

Химические процессы и промышленная экология
(кафедра)

Общая химия
(дисциплина)

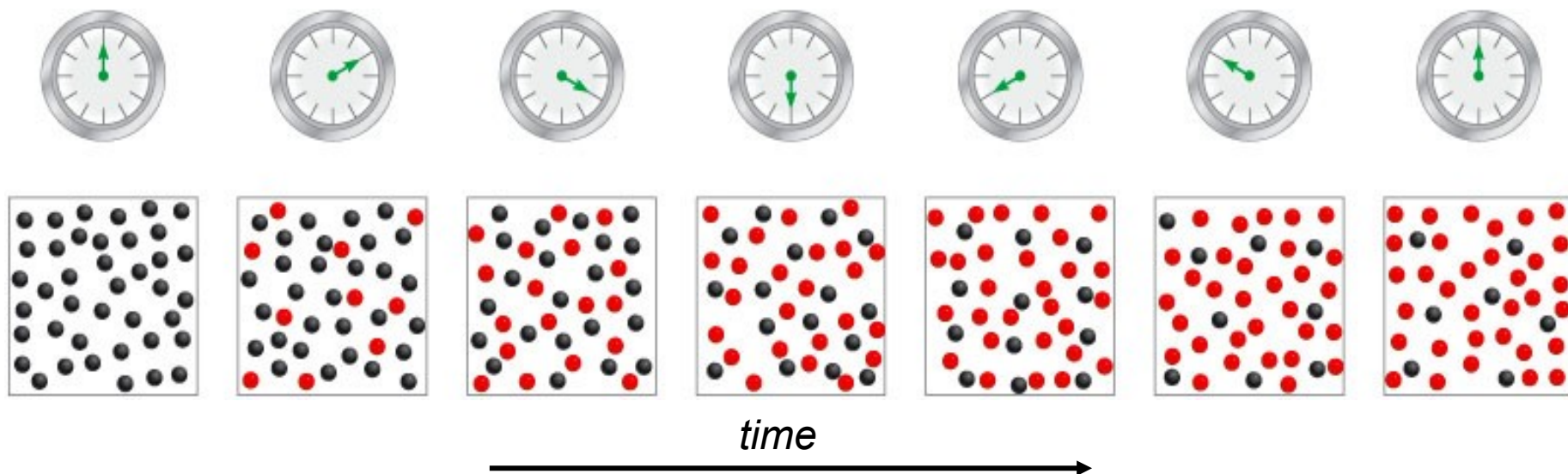
Химическая кинетика

Лекция №5

1 академический час

Сейткалиева Нургуль Жарылкагановна
(ФИО преподавателя)

- **Кинетика**-учение о скоростях и механизмах химических реакций.

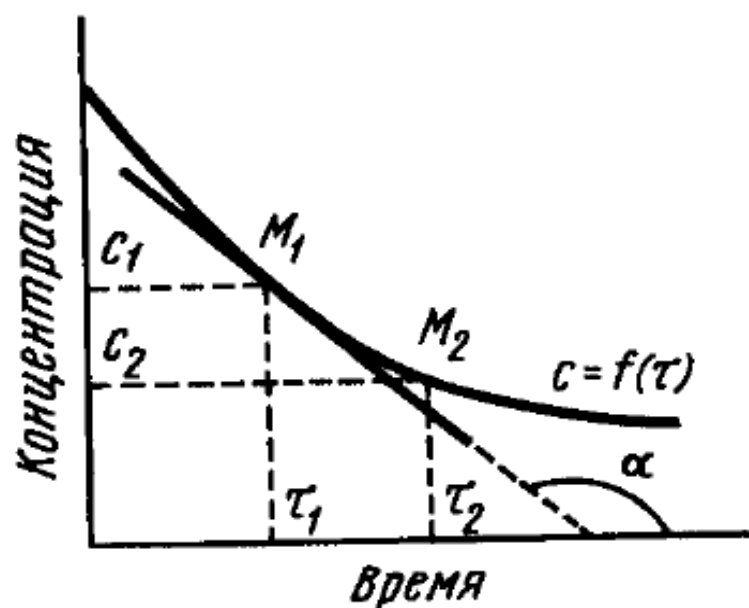


- **Скорость реакции** – количество соударений в единицу времени между взаимодействующими частицами, пропорциональна концентрации.

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} (\Delta t \rightarrow 0) = \pm \frac{dc}{dt}$$

$$\Delta c = c_2 - c_1$$

$$\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$$



Скорость химических реакций зависит от

- природы реагирующих веществ,

- концентраций,

- температуры,

- от наличия катализаторов и от других факторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации

Закон действующих масс: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам (Гульдберг и Вааге, 1864-1867 г.).



$$v = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

• k — константа скорости химической реакции;

Константа скорости реакции

зависит:

- 1) От природы реагирующих веществ;
- 2) От температуры.

- Не зависит от концентрации реагирующих веществ

Константа скорости реакции имеет переменную размерность в зависимости от **порядка реакции**.

Порядок химической реакции по данному веществу – это показатель степени концентрации вещества в кинетическом уравнении реакции.

Общий порядок химической реакции – это величина, равная сумме показателей степени концентраций реагентов в кинетическом уравнении реакции: $\alpha + \beta + \dots$. Если, например, кинетическое уравнение реакции имеет вид: $V = k C_A^1 \cdot C_B^0 \cdot C_D^2$, то общий порядок реакции равен $1 + 0 + 2 = 3$. Это реакция третьего порядка. То есть порядок реакции в целом равен сумме порядков по реагирующим веществам.

Молекулярность реакций – это число молекул, одновременно вступающих во взаимодействие.

Реакции бывают мономолекулярные (одномолекулярные), бимолекулярные (двухмолекулярные) и тримолекулярные (трехмолекулярные).

К мономолекулярным реакциям относят реакции разложения молекул и внутримолекулярные перегруппировки.

Пример мономолекулярной реакции:



Скорость мономолекулярной реакции описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Пример бимолекулярной реакции:



Скорость бимолекулярной реакции описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка.

Пример тримолекулярной реакции:



$$V = k \cdot C(\text{Cl}_2) \cdot C^2(\text{NO}).$$

Скорость тримолекулярных реакций описывается кинетическим уравнением реакции третьего порядка.

Для реальных реакций порядок редко совпадает с молекулярностью, так как трудно представить одновременное взаимодействие трех или более частиц.

Механизм реакции – полная последовательность всех элементарных стадий химической реакции.

Например, уравнение реакции синтеза йодоводорода из простых веществ отражает лишь стехиометрию реакции: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$.

Первая из них – быстрая стадия диссоциации молекулы йода на свободные атомы:



вторая стадия – взаимодействие молекулы водорода с атомом йода, она также протекает быстро:



третья стадия:



Скорость суммарного процесса (химической реакции) определяется самой медленной стадией его механизма. Поэтому такую самую медленную стадию называют **лимитирующей** или **скорость-определяющей стадией**.

Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергия активации

Влияние температуры на константу скорости оценивается величиной *температурного коэффициента* γ , который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10^0 :
$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Для многих гомогенных реакций при увеличении температуры на 10^0 скорость увеличивается в 2-4 раза ,т.е. $\gamma = 2-4$ (правило Вант-Гоффа).

Более строгая зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации.

$$E_a = \frac{2.3RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

Энергия активации E_a - избыточная энергия молекулы по сравнению со средней энергией молекул, которой должна обладать молекула, чтобы вступить в химическую реакцию.

$[E_a] = \text{кДж/моль.}$

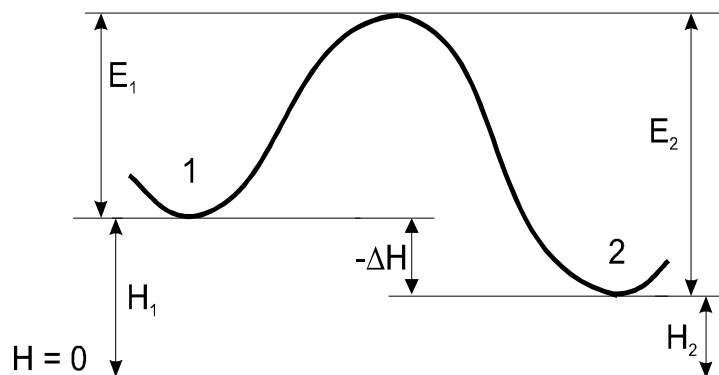


Рис. 3. Схема энергетических переходов при химической реакции.

Влияние катализатора на скорость реакций

В присутствии катализатора появляются новые механизмы, при которых медленные стадии заменяются более быстрыми, идущими с участием катализаторов. Элементарные стадии механизмов каталитических реакций включают концентрации частиц катализатора, которых нет в стехиометрическом уравнении реакции. Роль катализатора сводится к снижению E_a реакции. Анализ уравнения Аррениуса показывает, что уменьшение E_a всего на 1-2 кДж/моль эквивалентно повышению температуры на 10 градусов, то есть увеличению скорости реакции в 2-4 раза. Катализатор не оказывает влияние на термодинамические характеристики реакции в целом – изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

Пример 1

Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25°C?

Решение. Обозначим энергию активации без катализатора через E_a , а с катализатором – через E_a' ; соответствующие константы скорости реакции обозначим через k и k' .

Используя уравнение Аррениуса, находим:

$$k'/k = (e^{-E_a'/RT}) / (e^{-E_a/RT}) = e^{(E_a - E_a') / RT}.$$

Отсюда:

$$\ln(k'/k) = 2,3 \lg(k'/k) = (E_a - E_a') / RT; \lg(k'/k) = (E_a - E_a') / 2,3 RT.$$

Подставляя в последнее уравнение данные задачи, выражая энергию активации в джоулях и учитывая, что $T = 298 \text{ K}$, получим:

$$\lg(k'/k) = (75,24 - 50,14) \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,314 \cdot 298) = 25,1 \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,314 \cdot 298),$$

$$\lg(k'/k) = 4,40. \text{ Окончательно находим: } k'/k = 2,5 \cdot 10^4.$$

Пример 2

Как изменится скорость реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, протекающей в газовой фазе, если увеличить в три раза: 1) концентрацию кислорода, 2) концентрацию хлорида водорода, 3) давление?

Решение. Если обозначить концентрации HCl и O_2 соответственно через a и b , то выражение для скорости реакции примет вид:

$$V = k C_{\text{HCl}}^4 C_{\text{O}_2} = k a^4 b$$

После увеличения концентраций в три раза они будут равны $3a$ для HCl и $3b$ для O_2 , поэтому: 1) $V_1 = k a^4 3b = 3k a^4 b$. Увеличение скорости реакции, по отношению к первоначальной, определяется отношением $V_1 / V = 3k a^4 b / k a^4 b = 3$; 2) $V_2 = k (3a)^4 b = 81k a^4 b$, $V_2 / V = 81k a^4 b / k a^4 b = 81$; 3) увеличение давления в три раза во столько же раз увеличивает концентрацию газообразных реагирующих веществ, поэтому $V_3 = k (3a)^4 3b = 243k a^4 b$; $V_3 / V = 243k a^4 b / k a^4 b = 243$.
Ответ. 1) $V_1 / V = 3$; 2) $V_2 / V = 81$; 3) $V_3 / V = 243$.

Пример 3

Температурный коэффициент реакции равен 3. Как изменится скорость этой реакции, если температуру ее проведения повысить на 40°C?

Решение. Обозначим скорость реакции при низкой температуре V_1 . В соответствии с правилом Вант-Гоффа, скорость реакции возрастает в 3 раза при повышении температуры на каждые 10°C. По условию задачи температура повысилась на 40°C. Значит, $V_2 = V_1 \cdot \gamma(40/10) = V_1 \cdot 3^4 = 81V_1$.

Обратите внимание на то, что для решения подобных задач не нужно знать вид кинетического уравнения.

Ответ. Скорость реакции возрастет в 81 раз.

Какой ответ является математическим выражением закона действующих масс для обратимой реакции $\text{C(к)} + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$?

1. $K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{C}] \cdot [\text{CO}_2]}$ 2. $K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$ 3. $K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{C}]}{[\text{CO}]^2}$ 4. $K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$

. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ при увеличении концентрации реагирующих газов в 3 раза?:

- | | |
|------------------------|------------------------|
| A) увеличится в 3 раза | B) уменьшится в 9 раз |
| C) увеличится в 27 раз | D) увеличится в 81 раз |
| E) уменьшится в 27 раз | |

Согласно правилу Вант-Гоффа как изменится скорость реакции при повышении температуры на 10°C ?

- | | |
|--------|---------|
| A) 2-5 | B) 5-6 |
| B) 2-4 | D) 4-3. |
| C) 5-2 | |
| D) 6-2 | |