

## Лекция № 3.

### Химическая кинетика и катализ.

#### Формальная кинетика.

##### Основные понятия:

Термодинамический метод изучения химических процессов позволяет осуществить расчет химических равновесий и установить направление возможного протекания процессов в тех или иных условиях:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0 - \text{уравнение Гиббса}$$

Однако, знание возможного направления реакции и даже такой термодинамической величины, характеризующей количественно степень отклонения системы от состояния равновесия ( $\Delta G_{x.p.}^0$ ), не позволяет сделать никаких заключений о действительной скорости реакции в определенных условиях.

**Химическая кинетика** изучает скорость реакции, зависимость  $V$  от различных факторов (от концентрации, температуры, состояния и природы реагирующих веществ, присутствия посторонних веществ, воздействия различных излучений, размеры и формы сосуда, в котором проходит реакция и т. д.).

**Формальная кинетика** изучает зависимость скорости реакции, протекающей при постоянной температуре, от различных факторов, а также занимается классификацией химических реакций. Формальная кинетика не объясняет характер наблюдаемых зависимостей и детального механизма протекающих процессов.

Процессы изучаются и классифицируются на основе нескольких принципов, принимаемых за аксиомы. К их числу относится закон действующих масс Гульдберга и Вааге, который позволяет выразить скорость с помощью молярных концентрации реагентов.

Для элементарной реакции:



$$V = k C_B^b C_D^d$$

с другой стороны:

$$V_i = \pm \frac{dc_i}{dt}$$

**При постоянной температуре и объеме системы, скорость химической реакции равна изменению концентрации одного из реагирующих веществ, в единицу времени.**

Очевидно, что это определение не однозначно. Если находить скорость, пользуясь концентрациями различных участников реакции, то можно получить необходимые значения:

Например, для реакции:



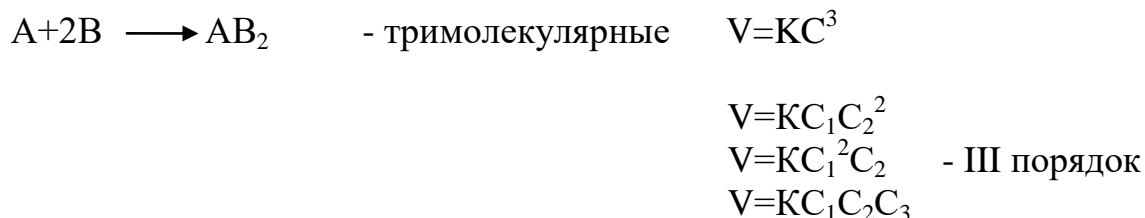
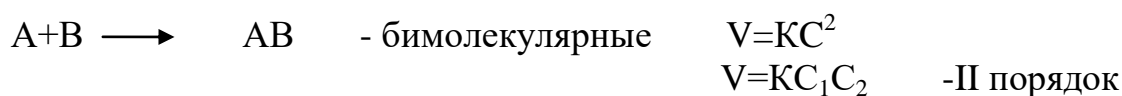
значения скорости реакции, определенные по веществу В, окажутся вдвое больше, чем наблюдаемые по веществам А и D:

$$-\frac{dC_B}{dt} = -2\frac{dC_A}{dt} = 2\frac{dC_D}{dt}$$

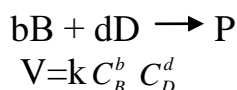
Поэтому, уравнение следует дополнять указаниями о том, с помощью концентрации какого из веществ определена скорость, либо применять более общее соотношение:

$$V = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$
, где  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции, OH (+) для продуктов и (-) для исходных веществ.

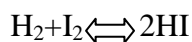
Примеры реакций в зависимости от молекулярности и порядка:



Принято различать общий порядок реакции и порядок по конкретному веществу:



порядок этой реакции равен (b+d), а порядок по веществу В равен b, по веществу D равен d.

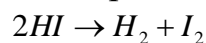


Скорость образования иодида водорода в газовой фазе равна:

$$V_1 = k c_{H_2} c_{I_2}$$

общий порядок равен 2, а по йоду – единице.

Порядок обратной реакции



равен, тоже двум, т. к.

кинетическое уравнение  $V = k_2 c_{HI}^2$

## Реакции различных порядков.

Опытные данные позволяют найти концентрации участников реакции в различные моменты времени. Эти данные могут быть использованы для установления кинетических характеристик реакции.

Если реакция протекает по нулевому порядку, тогда:

$$V = -\frac{dc}{dt} = K$$

отсюда

$$-dc = k \cdot dt$$

$$\text{и} \quad c - c_0 = -kt \quad \text{или} \quad c = c_0 - kt \quad (1)$$

Следовательно в реакциях нулевого порядка, концентрация линейно уменьшается со временем.

Важной характеристикой концентрации является **период полупревращения**, равный времени, за которое концентрация исходного вещества уменьшается в два раза.

Для этого, подставим в уравнение (1)  $C = 1/2 C_0$  и получим:

$$t_{1/2} = 1/2kC_0$$

Итак, можно отметить, что для **реакций нулевого порядка**, концентрация исходного вещества в зависимости от времени выражается уравнением первой степени. На графике в координатах  $c - t$  получается прямая линия, период полупревращения пропорционален начальной концентрации исходного вещества, константа скорости может быть найдена из формулы:

$$K = \frac{1}{t}(c_0 - c)$$

Если реакция протекает по первому порядку, то:

$$V = -\frac{dc}{dt} = Kc$$

Затем разделив переменные и проинтегрировав от начального времени, когда  $t=0$  до некоторого времени  $t$ :

$$-\frac{dc}{c} = k \cdot dt$$

$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt$$

Найдем  $\ln c$ ,  $c$  и  $k$ :

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

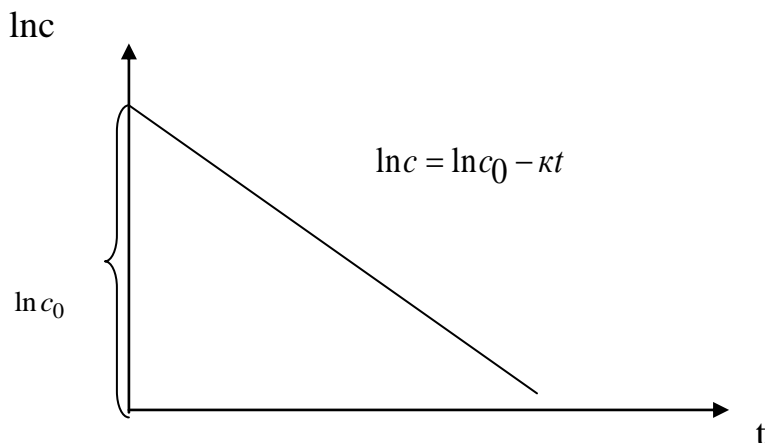
$$c = c_0 e^{-kt}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

Подставляя  $c = \frac{1}{2} c_0$  получаем период полупревращения:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\kappa} \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что в координатах  $\ln c - t$  должна получиться прямая линия.



Таким образом, для реакции первого порядка выполняются следующие закономерности:

- зависимость концентрации от времени экспоненциальная;
- зависимость логарифма концентрации от времени –линейная;
- период полупревращения не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

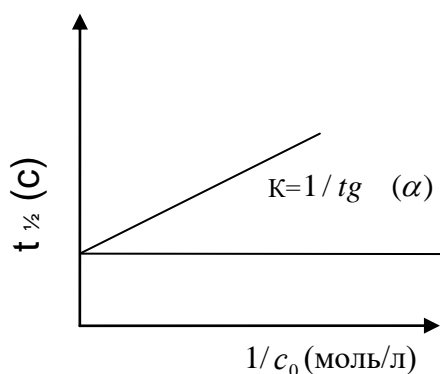
Найдем кинетические зависимости для реакций второго и третьего порядков:

Для реакций II порядка

строят график зависимости:

для реакций II и III

порядков



IIп.

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc^2$$

IIIп

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc^3$$

и

После разделения

переменных, получаем:

$$-\frac{dc}{c^2} = kdt \quad \text{IIп.}$$

$$-\frac{dc}{c^3} = kdt \quad \text{IIIп}$$

Затем интегрируем:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad \text{II.}$$

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt \quad \text{III}$$

Отсюда, для реакции второго порядка, получаем:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$

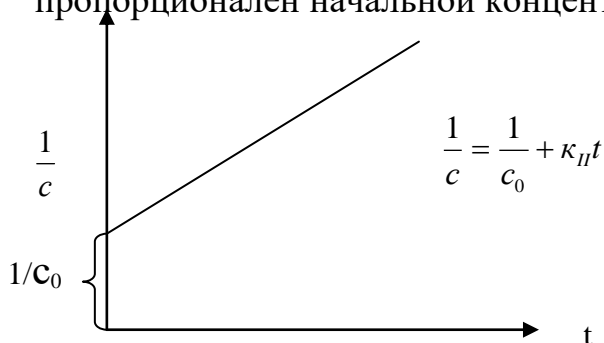
А для реакции третьего порядка:

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt \quad ;$$

$$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) ;$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}$$

Таким образом: для реакции второго порядка наблюдается линейная зависимость обратной концентрации от времени, а период полупревращения обратно пропорционален начальной концентрации.



Для реакций III порядка наблюдается линейная зависимость величины обратной квадрату концентрации исходных веществ от времени.

Период полупревращения таких реакций обратно пропорционален квадрату концентрации.

## Методы определения порядка химических реакций.

Экспериментально можно определить концентрации исходных веществ в различные моменты времени.

Для реакции омыления метил уксусного эфира щелочью в случае равных концентраций щелочи и эфира были получены при 298 К следующие результаты:

t, мин. ....	0	3	5	7	10	15	25
C, моль/л.....	0,01	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Зная порядок реакции, можно найти константу скорости по уравнениям:

$$K = \frac{1}{t}(c_0 - c) \quad \text{для реакций нулевого порядка}$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad \text{для реакций первого}$$

$$K = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad \text{для реакций второго порядка}$$

$$K = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \quad \text{для реакций третьего порядка}$$

Порядок реакции, кроме того позволяет сделать предположение о механизме реакции.

Для определения порядка реакции используют следующие методы:

### Метод подстановки:

Сущность метода заключается в том, что по экспериментальным значениям концентраций исходных веществ определяют константу скорости. Если при этом для различных моментов времени, получаются близкие значения константы скорости, то данная реакция протекает, как раз, по такому порядку, для которого пригодно взятое уравнение. Если же при использовании определенного уравнения получаются различные по величине значения К, то нужно использовать уравнение для реакций другого порядка.

Может быть и так, что ни одно из рассматриваемых уравнений для константы скорости не позволит получить близких друг к другу числовых значений. Это означает, что данная реакция протекает **по дробному порядку** и имеет сложный характер.

В нашем примере:

Подставив значение концентраций в уравнение константы скорости реакции нулевого, первого и третьего порядка.

Для  $t=3$  и  $t=25$  мин:

$$K_3 = \frac{1}{3}(0,01 - 0,0074) = 0,00087$$

(для нулевого порядка не подходит)

$$K_{25} = \frac{1}{25}(0,01 - 0,00254) = 0,00030$$

$$K_3 = \frac{1}{3} \ln \frac{0,01}{0,0074} = 0,043$$

(для первого порядка не подходит)

$$K_{25} = \frac{1}{25} \ln \frac{0,01}{0,00254} = 0,024$$

$$K_3 = \frac{1}{2*3} \left( \frac{1}{0,56*10^{-4}} - \frac{1}{10^{-4}} \right) = 1,31*10^3$$

(для третьего порядка не подходит)

$$K_{25} = \frac{1}{2*25} \left( \frac{1}{6,25*10^{-6}} - \frac{1}{10^{-4}} \right) = 2,88*10^3$$

Лишь подсчет по формуле для реакций второго порядка дает почти одинаковые значения:

t, мин	3	5	7	10	15	25
K	11,71	11,55	11,69	11,55	11,70	11,75

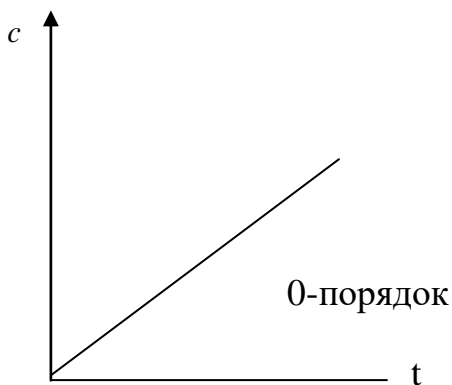
**значит эта реакция второго порядка.**

### Графический метод:

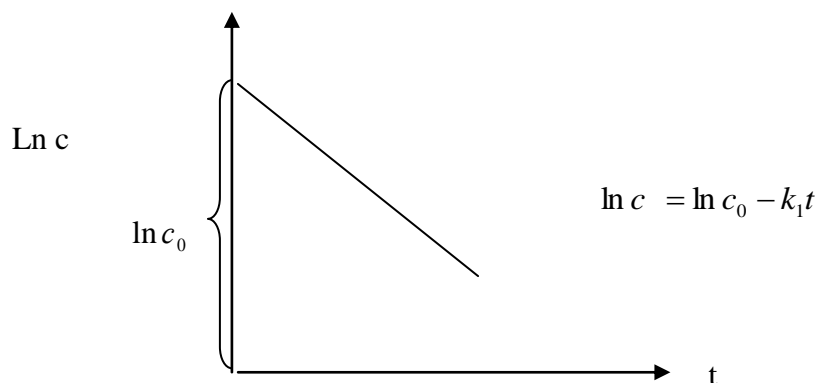
Экспериментальные значения концентрации реагирующих веществ наносятся на график, отражающий изменение. Если экспериментальные точки ложатся на прямую, то оси координат подобраны правильно и соответствуют порядку реакции.

Оси:

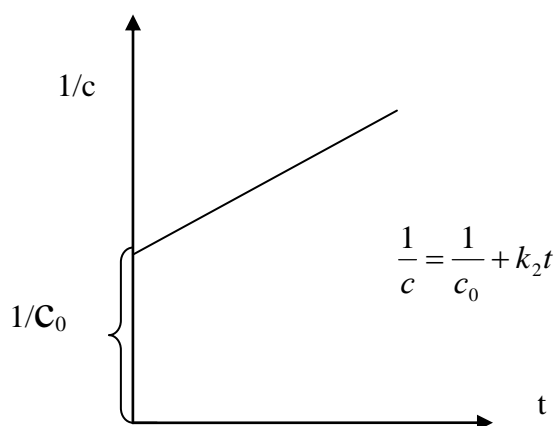
0 – порядок



I порядок



II. порядок



**Метод периода полупревращений:**

Период полупревращения  $t_{1/2}$  для реакций различного порядка по-разному зависит начальной концентрации исходного вещества:

для 0 порядка  $t_{1/2} = \frac{1}{2k} c_0$

для I порядка  $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$

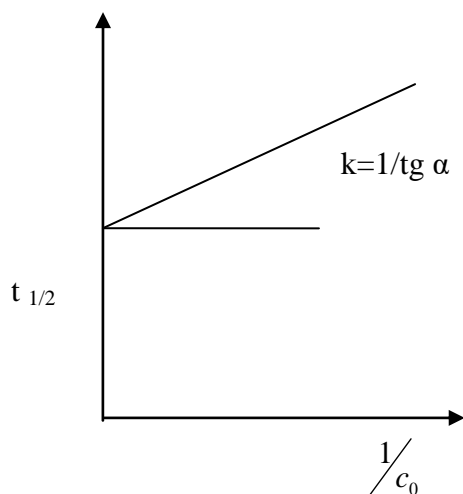
период полупревращения не зависит от начальной концентрации вещества

период полупревращения обратно пропорционален начальной концентрации в-ва.



для II порядка

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$



для реакций III  
порядка

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}$$

период полупревращения таких  
реакций обратно пропорционален  
квадрату концентраций

### Зависимость скорости реакции от температуры.

С повышением температуры, скорости химических реакций сильно возрастают.  
**Правило Вант-Гоффа:**

$$V_{t_2} = V_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$\gamma = \frac{V_{t+10}}{V_t}$$

$$k_{t_2} = k_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

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

$$\gamma = 2 \div 4$$

Более точное уравнение Аррениуса:

$$\ln k = A - \frac{B}{T}$$

$k$  – константа скорости реакции.

$A$  и  $B$  – эмпирические постоянные.

Эту же зависимость часто записывают в форме:

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

$k_0$  - предэкспоненциальный множитель.

$E_a$ - энергия активации.

Логарифмируя это соотношение, получим:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Отсюда:

$$A = \ln k_0$$

$$B = \frac{E_a}{R}$$

В соответствии с уравнением Аррениуса на графике в координатах  $\ln k_0 - 1/T$  наблюдается прямолинейная зависимость:

**Определение энергии активации:**

Уравнение Аррениуса  $\ln k = A - B/T$  содержит две постоянные для данной реакции величины  $A$  и  $B$ . Их можно определить, если известны константы скорости при двух различных температурах

$$\ln k_1 = A - \frac{B}{T_1}$$

$$\ln k_2 = A - \frac{B}{T_2}$$

вычтем из первого уравнения второе:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = B \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

и найдем константу  $B$ .

Подставив ее в уравнение  $B = E_a/A$  получим:

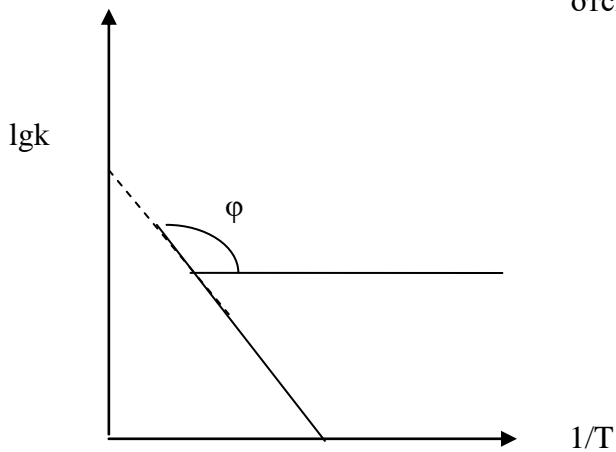
$$E_a = \frac{R(\ln K_1 - \ln K_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Заметим, что  $\ln k$  и  $1/T$  входят в уравнение Аррениуса в первой степени. Поэтому, в координатах  $\ln k - 1/T$  получим:

прямую линию, тангенс угла которой равен:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= -B = -\frac{E_a}{R} \\ E_a &= -R \operatorname{tg} \varphi \end{aligned}$$

отсюда:



При использовании десятичных логарифмов, имеем следующее уравнение:

$$\ln k = \frac{A}{2,303} - \frac{B}{2,303} \frac{1}{T}$$

Поэтому, тангенс угла наклона, равен :

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{B}{2,303} = -\frac{E_a}{2,303R}$$

следовательно:

$$E_a = -2,303 \operatorname{tg} \varphi$$