

Лекция № 4

Химическая кинетика. Кинетика простых реакций

Цель лекции: изучить основные понятия кинетики; рассмотреть кинетические уравнения простых реакций.

4.1. Скорость химической реакции

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорость и механизм химических реакций, а также зависимость скорости протекания реакций от различных факторов.

Скорости химических реакций весьма различны. Например, разложение взрывчатых веществ при детонации происходит мгновенно. Реакции между органическими веществами, как правило, совершаются медленно и требуют определенного отрезка времени для своего окончания. Одна и та же реакция, в зависимости от условий проведения, может протекать с различной скоростью.

Выводы и законы кинетики в настоящее время широко используются в химии, металлургии, химической технологии. Они позволяют сознательно управлять различными химическими процессами. Подбором соответствующих факторов добиваются желаемой скорости процесса и достаточно высокого выхода продуктов реакции. Например, ведение процессов при высоких температурах способствуют интенсификации многих процессов в металлургической и химической промышленности. Это приводит к сокращению времени производственного цикла и дает дополнительный выход продукции с одних и тех же производственных мощностей (скоростные плавки стали).

О скорости химической реакции судят по изменению концентраций реагирующих веществ в единицу времени. При этом безразлично, изменение концентраций каких веществ будет учитываться – исходных или продуктов, так как с какой скоростью исчезают во времени исходные вещества, с такой же скоростью накапливаются продукты реакции.

Различают среднюю и истинную скорости химической реакции. Допустим, что в момент времени τ_1 концентрация вещества была c_1 а для момента τ_2 – она стала c_2 . Тогда **средняя скорость** реакции для интервала времени $\tau_1 - \tau_2$

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (4.1)$$

(знак минус пишут в том случае, если концентрация вещества во времени уменьшается, а знак плюс – если она увеличивается. Скорость всегда положительна).

Если $\tau_2 - \tau_1$ станет бесконечно малой величиной, то изменение концентрации $c_2 - c_1$ будет также мало:

$$\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta\tau} = \frac{dc}{d\tau} \quad (4.2)$$

Истинная скорость (т.е. скорость в данный момент времени) химической реакции есть первая производная концентрации по времени.

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (4.3)$$

4.2. Факторы, влияющие на скорость химических реакций

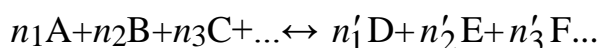
На скорость химической реакции влияют многие факторы: концентрация реагирующих веществ, их природа, температура, природа растворителя (если реакция протекает в растворе), присутствие катализаторов, в случае газовых реакции на скорость оказывает влияние и давление.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ устанавливает *закон действия масс*.

В общем виде данный закон был сформулирован *Гульдбергом и Вааге* в 1867 г.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту соответствующего вещества в уравнении реакции.

Для реакции



указанный закон можно записать математически

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_1 c_A^{n_1} c_B^{n_2} c_C^{n_3} \cdot \quad (4.4)$$

В случае газообразных сред вместо концентрации учитывают пропорциональные им величины парциальных давлений газов

$$-\frac{dp}{d\tau} = k_1 p_A^{n_1} p_B^{n_2} p_C^{n_3} \cdot \quad (4.5)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, называемые константой скорости химической реакции.

Из уравнения (4.4) видно, что *константа скорости численно равна скорости данной реакции в случае равенства единице концентрации всех исходных веществ.*

Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от изменения концентрации участвующих в реакции веществ. Чем больше величина константы скорости реакции, тем больше скорость ее по сравнению с другими реакциями при прочих равных условиях.

Скорость химической реакции непрерывно изменяется во времени, так как при этом изменяются концентрации реагирующих веществ. В начальный момент скорость реакции наибольшая, к концу реакции она имеет минимальное значение, поскольку основные массы веществ при этом уже вступили в реакцию. Изменение скорости химической реакции во времени и концентрации исходного вещества А и одного из продуктов D показаны на рис. 4.1 и 4.2.

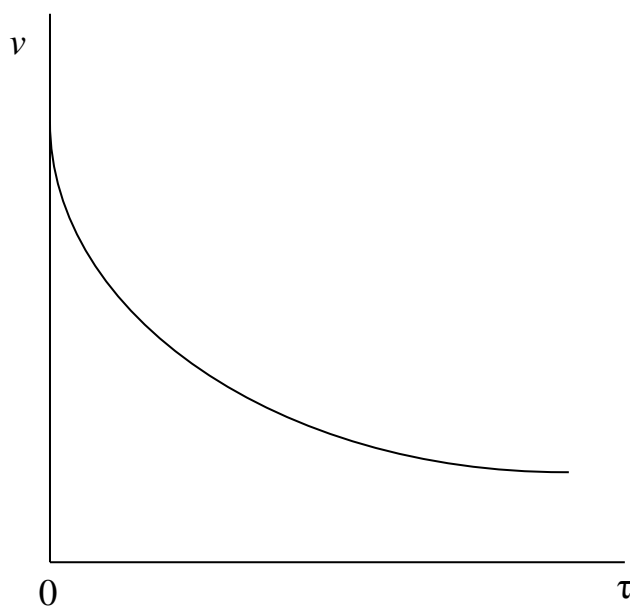


Рис. 4.1. Изменение скорости химической реакции во времени

Скорость химической реакции в значительной степени возрастает с повышением температуры. Как показывает опыт, *у большинства реакций при повышении температуры на 10° скорость увеличивается в 2-4 раза* (приближенное правило Вант-Гоффа, справедливое только для небольшого интервала температур).

Из уравнения (4.4) следует, что увеличение скорости реакции при повышении температуры связано с ростом величины константы скорости реакции; концентрация веществ при этом практически не изменяется.

Отношение $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ называется **температурным коэффициентом скорости реакции** и обозначается γ

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

где k_{t+10} константа скорости при температуре $t+10$; k_t – константа скорости при температуре t .

Величина γ для большинства реакций колеблется в пределах от 2 до 4.

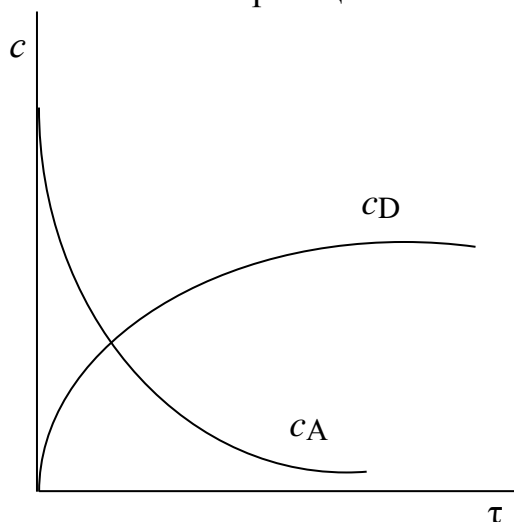


Рис. 4.2. Изменение концентрации веществ A и D во времени

Правило Вант-Гоффа используют для ориентировочного подсчета изменения скорости $\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}}$ химической реакции при повышении температуры на определенное число градусов t_2-t_1

$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} \quad (4.6)$$

4.3. Классификация химических реакций. Молекулярность. Порядок реакции

Изучаемые кинетикой многочисленные химические реакции классифицируют:

а) по молекулярности, т.е. по числу частиц, принимающих участие в отдельном элементарном акте реакции;

б) по порядку реакции. Известны одно-, двух- и трехмолекулярные реакции.

В случае **одномолекулярных** реакций в отдельном акте претерпевает изменение одна молекула вещества, однако таких актов одновременно совершается множество. Схематично такие реакции можно записать так:

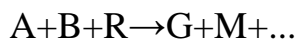
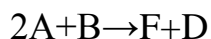
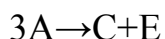


К одномолекулярным процессам относятся некоторые реакции внутримолекулярных перегруппировок, реакции разложения, радиоактивный распад элементов.

При протекании **двухмолекулярных** реакций в отдельном акте химического превращения участвуют две одинаковые или две разные молекулы реагирующих веществ



Трехмолекулярные реакции можно представить схематично таким образом:



Общий порядок представляет собой сумму парциальных порядков реакций по отношению к различным реагентам.

Величины n_1, n_2, \dots могут быть равны нулю, иметь дробные значения, но часто они оказываются целыми числами. ***Сумму порядков реакции по всем реагирующим веществам называют порядком реакции.***

Важно подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и что кинетический порядок может не зависеть от коэффициентов уравнения, описывающего эту реакцию.

Иначе говоря, стехиометрическое уравнение реакции, устанавливающее пропорции реагентов и продуктов, не определяет характера протекания этой реакции во времени. Это является причиной, по которой экспериментально найденный порядок реакции не всегда согласуется с уравнением, описывающим реакцию.

4.4. Кинетические уравнения реакции различных порядков

4.4.1. Реакции первого порядка

В реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации одного реагента (концентрации выражены в кмоль/м³). Для реакции вида:



выражение скорости как функции концентрации имеет вид

$$v = -\frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A] \quad (4.13)$$

Концентрация реагента А в момент времени $t=0$ равна a кмоль/м³; в момент времени τ x кмоль/м³ реагента А превращается в продукты. Следовательно, остается $(a-x)$ кмоль/м³ реагента А в предположении, что объем реакционной среды не меняется.

Общее выражение скорости реакции первого порядка (4.13) переходит в выражение (4.14):

$$v = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = k(a-x) \quad (4.14)$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x).$$

Разделив переменные, получим:

$$\frac{dx}{a-x} = k d\tau.$$

Запишем интеграл, взяв пределы концентрации a и x в интервале времени 0 и τ .

Проинтегрировав, получим

$$\ln \frac{a}{a-x} = k\tau. \quad (4.15)$$

Воспользовавшись десятичными логарифмами, перепишем выражение в виде:

$$\lg \frac{a}{a-x} = \frac{k\tau}{2,303}, \quad (4.16)$$

где k – константа скорости реакции первого порядка, с⁻¹.

График зависимости $\lg(a-x)$ от времени представляет прямую, имеющую отрицательный наклон с тангенсом угла, равным $-k/2,303$. Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg a$ (рис. 4.5).

Если при экспериментальном исследовании реакции неизвестного порядка график $\lg(a-x) = f(\tau)$ получается в виде прямой, то отсюда следует, что реакция имеет первый порядок.

Для реакции первого порядка характерной величиной является время полупревращения $\tau_{1/2}$ реакции, т.е. время, которое необходимо, чтобы концентрация реагирующих веществ уменьшилась вдвое по сравнению с исходным значением. Приняв $a - x = a/2$, из уравнения (4.16) получим:

$$\ln 2 = k\tau_{1/2}, \quad \tau_{1/2} = \ln 2 / k, \quad k = 0,6932 / \tau_{1/2}. \quad (4.17)$$

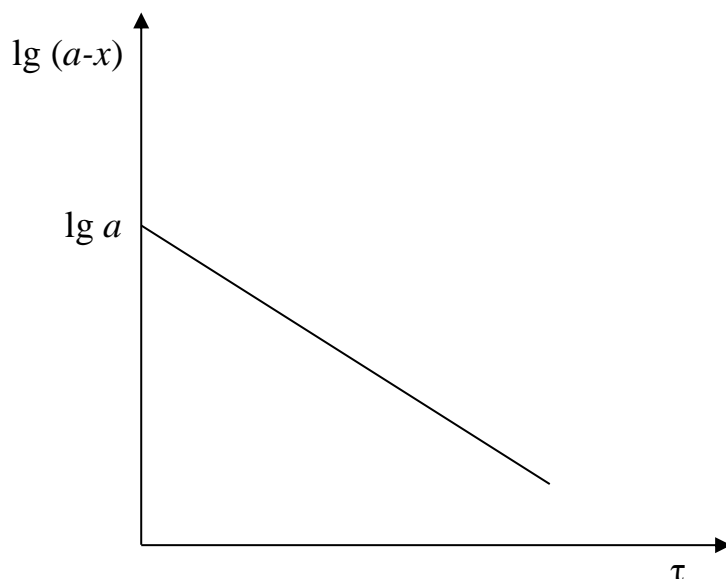
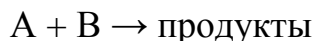


Рис. 4.5. График зависимости $\lg(a-x)$ от времени для реакции первого порядка

Время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества.

4.4.2. Реакции второго порядка

Для такой реакции, как



выражение скорости имеет вид:

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

Если концентрации реагентов в момент времени $t = 0$ соответственно равны a и b и если в момент времени τ x кмоль/м³ реагента А взаимодействует с x кмоль/м³ реагента В, то останется $(a-x)$ кмоль/м³ реагента А и $(b-x)$ кмоль/м³ реагента В.

Скорость реакции пропорциональна концентрациям двух реагентов в каждый момент времени, и выражение

$$v = -\frac{d[A]}{d\tau} = k[A][B]$$

превратится в выражение:

$$v = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x).$$

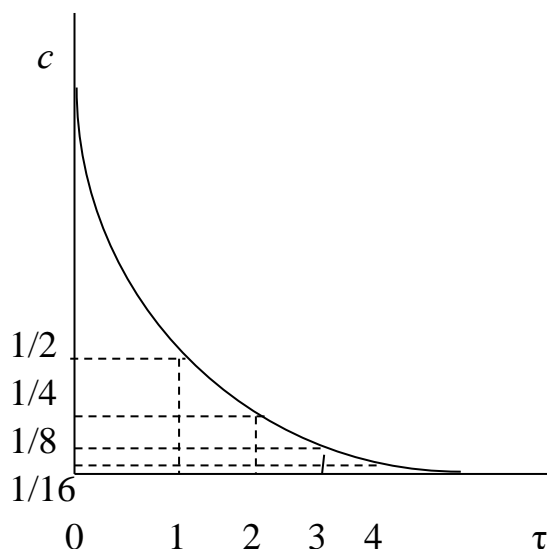


Рис. 4.6. Зависимость изменения концентрации реагентов от времени для реакции первого порядка

Если начальные концентрации a и b равны, то:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2.$$

Разделив переменные, получим:

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kd\tau.$$

Проинтегрировав, получим:

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (4.18)$$

Как видно из уравнения, константа скорости реакции второго порядка выражается в $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$.

Если построить график зависимости от времени величины обратной концентрациям, то получим прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $1/a$, и имеющую положительный наклон с тангенсом угла равным константе k (рис. 4.7).

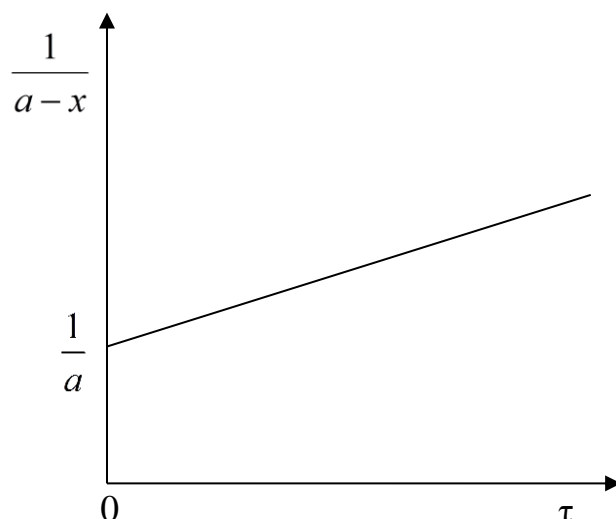


Рис. 4.7. Зависимость $\frac{1}{a-x}$ от времени для реакции второго порядка

4.5. Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации

Для того чтобы произошла химическая реакция, необходимо столкновение молекул реагирующих веществ.

Однако, как показывает теоретический расчет, произведенный на основе молекулярно-кинетической теории, число реальных столкновений молекул оказывается гораздо большим, чем это соответствует фактически наблюдаемой скорости реакции. Не согласуется также с числом столкновений влияние температуры на скорость химической реакции. Известно, что при повышении температуры кинетическая энергия молекул возрастает.

Вместе с этим должно возрастать число столкновений и скорость реакции. По подсчетам при повышении температуры на 10° в интервале температур 300–310 К число столкновений должно возрасти примерно на 2%. Скорость же химического процесса фактически возрастает в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа), т. е. на 100-200%.

Несоответствие между числом столкновений молекул и наблюдаемой скоростью, а также высокий температурный коэффициент скорости химической реакции объяснила **теория активации** (С. Аррениус, 1889 г.). Согласно этой теории не всякое столкновение молекул приводит к акту химической реакции. *Реакция происходит лишь при столкновении так называемых активных молекул, т.е. молекул, обладающих повышенным запасом энергии по сравнению с другими молекулами тех же веществ.*

Согласно закону распределения молекул по скоростям в массе реагирующих веществ подавляющее большинство молекул обладает

некоторой средней для данной температуры скоростью и средним запасом энергии. Однако имеются молекулы, скорость которых ниже средней, и молекулы, движущиеся со скоростью выше средней, т.е. обладающие повышенным запасом энергии (активные молекулы). Доля активных молекул может быть вычислена по формуле

$$N_{\text{акт}} = N_0 e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}} \quad (4.19)$$

где $N_{\text{акт}}$ – количество активных молекул, обладающих повышенной энергией движения в интервале от $E_{\text{акт}}$ до ∞ ; N_0 – общее число молекул в системе; e – основание натурального логарифма; $E_{\text{акт}}$ – постоянная величина, характерная для данного вида молекул и называемая энергией активации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Соотношение (4.19) известно как уравнение закона распределения молекул по величинам энергии (Л. Больцман, 1872).

При низких температурах число активных молекул ничтожно мало и скорость реакции мала; при нагревании доля активных молекул быстро возрастает, что вызывает интенсивное ускорение химической реакции.

Итак, скорость химической реакции определяется не числом общих столкновений в единицу времени, а числом столкновений активных молекул реагирующих веществ.

Активация молекул происходит в результате соударений при тепловом движении, а также за счет других внешних причин: действия лучистой энергии, электрического разряда, ультразвуковых колебаний, ионизирующих излучений и т.д.

Избыточная энергия молекул может проявляться в различных формах: в виде повышенной кинетической энергии поступательного и вращательного движений, усиления колебательного движения атомов или атомных групп в молекулах, в виде возбуждения электронов и ядер.

Для того чтобы химическая реакция стала возможной, молекулы реагирующих веществ должны обладать некоторым минимальным запасом избыточной энергии (по сравнению с величиной средней энергии молекул).

Эта характерная для каждой реакции величина излишка энергии называется энергией активации и обозначается $E_{\text{акт}}$. Энергия активации необходима для преодоления сил отталкивания между сближающимися молекулами, а также для ослабления и нарушения связей в молекулах реагирующих веществ. Энергия, затрачиваемая на нарушение и ослабление связей в молекулах исходных веществ, полностью или частично освобождается при образовании новых связей в молекулах продуктов реакции.

Ход экзотермической двухмолекулярной реакции $A+B \leftrightarrow C+D$ можно представить графически. Для этого по оси ординат будем откладывать энергию системы, точки на оси абсцисс будут характеризовать изменение состояния системы поля указанной реакции (рис. 4.8).

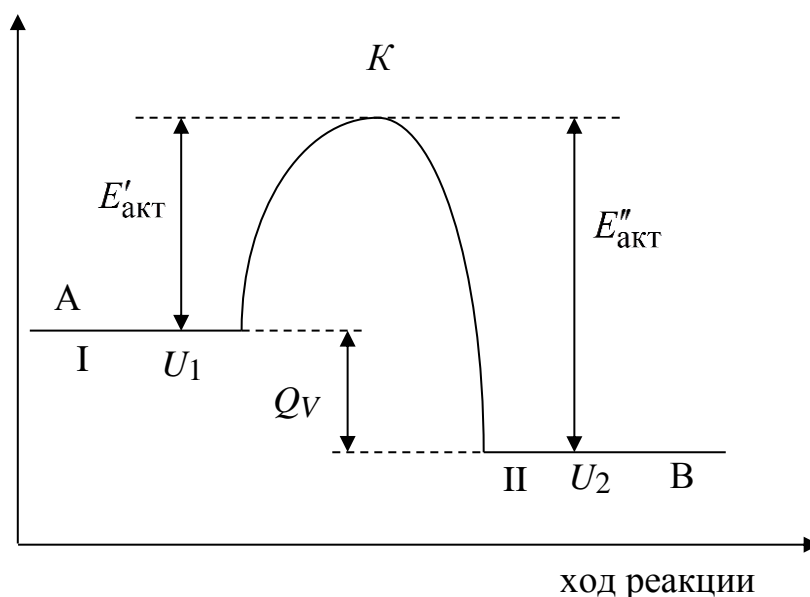


Рис. 4.8. Изменение энергии реагирующей системы

Начальное состояние I характеризуется уровнем A и запасом внутренней энергии вещества U_1 конечное состояние – уровнем B и меньшим запасом внутренней энергии U_2 . Разность $U_1 - U_2 = \overline{Q_v}$. Уровень K характеризует тот наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновения могли приводить к реакции. Разность между уровнем K и энергией начального состояния представляет энергию активации прямой реакции $E'_{\text{акт}}$ разность между уровнем K и энергией конечного состояния выражает энергию активации обратной реакции $E''_{\text{акт}}$.

Итак, для того чтобы система перешла из начального состояния (A+B) в конечное (C+D), она должна преодолеть некоторого рода энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым излишком энергии, могут взаимодействовать друг с другом. Чем величина энергии активации выше, тем меньше скорость реакции (при прочих равных условиях), и наоборот. Энергия активации выражается в кДж/моль.

Скорость данной реакции, а, следовательно, и константа скорости определяются тремя факторами:

- числом эффективных столкновений молекул;
- величиной энергии активации;

– температурой.

В практике для определения констант скорости реакций при заданных температурах пользуются точной эмпирической зависимостью $\ln k$ от обратной температуры.

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \quad (4.20)$$

где A и B – постоянные для данной реакции.

Соотношение (4.20) представляет собой уравнение прямой, поэтому значение $\ln k$ при заданной температуре может быть легко найдено по графику в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$, построенному всего по двум значениям $\ln k$ при двух температурах. Угол наклона прямой определяет постоянную A , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, постоянную B . Вычисленные значения k по уравнению (4.20) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Линейное уравнение (4.20) предложил С. Аррениус. Он же объяснил физический смысл постоянной A . Оказалось, что константа A связана с $E_{\text{акт}}$ простым соотношением

$$E_{\text{акт}} = -AR, \quad (4.21)$$

где R – газовая постоянная.

Теория активации объяснила влияние температуры, концентрации реагирующих веществ и катализаторов на скорость химической реакции, а также позволила установить различия в механизме одно- и двухмолекулярных реакций.

С увеличением концентрации веществ увеличивается общее число молекул, возрастает число их столкновений и доли активных молекул, что приводит к увеличению скорости реакции. Роль катализаторов сводится к снижению величины энергии активации (энергетического барьера реакции), вследствие чего число активных молекул в массе реагирующих веществ увеличивается и возрастает скорость реакции.

Механизм протекания одномолекулярных реакций с точки зрения теории активации сводится к следующему: активная молекула, обладая достаточным избытком энергии по сравнению со средним значением, распадается в промежутке времени от одного до другого столкновения. Если же акт реакции не успел произойти, то активная молекула, столкнувшись с медленно движущейся молекулой или со стенкой сосуда, может передать часть своей энергии и перестать быть активной (явление дезактивации молекул). После этого она уже не способна вступить в реакцию до тех пор, пока в результате столкновений снова не получит излишек энергии. Таким образом, в одномолекулярных реакциях между активацией и реагированием

проходит некоторое время, в течение которого активная молекула, или распадается или же дезактивируется.

Акт двухмолекулярной реакции совершается в момент соударения двух активных молекул.