

Тема 6 Химическая кинетика

План лекции:

1. Понятие о химической кинетике.
2. Классификация реакций. Последовательные и параллельные реакции. Элементарные и неэлементарные реакции.
3. Константа скорости реакции. Молекулярность реакции.
4. Зависимость скорости реакции от различных факторов.
5. Цепные реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Примеры каталитических процессов в промышленности.

1 Понятие о химической кинетике

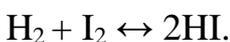
Раздел химии, рассматривающий скорость и механизм химических процессов, называется **химической кинетикой**. Основная величина в химической кинетике – скорость химической реакции.

2 Классификация реакций. Последовательные и параллельные реакции. Элементарные и неэлементарные реакции

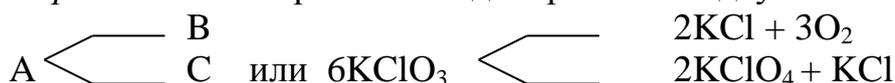
Элементарные (одностадийные, простые) – протекают в одну стадию. Кинетическое уравнение простых реакций содержит одну константу скорости.

Неэлементарные (многоступенчатые, сложные) – совокупность простых реакций. Уравнение сложной реакции содержит несколько констант скоростей. Кинетическое уравнение составляют согласно принципу независимости, т.к. конечное изменение концентрации данного вещества и скорость сложной реакции – это результат независимых реакций. К сложным реакциям относятся обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные, цепные и др.

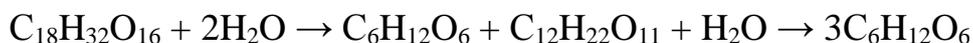
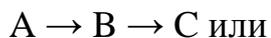
Обратимые – реакции, продукты которых, взаимодействуя друг с другом, вновь дают исходные вещества.



Параллельные – протекают одновременно в двух и более направлениях.



Последовательные – реакции с промежуточными стадиями.



Сопряженные – это такие сложные реакции, в которых одна реакция протекает только в присутствии другой.

Например, кислород легко окисляет сульфит натрия, но не окисляет гидроортоарсенит натрия Na_2HASO_3 , если эти вещества взяты порознь. Если же взять их смесь, то они оба легко окисляются кислородом.

3 Константа скорости реакции. Молекулярность реакции

Скоростью химической реакции называется изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Концентрацию в этом случае принято выражать числом молей веществ в 1 литре раствора, а время – в минутах или секундах. В ходе химической реакции концентрации вступающих в реакцию веществ уменьшаются, а концентрации продуктов реакции возрастают. Пусть при неизменном объеме и неизменной температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от C_1 до C_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 . Тогда, согласно сказанному, скорость реакции v за данный промежуток времени равна

$$v = - (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1).$$

Знак «-» в правой части уравнения объясняется тем, что $C_2 < C_1$.

Обозначим промежуток времени через Δt и соответствующее ему уменьшение концентрации через ΔC , тогда

$$v = - \Delta C / \Delta t.$$

Отношение

$$v = - (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1)$$

выражает **среднюю скорость** в интервале $t_2 - t_1$, а отношение

$$v = - \Delta C / \Delta t$$

будет тем ближе к **истинной скорости** реакции, чем меньше Δt и соответственно ΔC , так что отношение бесконечно малой величины изменения концентрации, которую обозначим через dC , к бесконечно малому промежутку времени dt

$$v = - dC / dt$$

измеряет истинную скорость реакции в момент времени t и является производной концентрации во времени.

Изучая скорость химической реакции, практически измеряют ряд концентраций того или иного из реагирующих веществ в следующие друг за другом моменты времени. Скорость химической реакции можно определять по изменению концентрации реагирующих веществ ($v = - dC/dt$) или по изменению концентрации продуктов реакции ($v = dC/dt$), а в общем случае выражение для истинной скорости при постоянном объеме системы записывается

$$v = \pm dC/dt.$$

В элементарном акте реакции могут участвовать одна, две или три молекулы. По этому признаку различают одно-, двух- и трехмолекулярные реакции.

Одномолекулярные: $A \rightarrow C$, $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$

Двухмолекулярные: $2A \rightarrow C$ или $A + B \rightarrow C$, $H_2 + H_2 = H_2 + I_2$

Трехмолекулярные: $A + 2B \rightarrow C$ или $2A + B \rightarrow C$, $2NO + O_2 = 2NO_2$

4 Зависимость скорости реакции от различных факторов

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, присутствия катализаторов, а в случае гетерогенных превращений – и от ряда других условий, таких, как состояние поверхности раздела фаз, условий массообмена и др. Задача химической кинетики состоит в выяснении роли этих факторов и в установлении механизма реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется **законом действующих масс** (сформулирован Гульдбергом и Вааге в 1867г. и независимо от них Бекетовым в 1865г.): **скорость химической реакции, протекающей при постоянной температуре в гомогенной среде, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов.**

Так, для реакции типа $A+2B=C$ закон действия масс выражается следующим образом:

$$v=k[A][B]^2.$$

В этом уравнении $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ, а k – константа скорости реакции, значение которой зависит от природы реагирующих веществ. При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс.

Пример: написать выражения закона действия масс для реакций



Решение:

$$v_1 = k[NO]^2[Cl_2],$$

$$v_2 = k,$$

так как карбонат кальция - твердое вещество, концентрация которого не изменяется в ходе реакции.

Пример: как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$, если уменьшить объем реакционного сосуда в 3 раза?

Решение: до изменения объема скорость реакции выражалась уравнением $v=k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$.

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастает в 3 раза. Следовательно, теперь скорость реакции выражается уравнением $v_1=k(3[\text{NO}])^2(3[\text{O}_2]) = 27k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$, т.е. скорость реакции возрастет в 27 раз.

Зависимость скорости реакции от температуры

Закон действующих масс справедлив при любой температуре, однако константа скорости увеличивается с ростом температуры, а следовательно, увеличивается скорость реакции.

Возрастание скорости реакции с ростом температуры принято характеризовать температурным коэффициентом, т.е. числом, показывающим, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10^0 . Данную зависимость выражает **правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10^0 скорость реакции увеличивается в 2-4 раза**

$$\gamma = k_{t+10}/k_t = v_{t+10}/v_t,$$

где k_t – константа скорости при температуре t , k_{t+10} – константа скорости при температуре $t+10$, γ – температурный коэффициент реакции, v – скорости реакции.

В общем случае, если температура изменилась на Δt , то последнее уравнение преобразуется к виду: $k_{t+10}/k_t = v_{t+10}/v_t = \gamma^{\Delta t/10}$.

Пример: температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75 ^0C ?

Решение: поскольку $\Delta t = 75^0\text{C}-20^0\text{C} = 55^0\text{C}$, то, обозначив скорость реакции при 20 и 75 0 через v и v_1 , можем записать

$$v_1/v=2,8^{55/10}=2,8^{5,5}=287.$$

Скорость реакции увеличится в 287 раз.

Как показывает пример, скорость химической реакции очень сильно возрастает при повышении температур. Это связано с тем, что элементарный акт химической реакции протекает не при всяком столкновении реагирующих молекул: реагируют только те молекулы (активные молекулы), которые обладают достаточной энергией, чтобы разорвать или ослабить связи в исходных частицах и тем самым создать возможность образования новых молекул. Поэтому каждая реакция характеризуется определенным энергетическим барьером; для его преодоления необходима **энергия активации – некоторая избыточная энергия (по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение было эффективным, т.е.**

привело бы к образованию нового вещества. С ростом температуры число активных молекул быстро увеличивается, что и приводит к резкому возрастанию скорости реакции.

Зависимость константы скорости реакции k от энергии активации E_a , (Дж/моль) выражается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT},$$

где k – константа скорости реакции, k_0 – постоянная величина, называемая частотным фактором, e – основание натуральных логарифмов, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

5 Цепные реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Примеры каталитических процессов в промышленности.

Для *цепных* реакций характерны три стадии: зарождение цепи, ее развитие и обрыв. Зарождение цепи может происходить под воздействием света, радиоактивного излучения, нагревания и др. При неограниченном разветвлении происходит взрыв.

Пример цепной реакции: $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$.

Зарождение цепи: $Cl_2 + h\nu = 2Cl$.

Развитие цепи: $Cl + H_2 = HCl + H$, $H + Cl_2 = HCl + Cl$.

Обрыв цепи: $H + Cl = HCl$, $H + H = H_2$, $Cl + Cl = Cl_2$.

Скорость химической реакции возрастает в присутствии катализаторов. Действие катализатора объясняется тем, что при его участии возникают нестойкие промежуточные соединения (активированные комплексы), распад которых приводит к образованию продуктов реакции. При этом энергия активации реакции понижается, и активными становятся некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для осуществления реакции в отсутствие катализатора. В результате общее число активных молекул возрастает, и скорость реакции увеличивается.



Активированный
Комплекс



Активированный
Комплекс

Или $A + B = AB$.

Энергия активации комплексов $A \dots\dots K$ и $B \dots\dots AK$ ниже, чем энергия активации комплекса $A \dots\dots B$ в реакции $A+B \rightarrow A \dots\dots B \rightarrow AB$.

В зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагирующих веществ различают катализ гомогенный и гетерогенный. Примером гомогенного катализа является реакция окисления CO (в газовой фазе в присутствии паров воды) кислородом, а также действия разнообразных ферментов в биологических процессах. Гетерогенными являются процессы

синтеза аммиака (катализатор железо), окисления SO_2 в SO_3 (катализатор платина или оксид ванадия).