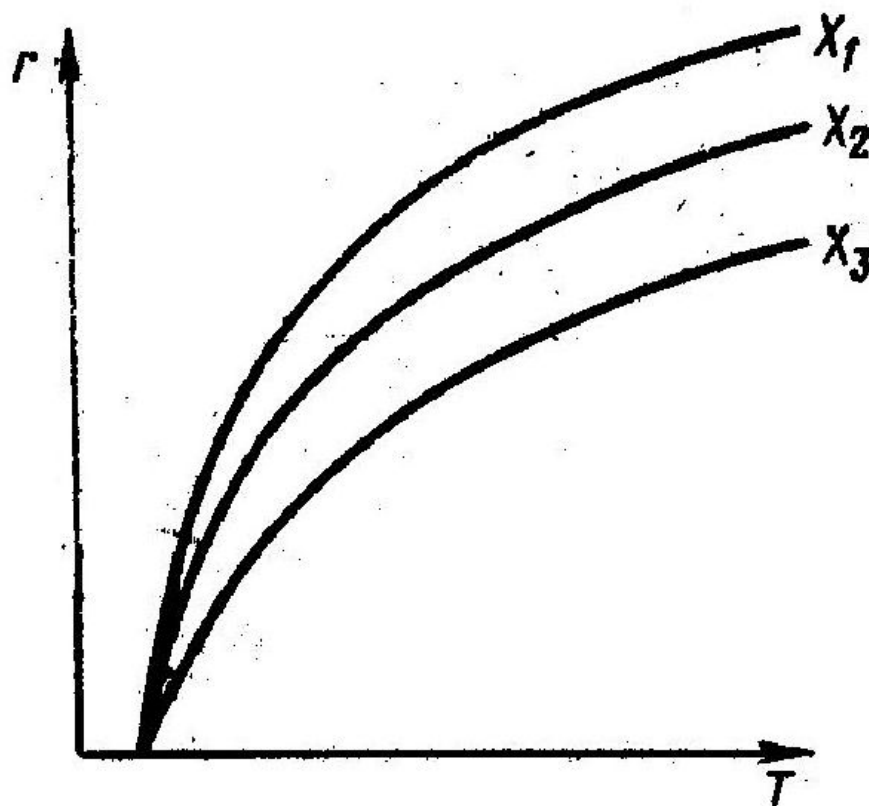


Рис. II.8. Зависимость скорости r простой обратимой эндотермической реакции $A \rightleftharpoons R - Q$ от температуры T ($X_1 < X_2 < X_3$).