Лекция 3. Химическая кинетика

План лекции:

1. Терминология химической кинетики.
2. Механизм химической реакции
3. Уравнение Аррениуса и его анализ.
4. Классификация химических реакций по пути протекания.
5. Методы определения порядка реакций.

1. Терминология химической кинетики.

Химическая кинетика – наука о скоростях и механизмах химических реакций. В отличие от термодинамики, химическая кинетика изучает протекание химических реакций во времени.

Химическая кинетика решает следующие задачи, перечисленные в порядке сложности их решения:

1. Установление экспериментальным путем зависимости между скоростью химической реакции и условиями ее проведения, т.е. концентрацией реагентов и продуктов, концентрацией катализатора (если он есть в системе), температурой, давлением и т.д. На основе этого дается количественное описание хода химической реакции во времени в виде математических формул, называемых кинетическими уравнениями.

Знание этих уравнений позволяет оптимизировать химический процесс, т. е.:

а) вести его в условиях, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов, минимальный выход побочных продуктов и минимальный расход реагентов. Это снижает расход сырья, улучшает качество продукта за счет уменьшения содержания примесей, повышает экологическую безопасность процесса;

б) вести процесс при оптимальных температуре Т и давлении Р. Оптимизация Т снижает расход энергии на проведение процесса. Расход энергии можно также снизить, если добиться совмещения его эндотермических и экзотермических стадий. Оптимизация Р снижает капитальные затраты на строительство реакторов. Знание кинетических закономерностей важно также при хранении и эксплуатации химических продуктов, когда надо 7 замедлить их деструкцию. Это важно, например, при хранении пищевых продуктов, лекарств, топлив, полимеров.

2. Установление механизма химической реакции, т.е. выяснение элементарных стадий, из которых она состоит, и идентификация активных промежуточных частиц, ответственных за осуществление этих стадий. Знание механизмов позволяет сознательно управлять процессом.

3. Установление связи между строением химических соединений и их реакционной способностью. Знание такой связи позволяет предсказывать химические свойства веществ, целенаправленно искать новые химические реакции, новые вещества с ожидаемым комплексом свойств. Большая роль в решении этой задачи отводится теоретическим методам расчета констант скорости элементарных реакций и теоретическим методам расчета кинетики сложных реакций как совокупности элементарных реакций разных типов. В сжатой форме эти три основные задачи химической кинетики можно сформулировать так: изучение химических превращений, предсказание их и управление ими.

2. Механизм химической реакции.

Механизм химической реакции – это совокупность стадий, из которых она складывается. Пример. Реакция окисления водорода кислородом. Стехиометрическое уравнение:

$2\ H_2 + O_2$ ¾® $2\ H_2O$

исходные вещества продукты реакции

Механизм реакции:

(0) $H_2 + O_2$ ¾® $2\ OH\cdot$ – зарождение цепи.

Звено цепи (повторяется много раз): ï ï î ï ï í ì + ® + + ® + + ® + ·· · · · · · · · · (3) O H OH H – продолжение цепи. (2) H O OH O – разветвление цепи, (1) OH H H H – продолжение цепи, 2 2 2 2 и т. д.

Это – разветвленный цепной механизм. За открытие разветвленных цепных реакций советский ученый акад. Н.Н. Семенов и английский ученый С. Хиншельвуд были удостоены Нобелевской премии. Звено цепи повторяется много раз, пока не погибнут в побочных реакциях промежуточные частицы – атомы · H , ·· O и свободный радикал OH ·, или пока не израсходуется хотя бы одно из исходных веществ.

2. Простые и сложные реакции. Простыми называются реакции, состоящие только из одной стадии. Сложными называются реакции, состоящие из двух и более стадий. Пример простой реакции – реакция Дильса–Альдера:

CH_2 CH CH CH_2 + CHO CH CH_2 CH_2 CH CH CH_2 CHO CH CH_2

Пример сложной реакции – окисление H_2 кислородом.

3. Скорость химической реакции – это число актов превращения в единице объема в единицу времени.

Например, для реакции nA A + nB B + ... ¾® nx X + ny Y + ... , где ni – стехиометрические коэффициенты, скорость ... dt dN V 1 dt dN V 1 W B B A A × = n × = - n = - 9 = ... dt dN V 1 dt dN V 1 y y x x × n × = n = (1.1)

Здесь Ni – число молекул i-го вещества, находящихся в системе;

V – объем системы; t – время.

Все Ni являются функциями от t. V также может быть функцией от t.

При V = const V можно внести под знак дифференциала.

4. Кинетическое уравнение – это уравнение, описывающее зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси.

5. Порядок реакции.

6. Константа скорости химической реакции и энергия активации. Множитель k в уравнении называют константой скорости. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрации всех реагирующих веществ, равной единице; k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от температуры. В большом числе случаев зависимость k от T может быть приближенно описана уравнением Аррениуса: E/RT k A e - = ×, где T – абсолютная температура, A и E – параметры, в первом приближении не зависящие от T. Параметр E называется энергией активации, а параметр A – предэкспоненциальным множителем.

7. Элементарные акты химического превращения и элементарные реакции. Понятие элементарного акта возникло при рассмотрении химических превращений на атомномолекулярном уровне.

Каждое единичное превращение исходной или промежуточной частицы (молекулы, иона, свободного радикала, комплекса и т. п.) называется элементарным актом. Совокупность однотипных элементарных актов называют элементарной реакцией или элементарной стадией.

В зависимости от числа молекул, участвующих в элементарной реакции, она может быть мономолекулярной, бимолекулярной или тримолекулярной. Элементарные реакции более высокой молекулярности не наблюдаются ввиду малой статистической вероятности одновременного столкновения четырех частиц. Поэтому реакции с участием более чем трех частиц всегда не элементарные.

8. Замкнутые и открытые системы. Замкнутой называется система, в которой отсутствует материальный обмен с окружающей средой. С точки зрения химии, важнейшей особенностью замкнутых систем является то обстоятельство, что изменение количества какого-либо вещества в них происходит только в результате химического превращения. Открытой называется система, в которой имеет место материальный обмен с окружающей средой. Важнейшим примером открытых систем являются живые организмы, для которых

непрерывный материальный обмен с внешней средой является необходимым условием существования.

Химическая кинетика. Основные понятия и определения: элементарная стадия, скорость элементарной стадии, истинная и средняя скорость.

В химической кинетике рассматриваются вопросы о скорости протекания химических реакций и зависимости ее от различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, природы реагента, влияния катализаторов, растворителя и других факторов). Изучение этих вопросов позволяет выяснить важные детали механизма химических процессов, определить реализуемость той или иной реакции в лабораторных и производственных условиях.

Элементарная реакция – реакция, протекающая в одну элементарную стадию, когда из исходного вещества сразу образуется продукт, без промежуточных стадий.

Скорость химической реакции – это есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени. По мере израсходования исходных веществ скорость реакции уменьшается. Математически истинную скорость реакции в данный момент, если реакция идет в постоянном объеме, принято выражать отношением бесконечно малого изменения концентрации dC к бесконечно малому отрезку времени dt, в течение которого произошло изменение концентрации: dC v dt = ± Знак минус относится к тому случаю, когда в уравнении используется концентрация исходного вещества, который в ходе реакции убывает. Знак плюс – когда в уравнении используется концентрация продукта реакции.

Скорость реакции не может быть отрицательной по определению.

Для реакции aA = bB

Скорость выражается через концентрации A и B следующим образом:

1 1 A B dC dC v a dt b dt = − = Средняя скорость реакции рассчитывается как отношение изменения концентрации за определенный промежуток времени: C v t Δ = ± Δ Скорость химических реакций изменяется в очень широких пределах. При взрывных реакциях или реакциях между противоположно заряженными ионами в растворе она настолько велика, что реакцию можно практически считать мгновенной. Наоборот, многие реакции, например, некоторые реакции радиоактивного распада, идут настолько медленно, что нужны геологические периоды, чтобы продукты взаимодействия накопились в обнаруживаемых количествах. Основной постулат химической кинетики, константа скорости. Основной постулат химической кинетики дает зависимость между скоростью химической реакции и концентрациями реагирующих веществ.

Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Это можно доказать, основываясь лишь на принципах формальной логики. Химическая реакция протекает только после соударения (столкновения) реагирующих частиц (атомов, молекул, ионов). Понятно, что при увеличении концентрации вещества число соударений между частицами увеличится.

Так как не все соударения приводят к продуктам реакции, увеличение концентрации реагирующих веществ окажет влияние на вероятность благополучного исхода.

Математическая запись основного постулата химической кинетики имеет вид: dC v kC dt = ± = где k – константа скорости химической реакции. Для гомогенной газофазной реакции, протекающей в одну стадию

A + B = C + D

Кинетическое уравнение имеет вид: A B v k C C = ·

где C – концентрации соответствующих веществ.

Константа скорости химической реакции для каждой данной реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Она численно равна скорости реакции, в которой концентрации исходных веществ равны единице.

3. Уравнение Аррениуса и его анализ.

Уравнение Аррениуса устанавливает зависимость константы скорости химической реакции от температуры.

Согласно простой модели столкновений, химическая реакция между двумя исходными веществами может происходить только в результате столкновения молекул этих веществ. Но не каждое столкновение ведёт к химической реакции. Необходимо преодолеть определённый энергетический барьер, чтобы молекулы начали друг с другом реагировать. То есть молекулы должны обладать некой минимальной энергией (энергия активации), чтобы этот барьер преодолеть.

Из распределения Больцмана для кинетической энергии молекул известно, что число молекул, обладающих энергией, пропорционально, где R — универсальная газовая постоянная, exp — степень. В результате скорость химической реакции представляется уравнением, которое было получено шведским химиком Сванте Аррениусом из термодинамических соображений:

Здесь предэкспоненциальный множитель (фактор частоты) характеризует частоту столкновений реагирующих молекул.

В рамках теории активных соударений зависит от температуры, но эта зависимость достаточно медленная:

Оценки этого параметра показывают, что изменение температуры в диапазоне от 200°C до 300 C приводит к изменению частоты столкновений на 10%. В рамках теории активированного комплекса получаются другие зависимости от температуры, но во всех случаях более слабые, чем экспонента.

Частотный фактор также показывает долю активированных частиц (обладающих

достаточной энергией для химической реакции) относительно общего числа частиц

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме:

Уравнение Аррениуса стало одним из основных уравнений химической кинетики, а энергия активации — важной количественной характеристикой реакционной способности веществ.

Низкотемпературный предел скорости химических реакций

Из уравнения Аррениуса следует, что при стремлении температуры к абсолютному нулю химическая активность любых веществ исчезает. В действительности, при крайне низких температурах становятся существенными квантово-механические эффекты туннелирования.

В результате при низких температурах уравнение Аррениуса уже не выполняется. Существует низкотемпературный предел скорости химических реакций: при приближении температуры к абсолютному нулю экспоненциальная зависимость скорости реакций от температуры исчезает, скорость химических реакций перестает зависеть от температуры и достигает конечного ненулевого значения.

4. Кинетическая классификация реакций, молекулярность и порядок реакции.

Все гомогенные элементарные химические реакции различают по числу частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции разделяют на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Мономолекулярными называются реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвует одна молекула (например, реакции радиоактивного распада ядер атомов).

Бимолекулярными называются реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют две молекулы, например, разложение иодистого водорода:

$2HI = H_2 + I_2$

Тримолекулярными называются реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют три молекулы

(например, $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$).

Одновременная встреча в элементарном акте взаимодействия даже трех молекул случается редко. Реакций же более высокой молекулярности на практически не встречается. В тех случаях, когда согласно уравнению химической реакции в реакции участвуют

большее число молекул, то реально процесс протекает через несколько более сложных стадий, каждая из которых может быть моно-, би- и тримолекулярной. Причем скорость всего процесса определяется самой медленной стадией – лимитирующей стадией. Порядок реакции. В соответствии с основным постулатом химической кинетики в общем случае скорость химической реакции aA + bB = продукты реакции связана с концентрациями исходных веществ A и B уравнением: a b A B v k C C = · · где a и b показатели степени и стехиометрические коэффициенты уравнения реакции. Принято называть эти величины порядком реакции по соответствующему компоненту, например, a – порядок данной реакции по компоненту A и т.д.

Сумма порядков реакции по всем реагирующим веществам называют порядком реакции. Для отдельной стадии порядок реакции обычно не превышает значения

3. Известны так называемые реакции нулевого порядка, для таких реакций скорость не зависит от концентрации реагирующих веществ и остается постоянной во времени (пример, горение свечи в потоке воздуха). Так же существуют реакции, для которых порядок выражается дробным числом, что свидетельствует о сложном механизме реакции. Порядок реакции совпадает с молекулярностью только для элементарных реакций, если нет существенного избытка одного из реагирующих веществ. Чаще такого совпадения не происходит. Реакция может быть бимолекулярной, но протекать по кинетическому уравнению реакции первого порядка. Формальная кинетика. Вывод кинетического уравнения необратимой элементарной реакции I-го порядка, размерность константы скорости, период полураспада.

К реакциям первого порядка относятся такие химические реакции, чья скорость связана с концентрацией (C) реагирующих веществ уравнением v k C = · или dC kC dt − = После интегрирования получаем lnC kt const = − + 45 Обозначив через C0 начальную концентрацию (для t = 0), вычисляем константу интегрирования: lnC0=const. Отсюда 0 ln C kt C = − В экспоненциальном виде получим: 0 kt C C e− = Если обозначить через x = C0-C уменьшение концентрации исходного вещества к моменту времени t, то можно получить уравнение 0 0 ln C x kt C − = − Для характеристики реакции часто используют параметр, называемый временем полупревращения 1 2 t. Это время, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества.

Для реакций первого порядка эта величина равна 1 2 ln 2 t k = Видно, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность мин–1. Кинетические уравнения необратимых реакций второго порядка, их вывод, размерность константы скорости. Кинетическое уравнение для реакций второго порядка выведем только для простейшего случая, когда концентрации двух реагирующих веществ одинаковы.

В общем случае, для реакции второго порядка можно записать уравнение 1 2 v k C C = · · Т.к. C1 = C_2, то заменив C_1 и C_2 через C, получим dC 2 kC dt − = Разделим переменные и проинтегрируем: 1 kt const C = + Пусть начальная концентрация равна C0, в момент времени t = 0, тогда 0 1 const C = . 0 1 1 kt C C − = 46 В момент времени 1 2 t израсходуется половина вещества, т.е. 0 2 C C = . Отсюда 1 2 0 1 t C k = Это означает, что период полураспада для гомогенных реакций второго порядка, протекающих в растворе, зависит от концентрации, а в газовой фазе от давления. Видно, что константа скорости реакции второго порядка имеет размерность л моль мин.

5. Методы определения порядка реакций.

Для определения порядка реакции существует несколько методов:

1) Метод проб и ошибок: - Расчетный вариант. Полученные данные о зависимости концентрации реагента от времени подставляются в уравнение для расчета константы скорости реакции первого порядка. Если получающиеся константы не зависят от времени, то предположение верно. Иначе используется уравнение для второго или третьего порядка.

Многие химические реакции протекают более сложным образом по сравнению с теми случаями, которые были рассмотрены. При этом наблюдается кажущееся отклонение от закона действия масс. Наиболее часто встречаются последовательные, параллельные,

обратимые и цепные реакции. Последовательными называются реакции, протекающие через ряд последовательных стадий: 1 2 k k A B C ⟶ ⟶,

где k1 и k2 – константы скорости соответствующих реакций. Число ступеней в последовательных реакциях может быть больше двух, причем каждая из стадий отвечает мономолекулярной или более сложной реакции.

Параллельными называются такие реакции, при которых одни и те же вещества одновременно реагируют с образованием разных продуктов.

Обратимыми называются химические реакции, одновременно протекающие в прямом и обратном направлениях: 1 2 k k A B ⟵ ⟶

Цепными называются такие реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции происходит путем регулярного чередования нескольких реакций с участием в них активных частиц с ненасыщенными валентностями (свободных радикалов). Активные частицы, образующиеся на первой стадии реакции наряду с основным продуктом, вновь инициируют реакцию с образованием того же основного продукта, что и на первой стадии. Зарождение таких цепей может осуществляться различными путями: поглощением квантов света, при электрическом разряде, при действии излучений и т.д.

Контрольные вопросы:

1. Чем отличается электрохимическая коррозия от химической? Приведите примеры.
2. Как рассчитать массу металла, выделившегося при электролизе, если известны сила тока и время?
3. Почему цинковое покрытие защищает сталь лучше, чем оловянное, при нарушении целостности покрытия?
4. Напишите уравнения электродных процессов для электролиза водного раствора Na_2SO_4 с инертными электродами.

Рекомендуемая литература:

1. Конюхов В.Ю. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия: учебник для среднего профессионального образования / В.Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 259 с.

2. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 444 с. — (Высшее образование).

3. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум для вузов / Н.С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 452 с.

4. Коллоидная химия. Примеры и задачи: учебное пособие для вузов / В.Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева; под научной редакцией В. Ф. Маркова. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 186 с.