

Лекция 10

Основные понятия и постулаты химической кинетики

План лекции

1. Простые и сложные реакции. Механизм химической реакции.
2. Скорость химической реакции.
3. Постулаты химической кинетики. Кинетическое уравнение.
4. Молекулярность и порядок реакции.
5. Прямая и обратная кинетическая задача.
6. Кинетика реакций целого порядка.
7. Влияние температуры на скорость реакции.

Начальные понятия

- Реагенты (исходные вещества)
- Продукты (конечные вещества)
- Интермедиаты (промежуточные вещества)
- Элементарная реакция
- Стадия сложной реакции
- Механизм реакции
- Обратимая реакция
- Молекулярность элементарной реакции
- Скорость превращения (реакции)
- Время (период) полупревращения

Обозначение объемной
мольной концентрации:

Либо $[A]$, либо C_A

Задачи химической кинетики

Химическая
термодинамика

Химическая кинетика

Решает вопрос о
принципиальной
возможности превращения
данных реагентов в данные
продукты

Определяет скорость
прихода реакционной смеси
в состояние равновесия

Определяет состав
равновесной смеси

Изучает, через какие
промежуточные вещества
образуются конечные
продукты

Отсутствует переменная
времени

Исследует зависимость
количества реагентов от
времени

Типы реакторов

Реакционная система (реактор) - часть пространства, содержащая составляющие вещества: исходные реагенты, интермедиаты, продукты, инертные компоненты.

Реакционным пространством может служить **поверхность**.

Классификация реакторов:

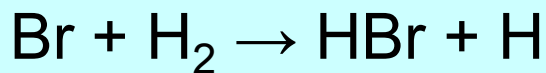
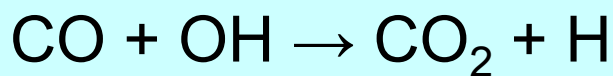
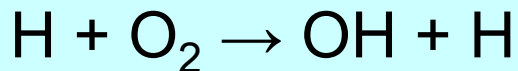
1. **Закрытый:** отсутствует обмен веществами с внешней средой.
2. **Статический** (для закрытых реакторов): объем реакционного пространства постоянен.
3. **Открытый:** имеет место массообмен с внешней средой.
4. **Безградиентный** (точечный): концентрация каждого вещества одинакова в любой точке объема.
5. **Распределенный:** имеется градиент концентрации хотя бы одного составляющего.

Реакционная система может **(а)** иметь или не иметь постоянную температуру; **(б)** быть или не быть термически однородной.

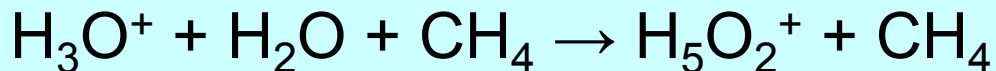
Элементарные реакции

В **элементарных** реакциях превращение исходных веществ в продукты протекает так, как записано в стехиометрических уравнениях (**без образования интермедиатов**), причем процесс сопровождается образованием или разрывом **одной** химической связи.

Примеры:



Бимолекулярные



Тримолекулярная

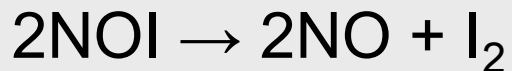
Участники элементарной реакции включают в себя частицы с **высокой реакционной способностью**:

- Радикалы
- Ион-радикалы
- Ионы

Молекулярностью элементарной реакции называется минимальное число реагентов, необходимое для ее протекания.

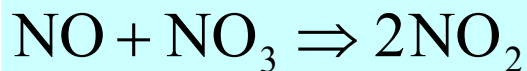
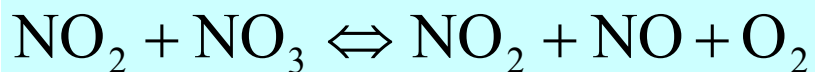
Простые и сложные реакции

Простые реакции отличаются от элементарных тем, что все участвующие в них частицы являются **молекулами**. Подавляющее большинство простых реакций являются элементарными.



Пример простой реакции

Реакции, включающие **две и более** элементарных реакций, являются **сложными**.



Сложная

Разложение
оксида азота (V)

Обратимые
(не элементарные)

Три стадии
сложной
реакции

Необратимая
(элементарная)

Совокупность всех реакций, реализующих данное химическое превращение, составляет **механизм** реакции. Обратимые элементарные реакции рассматриваются как одна стадия. Реакции, протекающие очень медленно могут не включаться в механизм.

Скорость простой реакции (r)

Скоростью простой реакции называется число элементарных актов (в молях), происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства.

$[r] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ (} M \cdot \text{с}^{-1} \text{)}$ – в объеме

$[r] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ – на поверхности

$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$ Молекулярность
реакции **не**
 $(\nu_A + \nu_B) = 1, 2, 3$ **превышает трех**

$$\frac{d[A]}{dt} = -\nu_A \cdot r$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -\nu_B \cdot r$$

$$\frac{d[P]}{dt} = +\nu_P \cdot r$$

Скорости
расходования
или
накопления
веществ

Концентрации веществ могут также изменяться вследствие изменения объема реактора и/или массообмена со средой (в открытом реакторе)!

Скорость реакции \neq скорости изменения концентрации реагента или продукта

$$w_i = \sum_{j=1}^m \nu_{ij} r_j$$

Скорость изменения концентрации i -ого составляющего за счет протекания m простых реакций с его участием

Постулаты химической кинетики

1. Скорость **простой реакции** пропорциональна произведению концентраций каждого из веществ, вступающих в реакцию (исходных реагентов), возведенных в степень, равную молекулярности реакции по данному веществу.
2. Константа скорости элементарной реакции **не зависит** от того, протекают ли в системе какие-либо другие реакции (принцип независимости).

$$r = kC_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}$$

Кинетический закон действующих масс

k - константа скорости

Размерности константы скорости

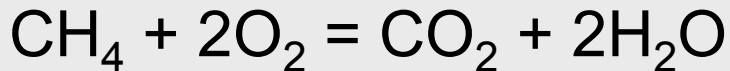
c^{-1}	мономолекулярная
$M^{-1} \cdot c^{-1}$	бимолекулярная
$M^{-2} \cdot c^{-1}$	тримолекулярная

Истинная константа скорости, т.е. относящаяся к элементарной реакции, зависит только от температуры

Скорость сложной реакции (w)

Понятия:

- Квазистационарный режим
- Кинетическое уравнение
- Порядок реакции (n)



$$w_{\text{CH}_4} = 2w_{\text{O}_2} = w_{\text{CO}_2} = 2w_{\text{H}_2\text{O}}$$

Скорости w_i изменяются во времени, но в каждый момент времени подчиняются данному соотношению

$$w_{\text{оп.}} = k_{\text{оп.}} C_{\text{A}}^{n_{\text{A}}} C_{\text{B}}^{n_{\text{B}}}$$

Кинетическое уравнение

n_{A} , n_{B} - **порядок реакции** по отношению в веществам **A** и **B**

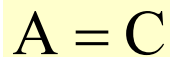
Существование **квазистационарного состояния** позволяет формально говорить о скорости сложной реакции в том же смысле, что и для простой.

Квазистационарный режим реализуется благодаря наличию **промежуточных** продуктов с **высокой** реакционной способностью.

В квазистационарном режиме скорость образования каждого **интермедиата** равна скорости его расходования.

В квазистационарном режиме скорости образования и расходования веществ, входящих в уравнение сложной реакции, меняются **синхронно**.

Простейшая иллюстрация квазистационарного режима



Результирующая **сложная реакция**, заключающаяся в превращении вещества **A** в вещество **C**



Две стадии сложной реакции, протекающей через образование промежуточного вещества **B**

Кинетические уравнения

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$
$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \approx 0 \Rightarrow k_1 C_A = k_2 C_B$$
$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

Условие квазистационарности



$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_C}{dt}$$



$$w_A = -w_C$$

Для **некоторых** сложных реакций квазистационарное состояние **недостижимо!**

В квазистационарном режиме сложная реакция ведет себя в **кинетическом смысле** подобно простой.

Сравнение формальной кинетики простых и сложных реакций

Сложные

$$w_{\text{оп.}} = k_{\text{оп.}} C_A^{n_A} C_B^{n_B}$$

Кинетический закон действующих масс выполняется для многих реакций, но не является обязательным

Порядок реакции по определенному веществу может быть нулевым, отрицательным, дробным числом а также зависеть от условия проведения реакции

Константа скорости является эмпирическим параметром и может зависеть от концентрации

Простые

$$r = k C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}$$

Кинетический закон действующих масс выполняется безусловно

Порядки реакции могут быть только натуральными числами, дающими в сумме не больше трех, и однозначно связаны со стехиометрическими коэффициентами

Константа скорости характеризует реакцию как таковую и зависит только от температуры

Прямая и обратная кинетическая задача

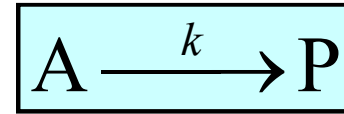
Прямая кинетическая задача - нахождение временной и пространственной зависимости концентраций $C_i(t, \mathbf{r})$ составляющих веществ с учетом начальных и граничных условий.

Обратная кинетическая задача - определение константы скорости реакции из экспериментальных данных (кинетической кривой) в рамках принятой модели процесса.

Необратимая реакция 1-го порядка

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Кинетическое уравнение



Уравнение реакции

$$\frac{dC_A}{C_A} = -kdt$$

$$\ln C_A = -kt + const$$

$C_A(0) = C_{A0}$
начальная концентрация реагента

$$(1) C_A(t) = C_{A0}e^{-kt}$$

$$(2) C_P(t) = C_{A0}(1 - e^{-kt})$$

Кинетические кривые

$$C_A(\tau_{1/2}) = \frac{C_{A0}}{2}$$

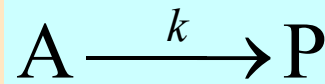
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$\tau_{1/2}$ – период полупревращения

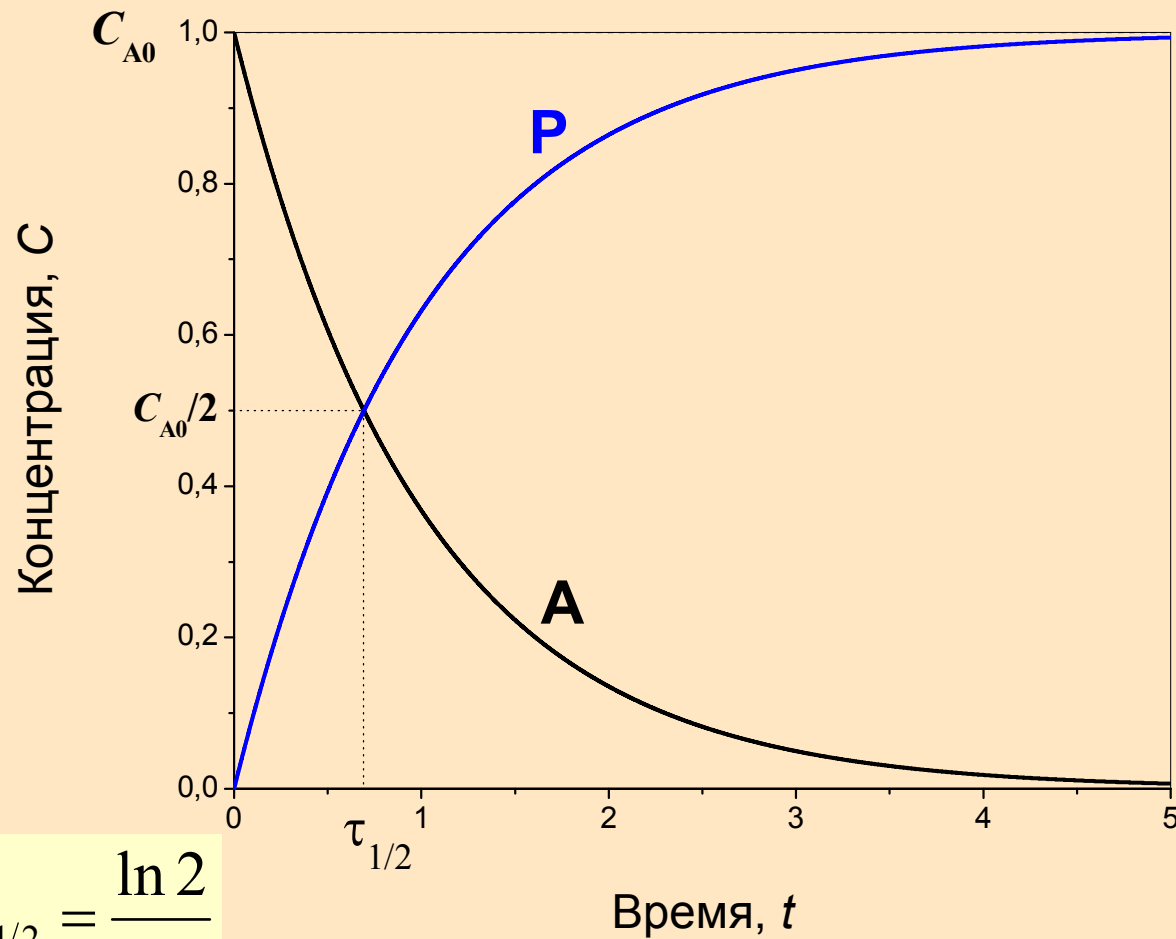
Период полупревращения **не зависит** от начальной концентрации

По кинетическим законам (1) и (2) происходит **радиоактивный распад** и накопление продуктов распада («истинная» реакция 1-го порядка!)

Кинетическая кривая реакции 1-го порядка

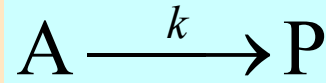


$$C_A(t) = C_{A0}e^{-kt}$$

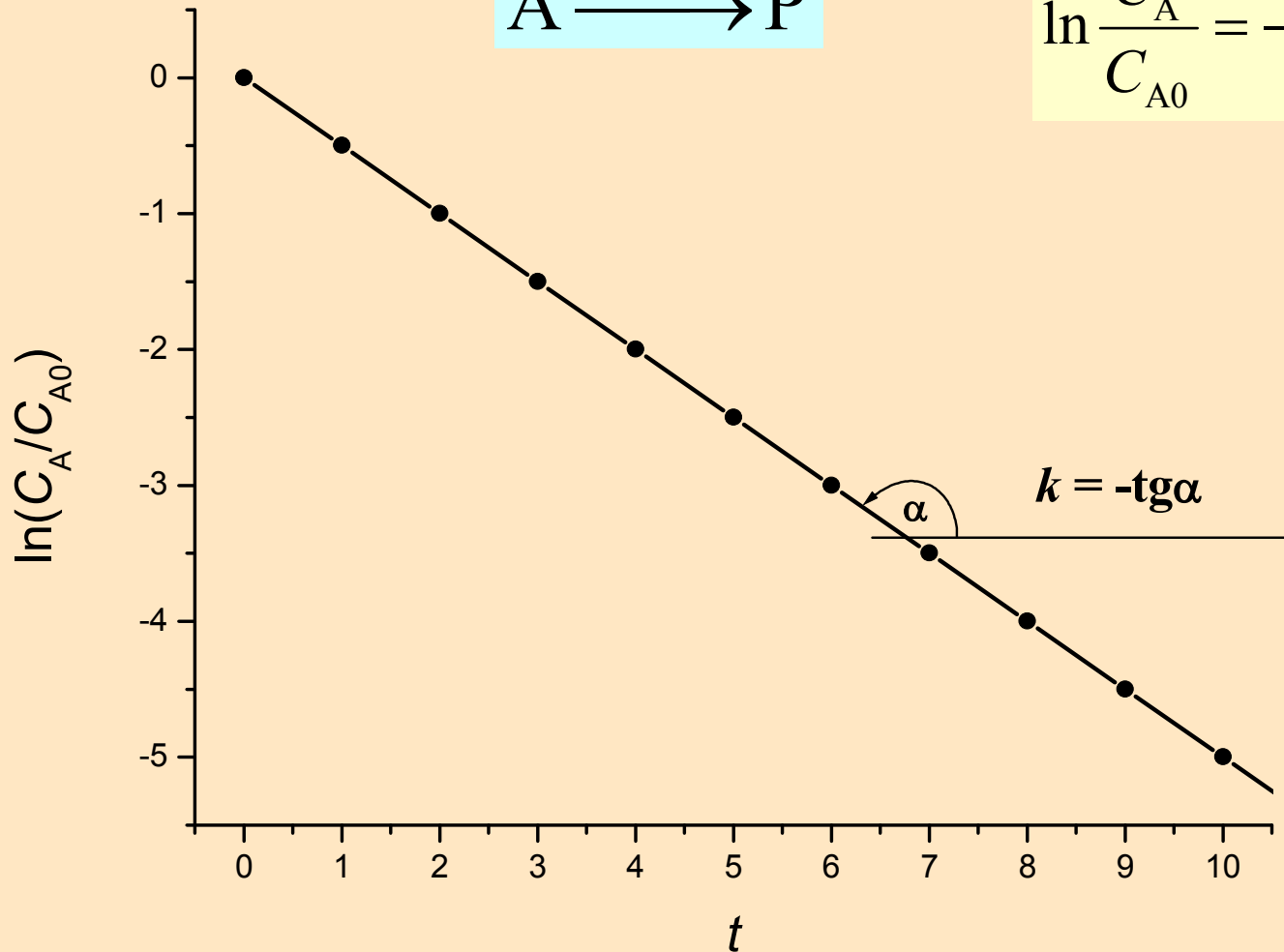


$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Линеаризация кинетической кривой 1-го порядка



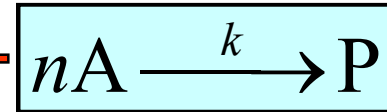
$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt$$



Необратимая односубстратная реакция целого порядка ($n \neq 1$)

$$w = -\frac{1}{n} \frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n$$

Кинетическое
уравнение



Уравнение
реакции

$$k = nk_n \quad \text{Обозначение}$$

$$\frac{dC_A}{C_A^n} = -k dt$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = kt$$

$$C_A(t) = \frac{C_{A0}}{n^{-1} \sqrt{1 + (n-1)C_{A0}kt}}$$

$$C_P(t) = \frac{C_{A0}}{n} \left(1 - \frac{1}{n^{-1} \sqrt{1 + (n-1)C_{A0}kt}} \right)$$

Кинетические кривые

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} + (n-1)kt$$

Период превращения

По определению:

$$C_A(\tau_\lambda) = (1 - \lambda)C_{A0}$$

Период превращения произвольной степени

$$0 \leq \lambda \leq 1$$

Произвольный порядок реакции

$$\tau_\lambda = \frac{1}{k(n-1)} \frac{(1-\lambda)^{1-n} - 1}{C_{A0}^{n-1}}$$

$$\tau_\lambda = -\frac{\ln(1-\lambda)}{k}$$

1-й порядок

$$\frac{\tau_\lambda''}{\tau_\lambda'} = \left(\frac{C_{A0}'}{C_{A0}''} \right)^{n-1}$$

Зависимость от начальной концентрации реагента

Период полупревращения

$$\lambda = \frac{1}{2}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \frac{2^{n-1} - 1}{C_{A0}^{n-1}}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

1-й порядок

Необратимая односубстратная реакция 2-го порядка

Кинетическое уравнение

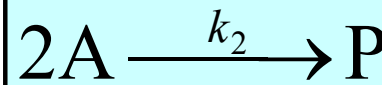
$$w = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$$

$$\frac{dC_A}{C_A^2} = -k dt \quad (k = 2k_2)$$

$$\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = kt$$

Линеаризованная форма кинетической кривой

Уравнение реакции



$$(1) C_A(t) = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$$

$$(2) C_P(t) = \frac{C_{A0}^2 kt}{2(1 + C_{A0}kt)}$$

Кинетические кривые

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{A0}k}$$

Период полупревращения **ЗАВИСИТ** от начальной концентрации

Необратимая двухсубстратная реакция 2-ого порядка

Кинетическое уравнение

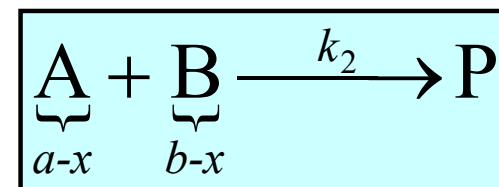
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$



$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

Линеаризованная форма кинетической кривой

Уравнение реакции

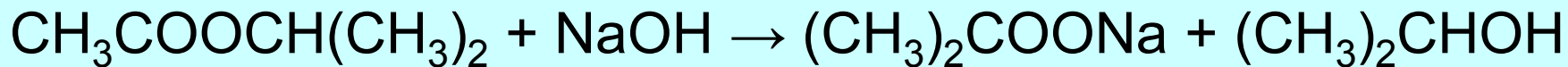


a, b - начальные количества (моль) реагентов
 x - количество прореагировавшего (моль) вещества А

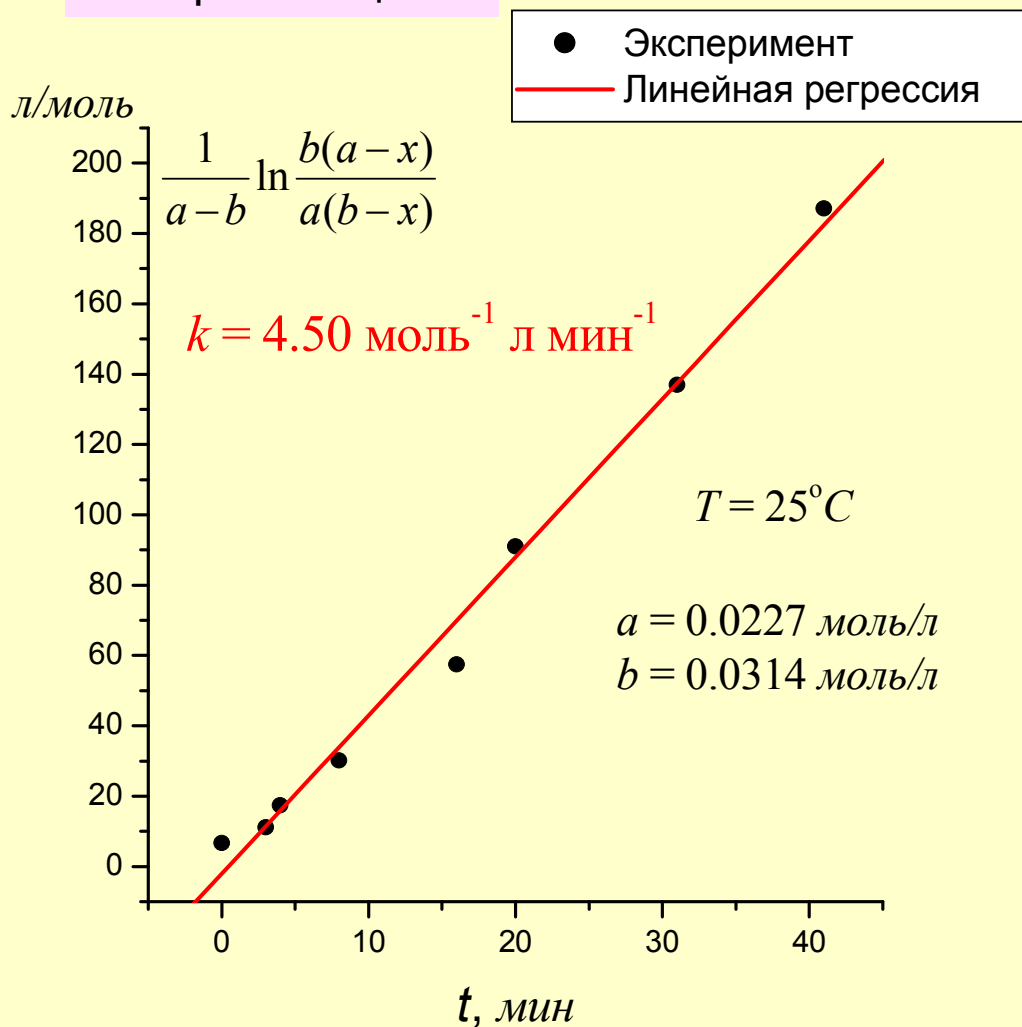
$$C_A = \frac{a-x}{V}, \quad C_B = \frac{b-x}{V},$$

$$C_{A0} = \frac{a}{V}, \quad k = \frac{k_2}{V}$$

Пример: омыление эфира щелочью



Изопропилацетат



$t, \text{ мин}$	$a-x$ $\times 10^2$ моль/л	$b-x$ $\times 10^2$ моль/л
0	1.874	2.744
3	1.664	2.534
4	1.432	2.302
8	1.092	1.962
16	0.681	1.551
20	0.424	1.294
31	0.245	1.115
41	0.144	1.014

Реакции нулевого порядка

Кинетическое уравнение

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_0$$

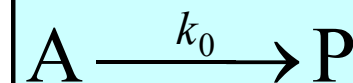


$$C_{A0} - C_A = k_0 t$$

Скорость реакции **не зависит** от концентрации исходного реагента и поэтому **постоянна**

$$[k_0] = M \cdot c^{-1}$$

Уравнение реакции



1. Этот случай чаще всего наблюдается в **гетерогенных и фотохимических** реакциях и редко в гомогенных.
2. Нулевой порядок по веществу имеет место, как правило, в **ограниченном временном интервале**.
3. Наблюдаемый нулевой порядок свидетельствует о том, что реакция в действительности **сложная**.

Методы определения порядка реакции

Обратная кинетическая задача - определение константы скорости реакции из экспериментальных данных (кинетической кривой) в рамках принятой модели процесса.

1. Подбор параметра n - предполагаемого порядка реакции, **линеаризирующего** кинетическую кривую. Используется полный временной диапазон экспериментальной зависимости $C(t)$.
2. Использование зависимости характеристического времени превращения τ_λ от начальной концентрации.
3. Построение зависимости скорости реакции от концентраций реагентов в логарифмических координатах.

Литература

- В.В.Еремин, В.В.Лунин. Основы физической химии, М.: Экзамен, 2005, §24.
- Б.В.Романовский. Основы химической кинетики, М.: Экзамен, 2006, гл. 1-4, 6.
- Г.М.Панченков, В.П.Лебедев. Химическая кинетика и катализ, М.: Химия, 1974, гл. II-V, VIII.