

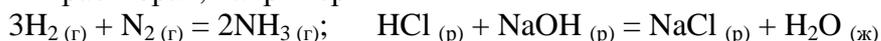
Лекция №9 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Основные понятия и законы: скорость химической реакции; гомогенные и гетерогенные реакции; закон действующих масс; кинетическое уравнение; константа скорости, кинетический порядок реакций; механизм химической реакции, элементарная реакция; уравнение Аррениуса, активированный комплекс, энергия активации, температурный коэффициент реакции.

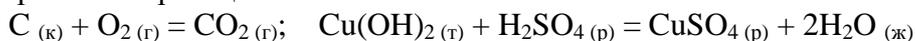
Перечень умений: составлять кинетические уравнения по заданному химическому уравнению одностадийной реакции; вычислять скорость реакций при различных концентрациях реагентов и температурах; определять графически константы скорости и энергию активации из экспериментальных данных.

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания химических реакций.

Скорость реакции характеризует количество вещества, вступающего в реакцию (реагент) или образующегося в результате реакции (продукт) за единицу времени в единице реакционного пространства. Величину скорости по-разному определяют для гомогенных и гетерогенных реакций. *Гомогенными* называют реакции, протекающие в однофазной системе, *гетерогенными* – реакции в системах, состоящих из двух или большего количества фаз. (Фазой называют совокупность всех частей системы, одинаковых во всех «точках» своего объема по составу и физико-химическим свойствам и отделенных от других частей поверхностью раздела). Гомогенные реакции протекают в газовых смесях и растворах, например:



Примеры гетерогенных реакций:



Гомогенные реакции протекают во всем объеме системы, а гетерогенные – на поверхности раздела фаз, где частицы реагирующих веществ могут соприкасаться друг с другом.

Средняя скорость гомогенной реакции \bar{v} измеряется отношением изменения количества вещества (в молях) $\Delta n = n_2 - n_1$ к промежутку времени $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$, за которое это изменение произошло, и к объему системы V :

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} \quad (1)$$

где знак «плюс» относится к продукту реакции (количество которого возрастает, $\Delta n > 0$), а знак «минус» - к исходному веществу ($\Delta n < 0$). (Скорость реакции всегда положительная величина).

Истинная или мгновенная скорость реакции v равна производной - пределу, к которому стремится отношение (1) при $\Delta \tau \rightarrow 0$:

$$v = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} (\pm \Delta n / (V \cdot \Delta \tau)) = \pm (1/V) \cdot (dn/d\tau) \quad (2)$$

Если процесс протекает в изохорных условиях ($V = \text{const}$) или если изменение объема системы в результате реакции пренебрежимо мало (реакции в растворах), то V можно внести под знак дифференцирования и (т.к. n/V есть молярная концентрация C (моль/л):

$$v = \pm d(n/V)/d\tau = \pm dC/d\tau \quad (3)$$

Размерность величины скорости гомогенной реакции равна $[v] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Для гетерогенной реакции скорость измеряют изменением количества реагирующего вещества за единицу времени и на единицу площади S поверхности раздела фаз:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau} \quad \text{и} \quad v = \pm (1/S) \cdot (dn/d\tau) \quad (4)$$

Величина S в большинстве случаев неизвестна, поэтому часто пользуются следующим определением скорости реакции

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta a}{\Delta \tau} \quad \text{и} \quad v = da/d\tau \quad (5)$$

где $a = n'/n_0$ – степень превращения, равная отношению количества исходного вещества n' , вступившего в реакцию, к его первоначальному количеству n_0 .

При вычислении скорости реакции по разным участвующим в ней веществам следует учитывать стехиометрические коэффициенты, с которыми эти вещества входят в уравнение реакции. Например, скорость реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ в изохорных условиях может быть выражена так:

$$v = - (d[\text{N}_2])/dt = - (1/3) \cdot (d[\text{H}_2])/dt = (1/2) \cdot (d[\text{NH}_3])/dt$$

Концентрации веществ (обычно молярные, в моль/л) в химии принято обозначать квадратными скобками, заключающими формулу вещества.

Кривая, изображающая изменение концентрации или степени превращения вещества во времени, называется кинетической кривой (рис. 1).

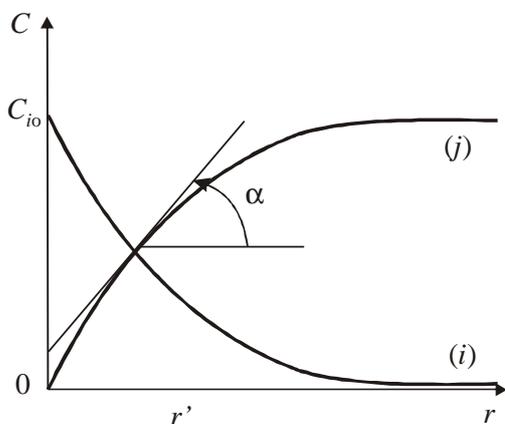


Рис.1. Кинетические кривые для исходного вещества (i) и продукта реакции (j)

Скорость реакции в момент времени t' находится как тангенс угла наклона (α) касательной к кинетической кривой, проведенной через точку с абсциссой t' :

$$v = |\text{tg } \alpha| \cdot \xi,$$

где ξ – отношение масштабов (масштаб – значение величины, приходящееся на единицу длины вдоль данной оси) по оси ординат и по оси абсцисс.

Основными факторами, влияющими на скорость химической реакции, являются: а) концентрации реагирующих веществ; б) температура; в) катализаторы.

При заданных внешних условиях (температура, давление, и др.) скорость реакции является функцией концентраций реагирующих веществ. Вид этой функциональной зависимости устанавливает основной закон химической

кинетики – закон действующих масс (К. Гульдберг и П. Ваге, 1864-1867): *скорость простой (однотадийной) химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ* (в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам).

Для одностадийной реакции $aA + bB = cC + \dots$ по закону действующих масс

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (6)$$

Уравнение вида (6), определяющее зависимость скорости реакции от концентраций реагентов (исходных веществ), называется *кинетическим уравнением* реакции.

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении, показывающий, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях реагирующих веществ, равных единице (1 моль/л), называется *константой скорости*. Константа скорости не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры, катализатора и других факторов.

Показатель степени, с которым концентрация данного вещества входит в кинетическое уравнение, называется *порядком* реакции по этому веществу. *Порядком реакции* в целом называют сумму порядков реакции по всем реагирующим веществам. Таким образом, кинетическое уравнение (6) относится к реакции порядка a по веществу A и порядка b по веществу B ; порядок реакции в целом равен $(a + b)$.

Лишь в редких случаях экспериментально установленный кинетический порядок совпадает со стехиометрическим коэффициентом вещества в уравнении химической реакции. Это связано с тем, что в большинстве случаев реакция протекает не путем одностадийного прямого перехода частиц исходных веществ в частицы продуктов реакции, а состоит из нескольких простых (*элементарных*) стадий.

Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом химической реакции*.

Скорость сложной химической реакции в целом определяется скоростью наиболее медленной элементарной реакции; последнюю называют *лимитирующей стадией* химического процесса.

Кинетический порядок сложной реакции может быть нулевым (скорость не зависит от концентрации данного реагирующего вещества), первым, вторым, третьим (реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны) и даже дробным или отрицательным. Например, порядок реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) = 2\text{HBr}(\text{г})$ по бромоводороду равен $1/2$ (при малых концентрациях HBr). Из сказанного следует, что порядок и кинетическое уравнение химической реакции следует устанавливать экспериментально.

В учебных задачах по кинетике часто условно принимают, что рассматриваемая реакция одностадийна (элементарна) и показатели степени в кинетическом уравнении равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакций в газовой фазе вместо концентраций в кинетическое уравнение можно подставлять пропорциональные им парциальные давления реагирующих веществ. Разумеется, в этом случае получают другую величину k по численному значению и размерности.

В гетерогенных реакциях концентрации твердых веществ обычно не изменяются в ходе реакции, поэтому их включают в константу скорости и не записывают явно в кинетическом уравнении.

Константы скорости и, соответственно, скорости всех элементарных и большинства сложных, многостадийных реакций быстро увеличиваются с ростом температуры. Вид температурной зависимости константы скорости устанавливает уравнение Аррениуса (1889 г.)

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (8)$$

в котором A – предэкспоненциальный множитель; E_A – энергия активации, кДж/моль; $R = 8,31$ Дж/К·моль – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К. Символ *exp* (экспонент) употребляется для более удобной записи экспоненциальной функции:

$$\exp x = e^x, \exp(-E_A/RT) = e^{-E_A/RT}.$$

Физический смысл уравнения Аррениуса состоит в следующем. Элементарный акт химического взаимодействия протекает не при всяком столкновении реагирующих частиц, а лишь при столкновении тех из них, которые обладают некоторой избыточной энергией E_A (по сравнению со средней энергией молекул RT при данной температуре T), необходимой для перестройки химических связей. Такие частицы называются активными, а группировка активных частиц, находящихся в процессе перестройки химических связей, называется активированным комплексом. Для образования активированного комплекса как раз и требуется затратить энергию активации E_A .

Экспоненциальный множитель $\exp(-E_A/RT)$, называемый фактором Больцмана, показывает долю активных частиц, обладающих при данной температуре T необходимой избыточной энергией E_A . Предэкспоненциальный множитель в уравнении (8) связан с частотой столкновения частиц и вероятностью такой их пространственной ориентации при столкновении, которая благоприятна для протекания взаимодействия (стерический фактор).

Линеаризованная форма уравнения Аррениуса получается логарифмированием уравнения (8):

$$\lg k = \lg A - 0,434(E_A/R) \cdot (1/T) \quad (9)$$

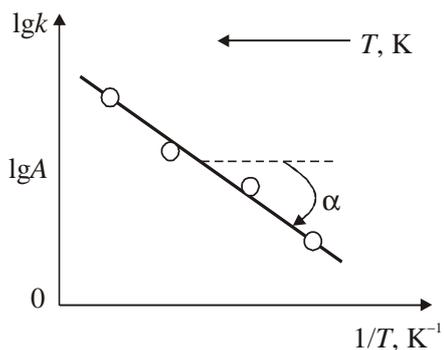


Рис.3. Аррениусовский график зависимости логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

где $0,434 = \lg e$. В координатах $\lg k-1/T$ (эти координаты называют аррениусовыми) зависимость константы скорости от температуры изображается графически прямой линией (рис. 3). Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат при $1/T = 0$, равен $\lg A$, откуда можно определить предэкспоненциальный множитель A ; энергию активации можно найти как тангенс угла α наклона прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = -0,434 \cdot E_A/R,$$

откуда

$$E_A = 2,303 \cdot R \cdot |\operatorname{tg} \alpha| \cdot \xi \quad (10)$$

где ξ - как и ранее отношение масштабов по оси ординат и по оси абсцисс (его нужно учитывать, если эти масштабы различны).