

Лекция № 4

Химическая кинетика. Скорость химических реакций.

Термодинамически возможная реакция в различных условиях может протекать с различными скоростями. Для управления скоростью реакций следует знать закономерности течения реакции во времени и механизм ее протекания. Этим занимается химическая кинетика.

Под средней скоростью реакции в гомогенной системе понимают изменение количества вещества, отнесенное к единице объема, за единицу времени

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

где \bar{v} - средняя скорость реакции в интервале времени $\Delta \tau$; Δc - соответствующее изменение концентрации, моль/л, моль/мл.

Скорость гомогенных реакций измеряется в моль/(мл·с) или в моль/(л·с.)

Истинная скорость реакции v определяется пределом, к которому стремится средняя скорость при $\Delta \tau \rightarrow 0$, т.е. является производной концентрации во времени:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, а не во всем объеме, как гомогенные, поэтому в гетерогенных реакциях изменение количества реагирующих веществ Δn относят не к единице объема системы, как в гомогенных, а к единице поверхности раздела фаз S . В этом случае средняя и истинная скорости реакции определяется выражениями

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot \frac{1}{S}, \quad v = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}$$

Скорость гетерогенных реакций измеряется в моль/(мл·с)

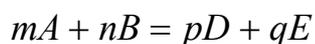
Если измеряют скорость по исходным веществам, концентрация которых с течением реакции уменьшается ($\Delta c = c_2 - c_1 < 0$), то в уравнениях определения скорости ставят знак минус, так как скорость реакции является величиной положительной; если по продуктам – ставят знак плюс ($\Delta c = c_2 - c_1 > 0$).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий ее протекания: концентрации, температуры, присутствия и природы катализатора и некоторых других факторов.

Необходимым условием для осуществления химического элементарного акта является соударение молекул реагирующих веществ. Соударения молекул происходит тем чаще, чем больше их концентрация.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики - законом действия масс: при постоянной температуре скорость протекающих в одну стадию элементарных реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, показателями которых являются стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В общем виде для гомогенной реакции



закон действия масс выражается соотношением

$$v = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n$$

k – константа скорости реакции; c_A , c_B – концентрации веществ А и В; m , n – стехиометрические коэффициенты.

Например, для реакции



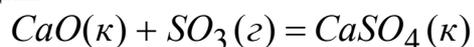
закон действия масс может быть записан

$$v = k c_{NO}^2 c_{O_2},$$

где v – скорость химической реакции; k – константа скорости; c_{NO} и c_{O_2} – концентрации реагирующих веществ.

При $c_A=c_B=1$ М следует: $v=k$, т.е. константа скорости равна скорости при единичных концентрациях реагирующих веществ. Таким образом константа скорости зависит от температуры, природы реагирующих веществ и катализатора, но не зависит от концентрации.

В гетерогенных реакциях число частиц кристаллического вещества на единице поверхности постоянно, поэтому концентрация кристаллического вещества также постоянна. Она учитывается в константе скорости и не входит в выражение закона действия масс. например, для реакции



скорость пропорциональна только концентрации газа:

$$v = k \cdot c_{SO_3}$$

Необходимым условием химического акта является столкновение реагирующих частиц в одной точке. Вероятность столкновения трех частиц невелика, а более трех пренебрежительно мала. Поэтому большинство реакций с суммой стехиометрических коэффициентов исходных веществ $m+n=3$ и все реакции, в которых $m+n>3$, являются неэлементарными, т.е. протекают по стадиям. Поэтому в более общем виде закон действия масс выражается соотношением

$$v = k \cdot c_A^{m'} \cdot c_B^{n'}$$

Сумма $m' + n'$ называется порядком реакции, а величины m' и n' называются порядком реакции, соответственно, по веществам А и В. Для элементарных реакций $m' = m$ и $n' = n$, а для неэлементарных $m' \neq m$ и $n' \neq n$. Порядок реакций определяют экспериментально и по результатам судят о механизме их протекания.

Например, разложение окисла азота (V) выражается уравнением



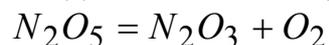
Если бы реакция была элементарной, ей соответствовал бы второй порядок:

$$v = kc_{N_2O_5}^2$$

Однако экспериментально установлено, что это реакция первого порядка, поэтому она описывается кинетическим уравнением:

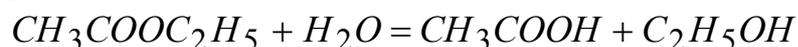
$$v = kc_{N_2O_5}$$

Это объясняется тем, что истинный механизм этой реакции включает две последовательные стадии:



из которых первая стадия является наиболее медленной (лимитирующей). Она и определяет как скорость, так и порядок реакции.

Гидролиз этилацетата в водном растворе в присутствии сильных кислот



также относится к реакциям первого порядка, так как концентрация воды во много раз больше концентрации этилацетата и в процессе практически неизменна: $v = kc_{CH_3COOC_2H_5}$.

Реакции с порядком выше трех неизвестны. В реакциях со сложным механизмом возможен и дробный порядок.

Порядок реакции характеризует особенности убывания концентрации исходных веществ во времени.

Для реакций первого порядка, например гомогенных реакций разложения типа $A \rightarrow B + D$, выражение скорости реакции имеет вид:

$$v = \frac{dc}{d\tau} = -k \cdot c$$

После преобразования получаем

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau,$$

где c_0 и c – исходная и оставшаяся концентрация А в момент времени τ , моль/л; τ – время от начала процесса, с.

Следовательно, в реакциях первого порядка концентрация убывает логарифмически. Полученное выражение позволяет найти концентрацию c

в любой момент времени. Соотношение $\frac{c_0}{c}$ не зависит от вида

используемой концентрации и может задаваться, например в %. Так если прореагировало 25 % исходного вещества, то это соотношение принимает

значение $\frac{100\%}{75\%} = 1,33$.

Для реакций второго порядка типа $2A \rightarrow \dots$ или $A + B \rightarrow \dots$ (при равных исходных концентрациях А и В) выражение скорости имеет вид

$$v = \frac{dc}{d\tau} = -k \cdot c^2$$

После преобразования получаем:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau$$

Такая зависимость линейна в координатах $1/c - \tau$.

Влияние температуры на скорость реакции. Катализ

Зависимость скорости реакции от температуры. Константа скорости реакции и, следовательно, скорость реакции интенсивно возрастают с увеличением температуры. Приближенная зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: для большинства реакций повышение температуры на каждые 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции в 2-4 раза

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где v_1 и v_2 – скорости реакции (k_1 и k_2 – константы скорости реакции) при температурах T_1 и T_2 соответственно; γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа ($\gamma=2 - 4$).

Температурный коэффициент скорости химической реакции – это число, показывающее во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов. Уравнение Вант-Гоффа можно использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока.

Согласно теории активных соударений Аррениуса не всякое соударение молекул реагирующих веществ приводит химическому акту. Для того чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые химические соединения, необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ, на что надо затратить определенную энергию. Если кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна для этого, то столкновение может привести к химическому акту. Избыточная энергия (по сравнению со средней энергией при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение привело к химическому взаимодействию, называется энергией активации данной реакции E_a (энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса). Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными молекулами. Активных молекул немного, но с увеличением температуры их доля резко возрастает, что приводит к резкому увеличению скорости реакции. Энергия активации зависит от природы участников реакции. Чем она меньше, тем больше доля активных молекул и выше скорость реакции.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса (1889 г.):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ или } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

где A – константа для данной реакции (предэкспоненциальный множитель); R – универсальная газовая постоянная, равная 8,341 Дж/(моль*К); e – основание натурального логарифма; E_a – энергия активации, Дж/моль. Предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц. Принципиально возможная реакция протекает при соблюдении двух условий: достаточной энергии и надлежащей ориентации частиц.

Константа скорости возрастает с увеличением температуры по экспоненциальному закону. В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости реакции уменьшается с ростом энергии активации. Из уравнения Аррениуса также следует, что чем выше энергия активации, тем выше градиент скорости реакции по температуре. Уравнение Аррениуса позволяет рассчитывать константы скорости реакции при различных температурах.

Механизмы химических реакций. Выявление механизма химических реакций является важнейшей фундаментальной задачей химии. Все реакции можно подразделить на простые и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию и называются одностадийными. Сложные реакции идут либо последовательно (многостадийные), либо параллельно, либо последовательно - параллельно. В каждой стадии реакции может участвовать одна молекула (мономолекулярные реакции), две молекулы (бимолекулярные реакции) и три молекулы (тримолекулярные). Число молекул реагента, принимающих участие в простейшей (элементарной) стадии, называется ее молекулярностью. Реакции с молекулярностью больше трех неизвестны.

В последние годы уделяется большое внимание периодическим процессам, характеризующимся колебаниями концентраций некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей превращения (колебательным реакциям).

Практически все химические реакции идут через промежуточный активированный комплекс, образуемый исходными частицами, энергия которых не ниже некоторого значения, называемого энергией активации.

Явление изменения скорости реакции под воздействием катализаторов называется катализом.

Катализаторы - это вещества, не расходуемые в процессе реакции, но влияющие на скорость.

Катализаторы ускоряют реакции, не изменяя термодинамику процесса. Катализаторы могут повышать выход тех или иных продуктов реакции. На активность катализатора влияют промоторы и каталитические яды.

Действие катализатора для большинства реакций сводится к снижению энергии активации. Любая реакция проходит через ряд промежуточных стадий с образованием активированных комплексов. В присутствии катализаторов изменяются промежуточные стадии, образуются более энергетически доступные активированные комплексы, т.е. комплексы, для образования которых требуется меньше энергии.

Катализаторы, которые находятся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называются гомогенными. Гомогенные каталитические реакции протекают через образование промежуточных соединений, в которых участвует катализатор.

Если катализаторы и реагенты находятся в разных фазах, то катализ называется гетерогенным. Гетерогенные каталитические реакции начинаются со стадии адсорбции в результате которой ослабляются или разрываются химические связи в молекулах реагентов. Для ускорения реакции применяются катализаторы с развитой поверхностью. В настоящее время нашли широкое применение различные катализаторы.