

Лекция 11

Основы кинетики химических реакций

План лекции

1. Введение. Основные понятия. Скорость реакции.
2. Основной закон химической кинетики.
3. Порядок и молекулярность реакции.
4. Кинетические кривые для реакций разных порядков.

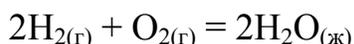
Введение.

Реакционная способность химической системы при заданных условиях определяется двумя факторами: термодинамическим и кинетическим.

Термодинамический критерий $\Delta_r G^0_T < 0$, определяющий самопроизвольность протекания процесса является необходимым условием, но недостаточным.

Кинетическим критерием реакционной способности системы является **скорость химической реакции**.

Например: для реакции



стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^0_{298} = -228,61$ кДж является отрицательной величиной, т.е. термодинамический критерий показывает, что реакция протекает самопроизвольно при 298 К, но данный процесс никогда не наблюдался, следовательно, необходимо рассмотреть второй аспект – кинетический. Вероятно, скорость данной реакции так мала, что практически никогда и не наблюдается при стандартных условиях.

Химическая кинетика изучает механизм протекания процесса, т.е. промежуточные стадии, через которые система переходит из начального в конечное состояние, скорости этих стадий, факторы, влияющие на скорость.

Скорость реакции – количество вещества, образующееся в единице реакционного объёма (для гомогенной реакции) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции) в единицу времени:

Скорость реакции зависит от:

- 1) природы реагирующих веществ;
- 2) концентрации или давления реагирующих веществ;
- 3) температуры;
- 4) катализатора.

Различают:

среднюю и мгновенную скорости реакции.

$v = \pm \Delta n_i / V \cdot \Delta \tau = \pm (n_{i2} - n_{i1}) / V (\tau_2 - \tau_1)$ – **средняя скорость** в промежуток времени $\tau_1 \div \tau_2$.

Кол-во в-ва меняется
непрерывно \Rightarrow
истинная скорость есть
производная функции
по времени

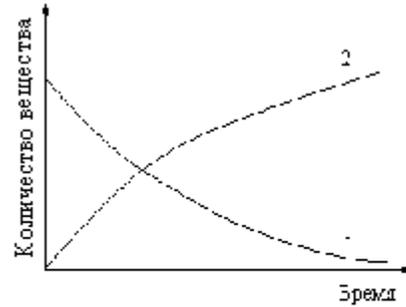


Рис. 5.1. Характер изменения количества исходных веществ (1) и продуктов (2) в процессе химической реакции

$$\mathcal{G} = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} \quad ; \quad \pm \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}$$

V – объём реакционного пространства;

S - поверхность раздела фаз; τ - время

n_i – количество молей i -го компонента

«-» если скорость определяют по *убыли исходного в-ва*,

«+» - скорость определяют по *приращению продукта*.

Если $V = \text{const}$ во время реакции: $c_i = \frac{n_i}{V}$

$$\mathcal{G} = \pm \frac{dc_i}{d\tau} \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$$

Для исходных веществ $\Rightarrow \mathcal{G} = -\frac{dc_i}{d\tau}$

Для продуктов $\Rightarrow \mathcal{G} = +\frac{dc_i}{d\tau}$

Скорость реакции зависит от:

- 1) **природы** реагирующих веществ,
- 2) **их концентраций** или **парциальных давлений**,
- 3) **температуры**,
- 4) наличия **катализатора**.

Влияние концентрации на скорость реакции

- Химическая реакция протекает при столкновении частиц.
- Чем больше количество частиц в единице объема (то есть чем больше их концентрация), тем очевидно больше будет число их соударений.
- Согласно теории вероятности – вероятность одновременного нахождения частиц в одной точке пространства (то есть их столкновение) пропорциональна произведению концентраций каждой из частиц.

Таким образом:

для реакции: $aA + bB \rightarrow mM + lL$ имеем:

$$v = k c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

- *кинетическое уравнение реакции*, математическое выражение *основного закона кинетики*.

Основной закон химической кинетики:

- *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.*

- k - константа скорости (коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении).
- k – «удельная скорость» $\Rightarrow \mathcal{G} = k$, если $c_A = c_B = 1$ моль/л.

- k - не зависит от *концентрации*.
- k - зависит от *температуры, природы* реагирующих веществ, наличия *катализатора*.

α и β – *частные порядки* реакции по веществам А и В.

В общем случае порядки реакции не совпадают со стехиометрическими коэффициентами.

$n = (\alpha + \beta)$ – *общий порядок* реакции.

Для многих реакций выполняется

закон действия масс, закон Гульдберга Вааге (1864г):

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

То есть для реакции: $aA + bB \rightarrow mM + lL$

кинетическое уравнение: $v = k c_A^a c_B^b$.

З-н действ масс *всегда* выполняется для *простых* (элементарных) реакций, то есть идущих в одну стадию.

⇒ В *простых* (элементарных) реакциях: общий порядок $n = 1, 2$, редко 3.

⇒ В *сложных* реакциях: $n = 0, 1, 2, 3$, может быть дробный.

⇒ Порядок реакции – *формальная величина, не имеет физического смысла.*

Молекулярность реакции:

число частиц, участвующих в элементарной химической стадии.

Целое положительное число: 1, 2, редко 3, имеет *реальный физический смысл.*

1 – мономолекулярные реакции, пример: $I_2 \rightarrow 2I$.

2 – бимолекулярные реакции, пример: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

3 – тримолекулярные реакции: $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$.

ПРИМЕР

а) $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ – простая (элементарная) реакция

$n(H_2) = 1, n(I_2) = 1$, т.е. равны стехиометрическим коэффициентам.

Общий порядок реакции $n = 1 + 1 = 2 \Rightarrow$ кинетическое уравнение:

$$\mathcal{G} = kc_{H_2}c_{I_2}.$$

б) $2N_2O_5 \rightarrow O_2 + 2N_2O_4$ – сложная реакция, протекает по стадиям:

1. $N_2O_5 \rightarrow O_2 + N_2O_3$ – молекулярность и порядок = 1.

2. $N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$ – молекулярность и порядок = 1.

3. $NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$ – молекулярность и порядок = 2.

4. $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$ – молекулярность и порядок = 2.

Самая медленная стадия – (1) \Rightarrow она определяет общий порядок реакции 1 и вид кинетического уравнения:

$$v = -\frac{dc_{N_2O_5}}{d\tau} = kc_{N_2O_5}$$

Реакции 1-ого порядка $A \rightarrow$ продукты

ПРИМЕР: $CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$

Кинетическое уравнение реакции первого порядка:

$$\mathcal{G} = -\frac{dc}{d\tau} = kc.$$

Решение. Разделяем переменные и интегрируем

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^{\tau} d\tau$$

$$\ln c - \ln c_0 = -k\tau \Rightarrow \ln c = \ln c_0 - k\tau$$

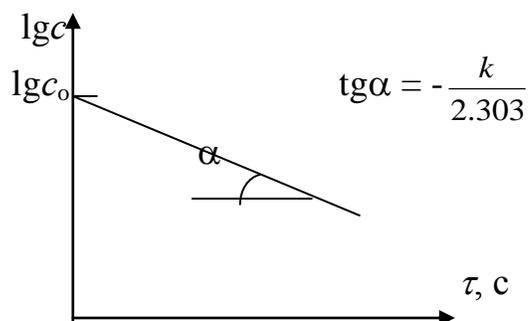
c_0 – исходная концентрация вещества А;
 (!) c – концентрация в момент времени τ

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$$

или

$$\lg c = -\frac{k}{2,303} \tau + \lg c_0$$

Кинетическая кривая реакций 1-ого порядка



$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} \quad \text{или} \quad k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{c_0}{c} \rightarrow [k] = [c^{-1}]$$

Период полупревращения $\tau_{1/2}$:

время, за которое реагирует половина исходного количества вещества

$$c = 0,5c_0 \Rightarrow k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{c_0}{\frac{1}{2}c_0}$$

$$(!) \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Вывод: для реакций 1-ого порядка $\tau_{1/2}$ не зависит от C_0

Реакции 2-ого порядка: $A + B \rightarrow$ продукты или $2A \rightarrow$ продукты

$\mathcal{G} = kc_A c_B$ - кинетическое уравнение

Простейший случай: $c_{0A} = c_{0B} = c_0$

В момент времени τ $c_A = c_B = c$

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kc^2$$

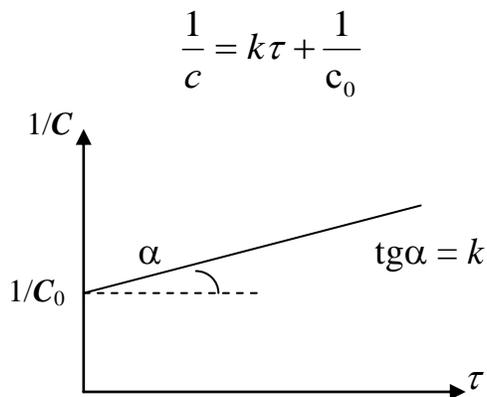
Решение: разделяем переменные и интегрируем:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^2} = \int_0^\tau k d\tau$$

Имеем: $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k\tau$.

Откуда: $k = \frac{1}{\tau} \frac{c_0 - c}{c \cdot c_0}$. Размерность: $[k] = [\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$.

Кинетическая кривая реакций 2-ого порядка:



Период полупревращения $\tau_{1/2}$ для реакций 2-ого порядка:

Подставляя $c = 1/2 c_0$ в кинетическое уравнение, имеем:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot c_0}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$

(!) $\tau_{1/2}$ - обратно пропорционален c_0

Реакции нулевого порядка $n = 0$: $A(\text{избыток}) \rightarrow$ продукты.

Кинетическое уравнение: $v = -dc_A/d\tau = k_1 c_A^0 = k$

После разделения переменных и интегрирования имеем:

$$c = c_0 - k\tau; \quad \tau_{1/2} = c_0/2k. \quad \text{Размерность: } [k] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}].$$

Реакции 3-го порядка: $A + B + D \rightarrow$ продукты.

Для случая: начальная конц. $c_{0A} = c_{0B} = c_{0D} = c_0$

текущая конц. $c_A = c_B = c_D = c$

кинетическое уравнение: $v = -dc_A/d\tau = -dc/d\tau = kc_A c_B c_D = kc^3$

После разделения переменных и интегрирования имеем:

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k\tau; \quad \tau_{1/2} = \frac{3}{2} \frac{1}{kc_0^2}. \quad [k] = [\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}].$$

Методы определения порядка реакции

Химические реакции в основном это сложные реакции, протекающие через элементарные стадии, поэтому порядок реакции n определяют только экспериментально.

Суть эксперимента: *измеряют изменение концентрации реагирующего вещества от времени: $C_{\text{реакт. вещества}} = f(\tau)$.*

Полученные данные:

1) Подставляют в константу скорости реакций 1, 2 и т.д. порядков.

Критерий – *постоянство k .*

2) Строят графики:

а) если реакция 1-ого порядка, то график зависимости в координатах ($\lg C$, τ) – *прямая линия*;

б) если реакция 2-ого порядка, то график в координатах ($1/C$, τ) – *прямая линия*.