

Химический Факультет

Харьковский национальный университет
имени В.Н. Каразина



Декан О.Н. Калугин

<http://www-chemistry.univer.kharkov.ua>, chemdean@univer.kharkov.ua

Областной научно-практический семинар

«Кинетика химических реакций»

24 февраля 2012 г.

Кинетика химических реакций

План лекции

1. Основные понятия и определения
2. Влияние концентрации реагентов: закон действующих масс
3. Механизмы химических реакций. Цепные реакции
4. Температура и скорость химической реакции
5. Катализ.
6. Химическое равновесие и принцип Ле-Шателье

1. Основные понятия и определения

Химические реакции



Термодинамика

Начальное состояние $\xrightarrow{\Delta Y}$ Конечное состояние

$$\Delta Y = \Delta H, \Delta S, \Delta G$$

$$\Delta H = -Q_p = \text{const}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

Кинетика

Скорость ХР
(как быстро)

Механизм ХР
(каким образом)

1. Основные понятия и определения

- Скорость гомогенной ХР – это количество элементарных актов взаимодействия за единицу времени
- Количество элементарных актов
 - ~ количеству частиц в единичном объеме =>
 - ~ концентрации реагирующих веществ (количеству вещества отнесенное к единичному объему)

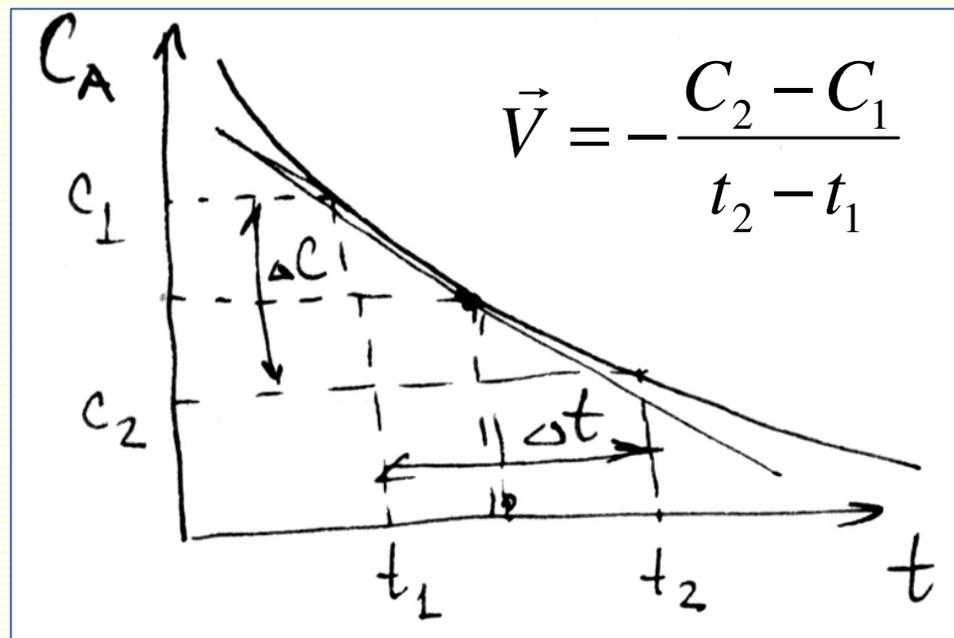
1. Основные понятия и определения



$$\vec{V}_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t}$$

$$\vec{V}_{AB} = \frac{\Delta C_{AB}}{\Delta t}$$

$$\vec{V} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right) = -\frac{dC_A}{dt}$$

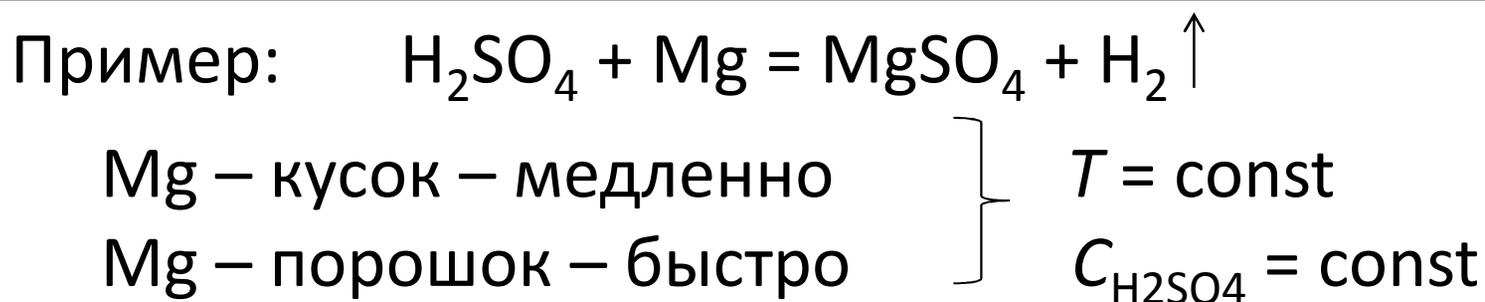


- Размерность: $[\vec{V}_A] = \left[\frac{\Delta C}{\Delta t} \right] = \left[\frac{C}{t} \right] = \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}} \quad 1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$

1. Основные понятия и определения

Гетерогенные реакции

Скорость (гетерогенной) ХР – это количество элементарных актов взаимодействия в единицу времени отнесенное к единичной поверхности



1. Основные понятия и определения

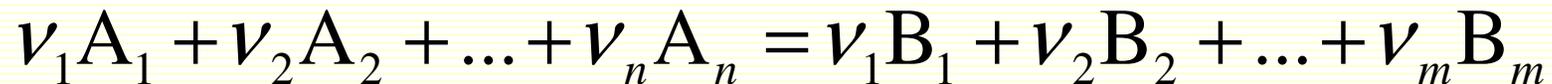
Факторы, влияющие на скорость ХР

1. Концентрация (давление) $P = \frac{nRT}{V} = CRT$
2. Температура
3. Для гетерогенной ХР: площадь поверхности
4. Наличие катализатора/ингибитора

2. Закон действующих масс

Формулировка ЗДМ:

Скорость ХР прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов



$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = \sum_{j=1}^m \nu_j B_j$$

$$\vec{V} = \vec{k} \prod_{i=1}^n C_{A_i}^{\nu_i}$$

$$\vec{V} = \vec{k} \prod_{j=1}^m C_{B_j}^{\nu_j}$$

\vec{k}, \vec{k} – константы скорости, $\vec{k} \neq f(C)$ $\vec{k} = f(T, P)$

2. Закон действующих масс

Задача **УХР: A + 2B = C**

Как изменится скорость ХР а) при увеличении C_A в 2 раза? б) при уменьшении C_B в 3 раза?

Решение

а) $C_A(2) = C_A(1) \cdot 2$

$$\vec{V} = \vec{k} C_A C_B^2 \quad \frac{\vec{V}_2}{\vec{V}_1} = \frac{\vec{k} C_A(2) C_B^2}{\vec{k} C_A(1) C_B^2} = 2$$

б) $C_B(2) = \frac{1}{3} C_B(1)$

$$\vec{V} = \vec{k} C_A C_B^2 \quad \frac{\vec{V}_2}{\vec{V}_1} = \frac{\vec{k} C_A (C_B(2))^2}{\vec{k} C_A (C_B(1))^2} = \left(\frac{1}{3}\right)^2 = \frac{1}{9}$$

2. Закон действующих масс

Порядок и молекулярность ХР

ЗДМ безусловно выполняется только для элементарных ХР, протекающих в одну стадию. В иных случаях, фактическая и вычисленная по ЗДМ скорости не совпадают.

Молекулярность – минимальное число частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов), принимающих участие в элементарном химическом акте.

2. Закон действующих масс

Порядок и молекулярность ХР

- мономолекулярные $A \rightarrow$
- бимолекулярные $A+B \rightarrow$
- тримолекулярные $A+2B \rightarrow$
(чрезвычайно редки) $A+B+C \rightarrow$

Порядок реакции – формально-кинетическая характеристика, равна сумме стехиометрических коэффициентов реагентов

$$\vec{V} = \vec{k} \prod_{i=1}^n C_i^{\nu_i} \quad \text{порядок} = \sum_{i=1}^n \nu_i$$

3. Механизмы химических реакций

Типы сложных химических реакций

- **Последовательные**



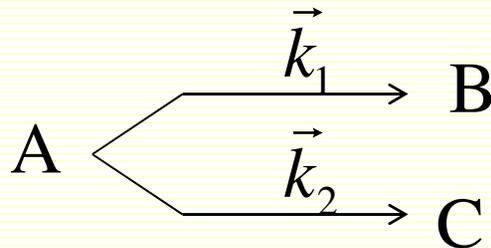
$$\vec{V}_{1B} (\text{накопление}) = \vec{k}_1 C_B$$

$$\vec{V}_{2B} (\text{расходование}) = -\vec{k}_2 C_B$$

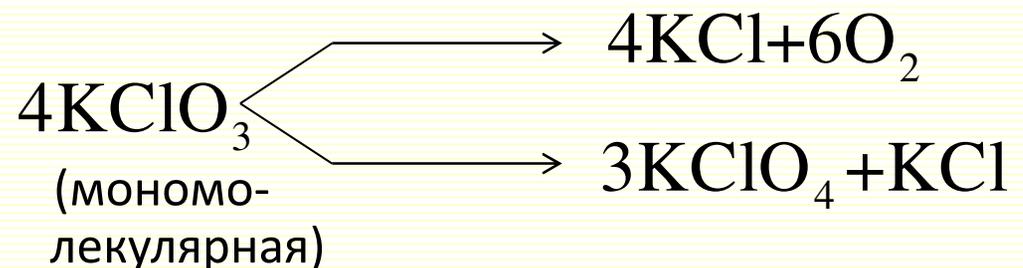
$$\vec{V}_B = \vec{V}_{1B} + \vec{V}_{2B} = (\vec{k}_1 - \vec{k}_2) C_B$$

Скорость последовательной ХР определяется самой медленной стадией (лимитирующей)

- **Параллельные**



$$\vec{V} = \vec{V}_1 + \vec{V}_2 = (\vec{k}_1 - \vec{k}_2) C_A$$



3. Механизмы химических реакций

Цепные ХР

Связанная система ХР, протекающих с участием свободных радикалов

К этим реакциям относятся многие реакции горения, полимеризации, окисления и термического разложения.

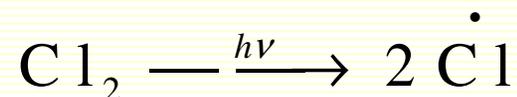
Главная особенность: как правило, очень большие скорости ХР $E_a \rightarrow 0$

3. Механизмы химических реакций

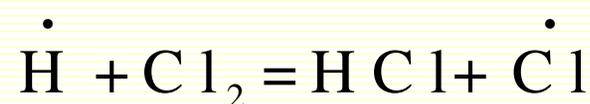
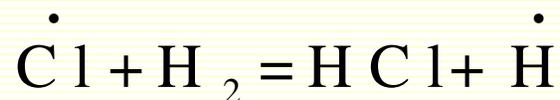
Три стадии: зарождение, развитие и обрыв цепи

Зарождение инициируется ЭМ излучением (видимая и УФ-область), повышением температуры, ионизирующим излучением.

Инициирование:



Рост (развитие) цепи:



Обрыв цепи:



При $T_{\text{комн.}}$ в темноте – не реагирует, на свету – взрыв!

4. Температура и скорость ХР

Вант-Гофф (1884): при повышении температуры на 10° скорость ХР возрастает в 2-4 раза.

$$\frac{\vec{V}_{t+10}}{\vec{V}_t} \approx \frac{\vec{k}_{t+10}}{\vec{k}_t} = \gamma_{10} \quad \gamma_{10} = 2 \div 4$$

Ремарка:

- Хранение продуктов и медикаментов в холодильнике
- Оптимизация технологий получения химических веществ – регулирование температуры

4. Температура и скорость ХР

Задача

Во сколько раз увеличится скорость ХР при увеличении температуры с 20 до 60 °С, если

$$\gamma_{10} = 3 ?$$

Решение

$$\frac{\vec{V}_{60^{\circ}}}{\vec{V}_{20^{\circ}}} = (\gamma_{10})^{\frac{60^{\circ} - 20^{\circ}}{10^{\circ}}} = (3)^4 = 81$$

4. Температура и скорость ХР

Энергия активации

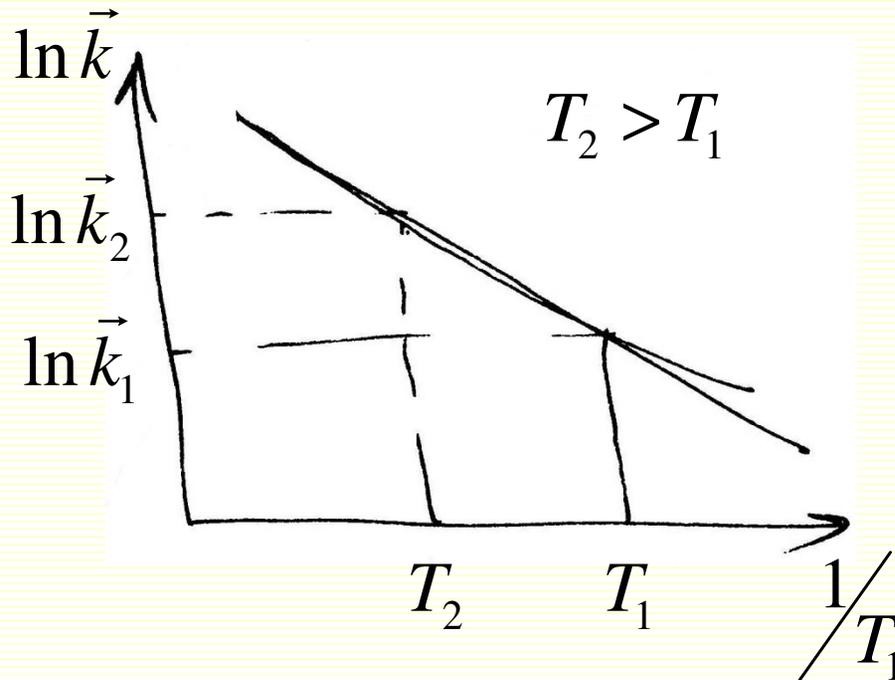
Изменение температуры мало влияет на изменение концентраций реагентов, следовательно, сильная температурная зависимость скорости ХР обусловлена изменением \vec{k}

Аррениус, эмпирическая закономерность

$$\vec{k} = A \exp\left(-\vec{E}_a / RT\right) \equiv A e^{-\frac{\vec{E}_a}{RT}}$$

$$\ln \vec{k} = \ln A - \vec{E}_a / RT \quad T = t + 273.15$$

4. Температура и скорость ХР



$$\left(\ln \vec{k}_2 - \ln \vec{k}_1\right) = -\frac{\vec{E}_a}{RT_2} + \frac{\vec{E}_a}{RT_1}$$

$$\ln \frac{\vec{k}_2}{\vec{k}_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} \cdot \vec{E}_a$$

$$\vec{E}_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{\vec{k}_2}{\vec{k}_1} \right)}{T_2 - T_1}$$

4. Температура и скорость ХР

$$T_2 = 308.15 K \quad T_1 = 298.15 K \quad R = 8.314 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}$$

$$\frac{\vec{k}_2}{\vec{k}_1} = \gamma_{10} = 2 \Rightarrow E_a = \frac{8.314 \cdot 298.15 \cdot 308.15 \cdot \ln 2}{10} =$$

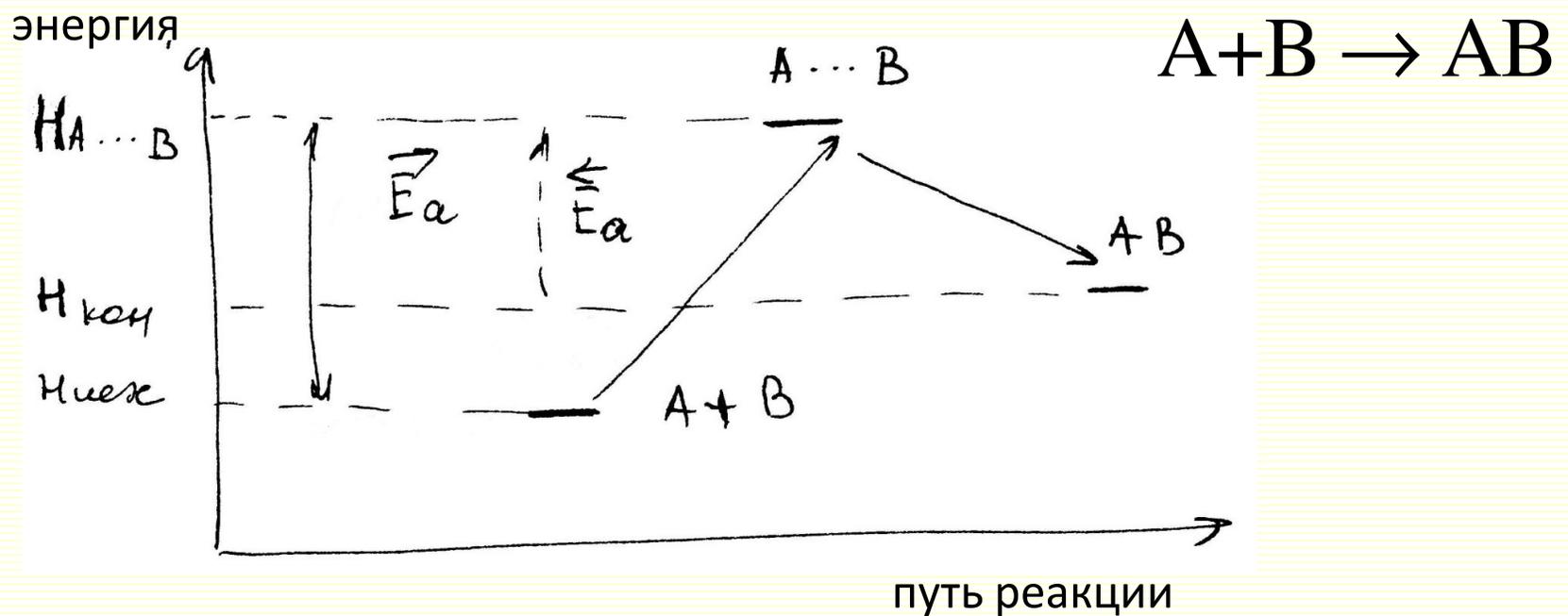
52946 Дж / моль \approx 53 кДж / моль

$$\frac{\vec{k}_2}{\vec{k}_1} = \gamma_{10} = 4 \Rightarrow E_a = 105892 \text{ Дж / моль} \approx 106 \text{ кДж / моль}$$

Величина энергии активации сопоставима с энергией химической связи!!!

4. Температура и скорость ХР

Теория активированного комплекса



$$H_{кон} - H_{исх} = \Delta H \text{ (реакции)}$$

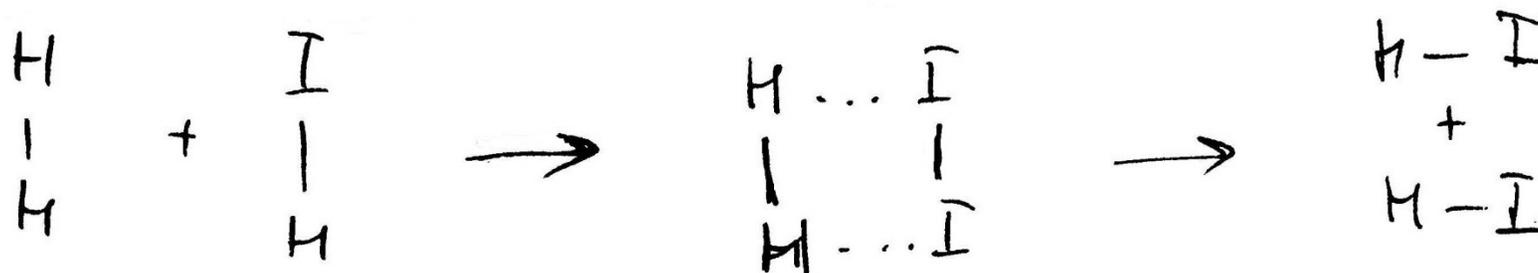
$\Delta H < 0$ – экзотермическая

$\Delta H > 0$ – эндотермическая

$$\vec{E}_a = H_{A...B} - H_{исх}$$

$$\overleftarrow{E}_a = H_{A...B} - H_{кон}$$

4. Температура и скорость ХР



Наличие E_a при взаимодействии электронейтральных молекул (частиц) обусловлено силами отталкивания на коротких расстояниях (отталкивание электронных оболочек и положительно заряженных ядер).

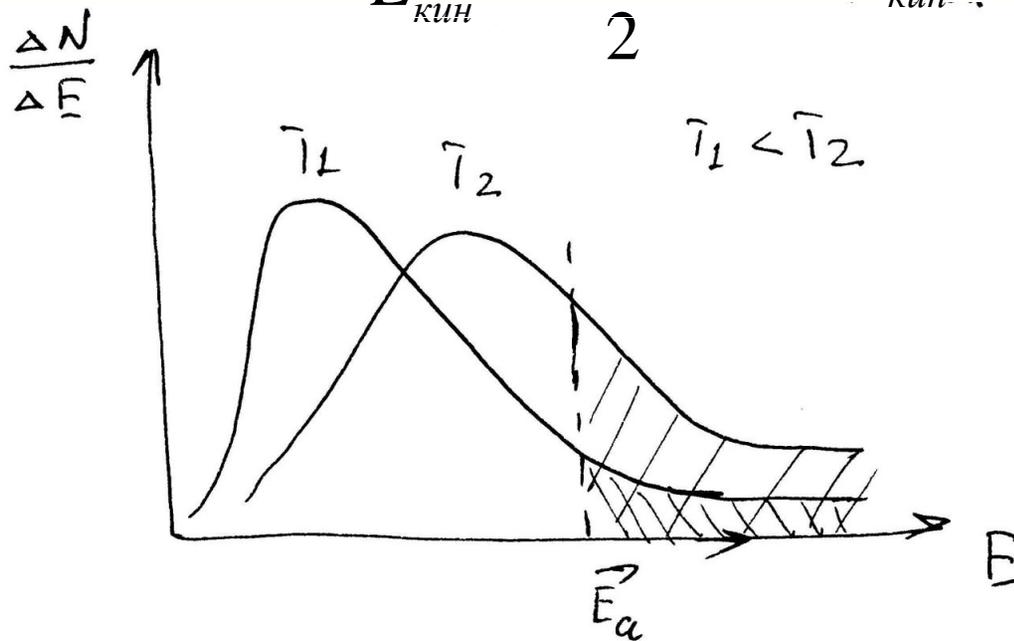
При взаимодействии противоположно заряженных ионов (ионно-обменные реакции) и радикалов (цепные реакции) E_a малы, а скорости – велики.

4. Температура и скорость ХР

Источник энергии активации для молекулы для преодоления E_a – кинетическая энергия поступательного движения

Распределение Максвела-Больцмана

$$E_{кин} = \frac{mV^2}{2} \quad \langle E_{кин} \rangle = \frac{m \langle V^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{3}{2} RT \right)$$



Реагируют молекулы, у которых суммарная

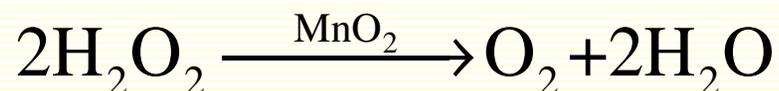
$$E_{кин} \geq \vec{E}_a$$

5. Катализ

Катализ – явление изменения скорости ХР под воздействием небольших добавок специфических веществ, количество которых в ходе ХР не меняется.

Катализатор увеличивает скорость ХР

Ингибитор уменьшает скорость ХР

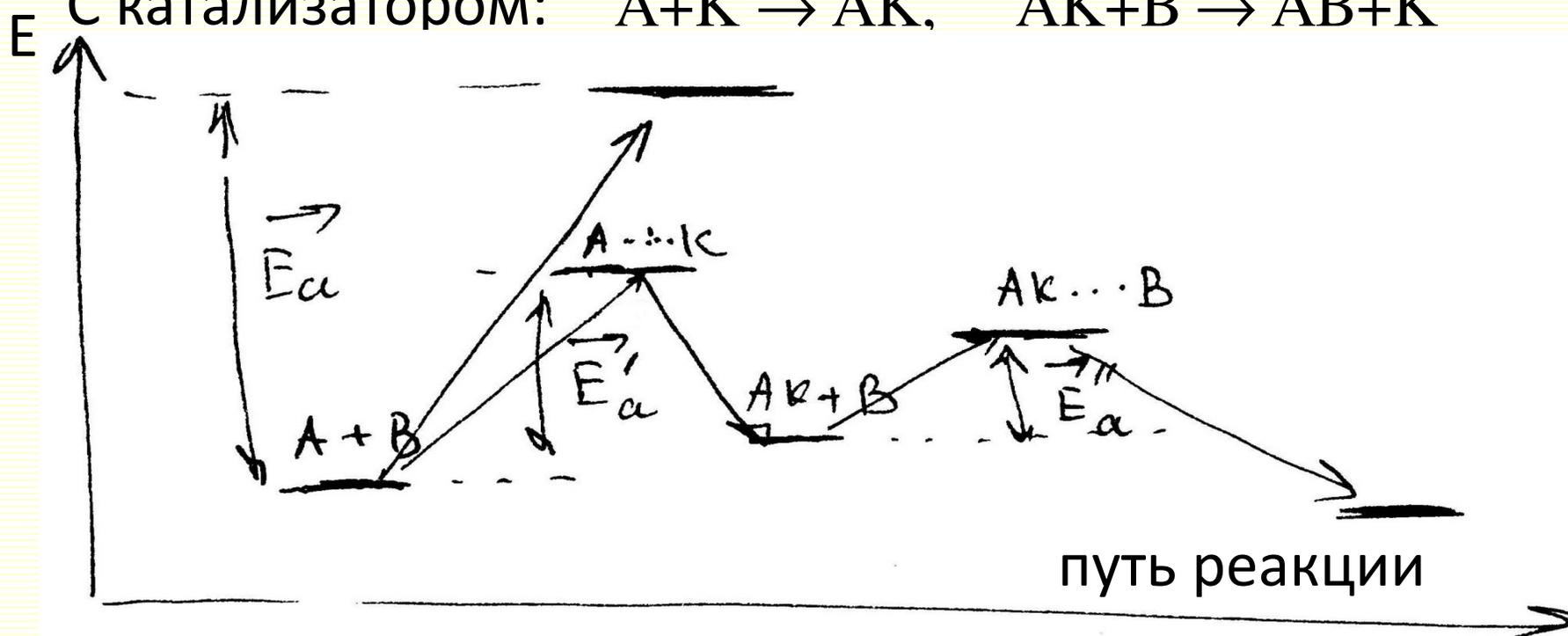


Многие катализаторы: d-элементы,
их соли и оксиды, H_2O

5. Катализ

Без катализатора: $A+B \rightarrow AB$

С катализатором: $A+K \rightarrow AK$, $AK+B \rightarrow AB+K$

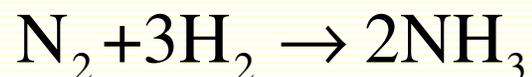


Механизм увеличения скорости ХР в присутствии катализатора обусловлен существенным понижением энергии активации реакции:

$$\vec{E}'_a \ll \vec{E}_a, \quad \vec{E}''_a \ll \vec{E}_a$$

5. Катализ

Промоутеры – увеличивают каталитическую активность.



Катализаторы: Fe, Mo, W, Ni, Co

Промоутеры: Al_2O_3 , MgO, Cr_2O_3

Каталитические яды – уменьшают активность катализатора

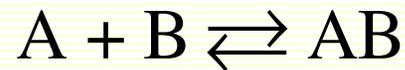


Ni (Реная) – катализатор

S – каталитический яд

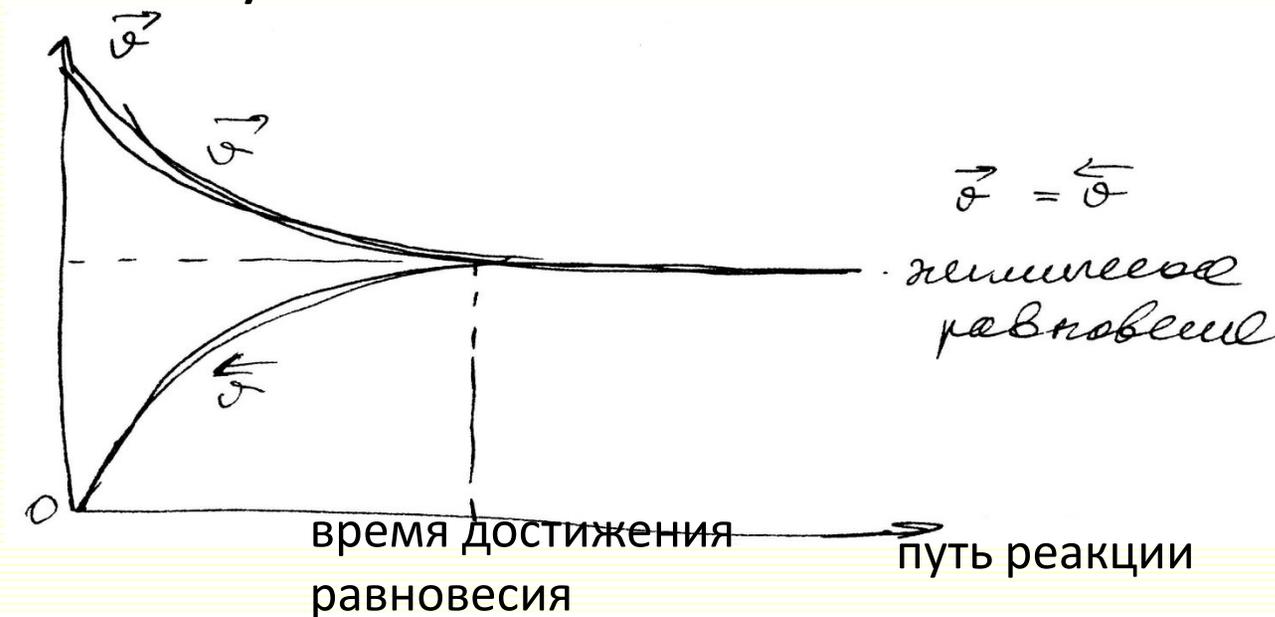
6. Химическое равновесие

Обратимые химические реакции

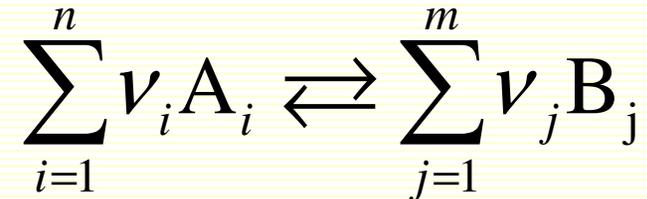


$$\vec{V} = \vec{k} C_A C_B \quad \vec{V} = \vec{k} C_{AB}$$

По мере накопления продуктов реакции скорость обратной ХР увеличивается



6. Химическое равновесие



В момент химического равновесия:

$$\vec{k} \prod_{i=1}^n [A_i]^{\nu_i} = \overleftarrow{k} \prod_{j=1}^m [B_j]^{\nu_j}$$

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{\prod_{j=1}^m [B_j]^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^n [A_i]^{\nu_i}} = K_p \quad (\text{ЗДМ})$$

6. Химическое равновесие

K_p не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от T и P

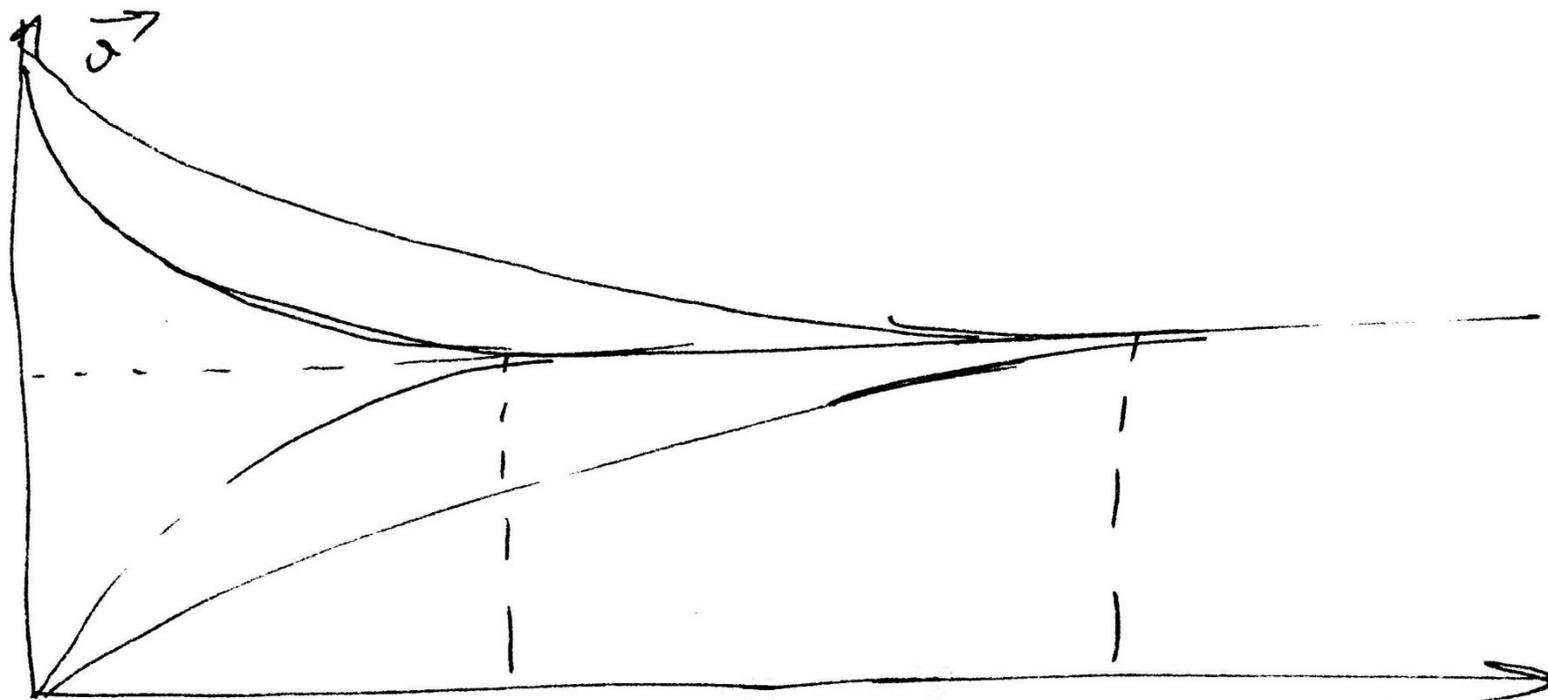
Размерность $[K_p] = [c]^{\left(\sum_{j=1}^m \nu_j - \sum_{i=1}^n \nu_i\right)} = [c]^{\Delta \nu}$



$$K_p = \frac{[AB]}{[B] \cdot [B]} \quad [K_p] = \frac{1}{[c]}$$

6. Химическое равновесие

Катализатор не смещает положение химического равновесия, а лишь ускоряет момент его достижения



с ката-
лизатором

без ката-
лизатора

путь реакции

6. Химическое равновесие

Смещение химического равновесия.

Принцип Ле-Шателье

Изменение T , P и C приводит к смещению химического равновесия.

Ле-Шателье (1884): При всяком внешнем воздействии на систему, находящуюся в равновесии, равновесие смещается в сторону минимизации этого воздействия.

- Увеличение **концентрации** продуктов реакции смещает равновесие в сторону реагентов, и наоборот (ЗДМ)

6. Химическое равновесие

- **Температура:**
для $\Delta H < 0$ (экзотермическая ХР) повышение T смещает равновесие в сторону реагентов, для $\Delta H > 0$ (эндотермическая ХР), наоборот.
- **Давление** (для газообразных)
для ΔV (реакции) > 0 повышение давления смещает равновесие в сторону реагентов, для ΔV (реакции) < 0 , наоборот.

$$\Delta V \sim \Delta \nu = \sum_{j=1}^m \nu_j - \sum_{i=1}^n \nu_i$$

6. Химическое равновесие



Зависимость выхода NH_3 от T и P

$t, ^\circ\text{C}$	Содержание NH_3 (об.%) в смеси при $P_{\text{атм}}$			
	1	100	300	800
400	0.405	25.37	48.18	79.34
500	0.1216	14.87	25.80	51.05
600	0.0470	4.53	12.84	30.92



**Спасибо за
внимание !!!**