Энгельсский технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина
Ю.А.»

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Методические указания
к выполнению практических работ

по курсу «Основы химической кинетики»

18.03.01 «Химическая технология»

очная и заочная формы обучения

Энгельс 2024

Цель работы:

1. Ознакомится с основными понятиями химической кинетики.
2. Изучить методы определения порядка реакции.
3. Изучить виды сложных реакций.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика – это раздел физической химии, который изучает закономерности протекания химических реакций во времени и их механизм. Химическая кинетика изучает зависимость скорости реакций от различных факторов. Кинетика химических реакций – это основа химической технологии.

Скоростью химической реакции называют изменение количества одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице объема. Если реакция протекает при постоянном объеме – изменение концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени.

Рассмотрим гомогенные реакции, идущие при постоянном объеме. Различают среднюю ($\overline{w}$) и истинную (w) скорости, которые определяются соответственно выражениями

$$\overline{w}=\pm\frac{\Delta C}{\Delta t} \text{ и } w=\pm\frac{dC}{dt}, \qquad (1)$$

где C – молярная концентрация реагирующего вещества, t – время.

Знак выражения (1) зависит от того, измеряется скорость по убыли концентраций одного из исходных веществ или по возрастанию концентрации одного из продуктов реакции. В первом случае ставится знак «минус», во втором – «плюс». Скорость химической реакции всегда является величиной положительной.

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени называют ***кинетической кривой*** (рис. 1).

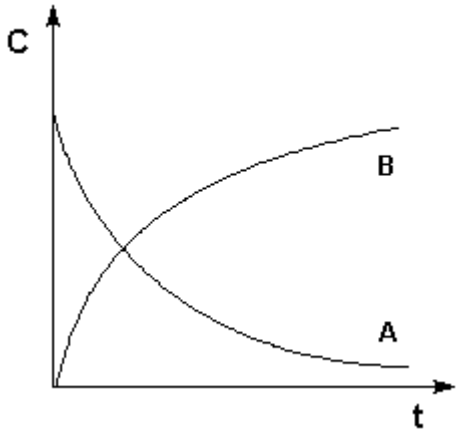


Рисунок 1. Кинетические кривые для исходных веществ (A) и продуктов реакции (B).

Истинную скорость реакции *w* можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рис. 2). Истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной:

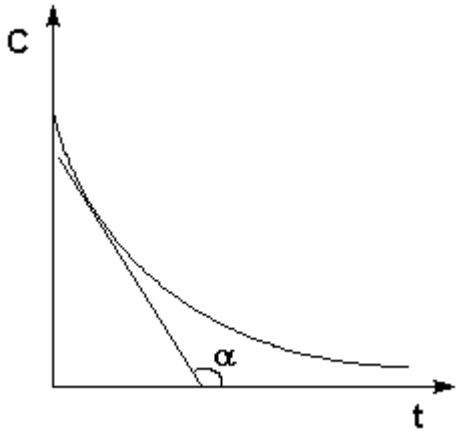


Рисунок 2. Графическое определение истинной скорости реакции.

$$w = -\frac{dC}{dt} = tg\alpha$$

Изменения концентраций участников реакции пропорциональны друг другу, поскольку количества взаимодействующих исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции. Например, для реакции $aA + bB = cC + dD$:

$$w = -\frac{dC_A}{a\,dt} = -\frac{dC_B}{b\,dt} = \frac{dC_C}{c\,dt} = \frac{dC_D}{d\,dt}. \qquad (2)$$

Исходными данными для кинетического анализа служат кинетические кривые, полученные опытным путем. Они отражают зависимость концентрации исходных веществ или продуктов реакции от времени.

Основной постулат химической кинетики выражает количественную зависимость скорости реакции от концентрации:

скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре <u>пропорциональна</u> произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

В простейших случаях (обычно – для элементарных, одностадийных реакций) эти степени – соответствующие стехиометрические коэффициенты. В общем же случае это – частные порядки реакции, определяемые экспериментально.

В применении к реакции $aA + bB = pP$ в соответствии с основным постулатом можно записать:

$$w = kC_A^{n_A}C_B^{n_B}, \qquad (3)$$

где n_A и n_B – это ***частные порядки реакции*** соответственно по веществу А и В.

Сумма показателей степеней $n=n_A+n_B$ называется ***общим порядком реакции***

Коэффициент пропорциональности ***k*** для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Он называется константой скорости реакции, численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Размерность константы скорости различна для реакций различных порядков.

Для характеристики элементарных реакций используется понятие молекулярности. ***Молекулярность*** – это число частиц, одновременно взаимодействующих в элементарном акте. Для элементарных реакций молекулярность равна числу молекул исходных веществ, определяемому стехиометрическим уравнением. Если реакция идет в несколько стадий, то молекулярность приписывают каждой из них. Существуют моно-, би- и тримолекулярные реакции.

В отличие от молекулярности порядок реакции – понятие формальное, потому, что порядок реакции в большинстве случаев не отражает механизма реакции. Порядок реакции для элементарных реакций может быть равным молекулярности, это выполняется не всегда. Обычно особенно для сложных реакций, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ничего общего с порядком реакции не имеют.

Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$w = k_0 \tag{4}$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ; это характерно для многих гетерогенных (идущих на поверхности раздела фаз) реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

Реакции первого порядка

Реакции первого порядка А → В характеризуются кинетическим уравнением вида (5):

$$w = k_1 C_A \tag{5}$$

Подставим в него выражение (2):

$$w = k_1 C_A = -\frac{dC}{dt} \tag{6}$$

После интегрирования этого выражения получим:

$$\ln C = -kt + g \tag{7}$$

Константу интегрирования g определим из начальных условий: в момент времени t = 0 концентрация C равна начальной концентрации C_o. Отсюда следует, что g = ln C_o. Получаем:

$$\ln C = \ln C_o - k_1 t \qquad (8)$$

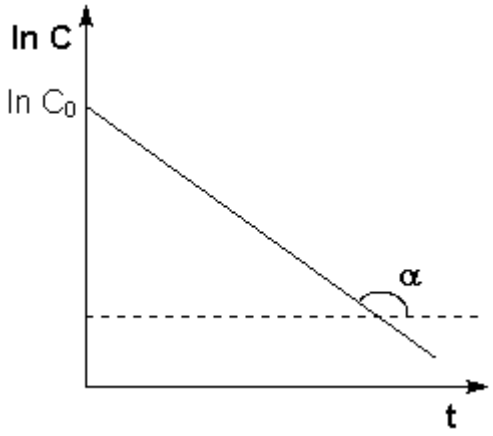


Рисунок 3. Зависимость логарифма концентрации от времени для реакций первого порядка.

Таким образом, логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени (рис. 3) и константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

$$k_1 = -tg\alpha \qquad (9)$$

Из уравнения (8) получаем выражение для константы скорости односторонней реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_o}{C} \qquad (10)$$

Период полупревращения **($t_{1/2}$)** – является еще одной кинетической характеристикой реакции. Период полупревращения – это время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной. Для реакции первого порядка (учитывая, что C = ½C_o):

$$\ln\left(\frac{1}{2}C_o\right) = \ln C_o - k_1 t \qquad (11)$$

Следовательно $$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} \qquad (12)$$

Период полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$w = k_2 C_A^2 \tag{13}$$

или

$$w = k_2 C_A C_B \tag{14}$$

Для простейшего случая

$$w = k_2 C^2 = -\frac{dC}{dt} \tag{15}$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + g \tag{16}$$

Постоянную интегрирования g, как и в предыдущем случае, определим из начальных условий. Получим:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \tag{17}$$

Для реакций второго порядка, имеющих кинетическое уравнение вида (13), характерна линейная зависимость обратной концентрации от времени (рис. 4) и константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:

$$k_2 = tg\alpha \tag{18}$$

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) \tag{19}$$

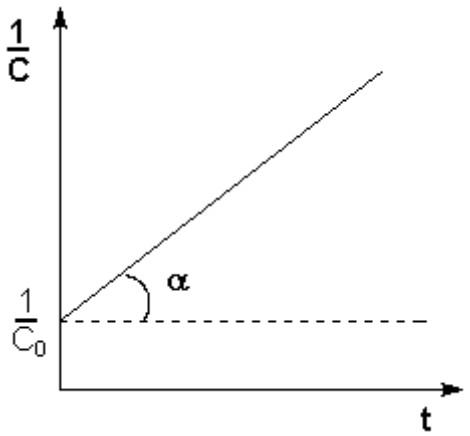


Рисунок 4. Зависимость обратной концентрации от времени для реакций второго порядка.

Если начальные концентрации реагирующих веществ $C_{o,A}$ и $C_{o,B}$ различны, то константу скорости реакции находят интегрированием уравнения (20), в котором C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ в момент времени t от начала реакции:

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B \qquad (20)$$

В этом случае для константы скорости получается выражение:

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{oA} - C_{oB})} \ln \frac{C_{oB} C_A}{C_{oA} C_B} \qquad (21)$$

Порядок химической реакции есть формально-кинетическое понятие. ***Физический смысл*** порядка химической реакции для элементарных (одностадийных) реакций заключается в следующем: ***порядок реакции равен числу одновременно изменяющихся концентраций.***

В случае элементарных реакций порядок реакции может быть равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции; однако в общем случае порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции.

В качестве примера рассмотрим элементарную реакцию гидролиза этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата):

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Если проводить эту реакцию при близких концентрациях этилацетата и воды, то общий порядок реакции равен двум и кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$w = k[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$$

При проведении этой же реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (воды или этилацетата) концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не изменяется и может быть включена в константу скорости; кинетическое уравнение для двух возможных случаев принимает следующий вид:

1) Избыток воды:

$$w = k'[CH_3COOC_2H_5]$$

$$k' = k[H_2O]$$

2) Избыток этилацетата:

$$w = k''[H_2O]$$

$$k'' = k[CH_3COOC_2H_5]$$

В этом случаях мы имеем дело с так называемой ***реакцией псевдопервого порядка.***

Проведение реакции при большом избытке одного из исходных веществ используется для определения частных порядков реакции.

Методы определения порядка реакции

Проведение реакции в условиях, когда концентрация одного из реагентов много меньше концентрации другого (других) и скорость реакции зависит от концентрации только этого реагента, используется для определения частных порядков реакции – это так называемый метод избыточных концентраций или метод изолирования Оствальда**.** Порядок реакции по данному веществу определяется одним из перечисленных ниже методов.

Графический метод заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени в различных координатах. Для различных частных порядков эти зависимости имеют следующий вид:

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln C_0 - kt$
2	$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = kt + \frac{1}{C_0^2}$

Если построить графики этих зависимостей на основании опытных данных, то лишь одна из них будет являться прямой линией. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным в координатах ***ln*C = f(t)**, то частный порядок реакции по данному веществу равен единице.

Метод подбора кинетического уравнения заключается в подстановке экспериментальных данных изучения зависимости концентрации вещества от времени в кинетические уравнения различных порядков. Подставляя в приведённые в таблице уравнения значения концентрации реагента в разные моменты времени, вычисляют значения константы скорости. Частный

порядок реакции по данному веществу равен порядку того кинетического уравнения, для которого величина константы скорости остаётся постоянной во времени.

Порядок реакции	Выражение для константы скорости
1	$k=\frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}$
2	$k=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}\right)=\frac{1}{t}\frac{C_0-C}{C_0C}$
3	$k=\frac{1}{t}\frac{C_0^2-C^2}{2C_0^2\cdot C^2}$

Метод определения времени полупревращения заключается в определении $t_{1/2}$ для нескольких начальных концентраций. Как видно из приведённых в таблице уравнений, для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от C_o, для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_o, и для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

Порядок реакции	Выражение для константы скорости периода полупревращения
1	$t_{\frac{1}{2}}=\frac{\ln 2}{k}$
2	$t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{k}\cdot\frac{1}{C_0}$
3	$t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{k}\cdot\frac{3}{2C_0^2}$

По характеру зависимости $t_{1/2}$ от C_o нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу. Данный метод, в отличие от описанных выше, применим и для определения дробных порядков.

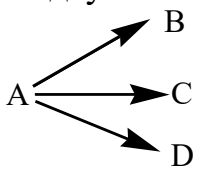
Сложные реакции

Сложные реакции имеют нецелый или изменяющийся во времени порядок реакции, потому, что они протекают по механизму, включающему более одной стадии. Сложные реакции характеризуются одновременным протеканием в системе нескольких реакций, взаимно связанных между собой. Они состоят из различных комбинаций простых стадий, протекающих с разной скоростью. Скорость всего процесса обычно является сложной

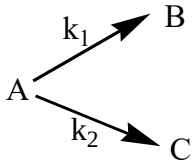
функцией скоростей отдельных стадий. Анализ кинетики сложных реакций проводят при допущении, что каждая отдельная стадия протекает независимо от других.

Сложные реакции бывают:

1. ***Параллельные реакции*** – реакции, это реакции, в которых вещества реагируют одновременно в двух и более направлениях:



В простейшем случае двух параллельных реакций первого порядка



кинетические уравнения имеют вид:

$$\left.\begin{aligned} \dot{x} &= -kx \quad (a) \\ \dot{y} &= k_1 x \quad (б) \\ \dot{z} &= k_2 x \quad (в) \end{aligned}\right\} (I)$$

где ***x, y, z,*** - концентрации веществ *A, B, C* в момент времени *t*, а их производные по времени – $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$.

$x+y+z=x_0$, где x_0 – начальная концентрация вещества *A*. Тогда $\dot{x}+\dot{y}+\dot{z}=0$ и учитывая (I), имеем $k_1 + k_2 = k$; подставив это условие в уравнение (а) системы (I), получим

$$k = k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_0}{x}. \qquad (22)$$

Можно получить такое же уравнение, как для простой реакции первого порядка. Для определения k_1 и k_2 используют соотношение

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\dot{y}}{\dot{z}},$$

полученное при делении уравнения (б) на (в); в правой части – соотношение скоростей реакции в один и тот же момент времени; эти величины можно найти из соответствующих кинетических кривых.

2. ***Сопряженные реакции*** – это частный случай таких параллельных реакций

$$A + B \rightarrow M, \qquad (I)$$
$$A + C \rightarrow N, \qquad (II)$$

в которых только одно вещество является общим для одновременно идущих реакций.

Для сопряженных реакций имеется характерная особенность - одна из реакций (например, I) идет лишь тогда, когда одновременно с ней протекает другая реакция (II), то есть вторая реакция вызывает (индуцирует) протекание первой.

Особенность механизма заключается в том, что промежуточные вещества второй реакции вступают во взаимодействие с веществом В и фактически являются исходными для первой реакции.

3. ***Обратимые реакции*** – это реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества. Такие реакции идут до достижения равновесия. Простейший

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

случай обратимой реакции первого порядка:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_1(a-c) - k_2(b+c). \qquad (23)$$

где a и b – начальные концентрации (при t = 0) веществ А и В, соответственно, c - убыль вещества А к моменту t > 0.

Тогда в состоянии равновесия (скорость прямой реакции равна скорости обратной) имеем:

$$k_1(a-c_p) = k_2(b+c_p),$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{b+c_p}{a-c_p}, \qquad (24)$$

где К – константа равновесия.

Уравнение (23) можно преобразовать к виду

$$\frac{dC_A}{dt} = \left(\frac{k_1 a + k_2 b}{k_1 + k_2}\right) - (k_1 + k_2)c, \qquad (25)$$

где $L = \frac{k_1 a + k_2 b}{k_1 + k_2} = \frac{K a + b}{K + 1}$.

Разделив переменные и интегрируя (25) от 0 до t и от 0 до C, получим:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L - c}. \qquad (26)$$

Решая совместно (24) и (26), можно определить k_1 и k_2.

4. ***Последовательные реакции*** – это реакции, которые протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C.$$

Для данной реакции $\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$, откуда

$$C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}. \qquad (27)$$

Вещество В – промежуточное вещество, $\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$, откуда $k_1 C_A = k_2 C_B$ и с учетом (27):

$$C_B = \frac{k_1}{k_2} C_A^0 e^{-k_1 t}.$$

Концентрация продукта реакции

$$\frac{dC_{\text{[illegible]}}}{dt}=k_{\text{[illegible]}}\cdot C_{\text{[illegible]}}\cdot k_{\text{[illegible]}}\cdot C_{\text{[illegible]}}.$$

Зависимость скорости реакции от температуры для реакций с термическим характером активации

Из величин, входящих в выражение для скорости химической реакции, от температуры зависит только константа скорости. Концентрации не зависят от нее, а порядок реакции при не слишком большом изменении температуры обычно не меняется.

Экспериментальные исследования показывают, что с увеличением температуры скорость химической реакции быстро растет. В большинстве случаев **при повышении температуры на 10° скорость гомогенной реакции увеличивается в 2 – 4 раза.** Это эмпирическое **правило Вант-Гоффа**, которое справедливо для гомогенных реакций при не очень больших изменениях температур. В математической форме эту зависимость выражают через γ - температурный коэффициент:

$$\gamma=\frac{k_{T+10}}{k_T}\approx 2\div 4. \qquad (28)$$

Более точно зависимость константы скорости от температуры описывается эмпирическим уравнением Аррениуса:

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2},$$

или в интегральной форме:

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

$$\ln k=-\frac{E_a}{RT}+\ln k_0 \qquad (29)$$

$$k=k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \qquad (30)$$

Согласно уравнению (29), *ln k* = f (1/T), то есть натуральный логарифм константы скорости обратно пропорционален температуре. Постоянные E_a (энергия активации) и k_0 (предэкспонента) можно найти по экспериментальным значениям константы скорости при различных температурах.

В уравнении (30) k_0 имеет ту же размерность, что и k; энергия активации E_a – очень важный параметр, введенный Аррениусом.

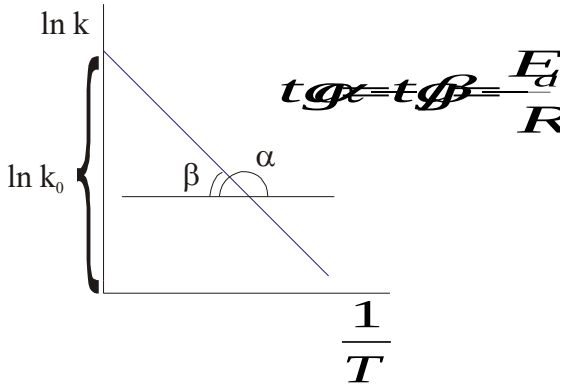


Рисунок 5. Зависимость $\ln k = f(1/T)$.

Для того чтобы молекулы прореагировали, им необходимо столкнуться. Но не каждое соударение приводит к взаимодействию (иначе, реакции происходили бы мгновенно). Следовательно, не все соударения эффективны. Реагируют только молекулы, обладающие достаточной энергией. Для каждой реакции характерна определенная величина E_a – ***энергия активации***. Энергия активации показывает тот необходимый избыток энергии (по сравнению со средним уровнем), которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была возможной. Энергия активации, как правило, рассчитывается на один моль реагирующего вещества.

Каких-либо особых форм внутренне энергии, характерных для активных молекул, нет. Активная молекула может обладать повышенной кинетической энергией поступательного или вращательного движения, повышенной энергией колебания атомов или группы атомов, повышенной энергией электронов.

Источники получения избыточной энергии могут быть различными:

1. термическая активация в результате подвода теплоты извне или использования теплоты, выделяющейся при экзотермической реакции;
2. действие различного рода излучений (свет, проникающая радиация, ультразвук);
3. действие быстрых частиц, возникающих при ядерном распаде или в электрическом разряде.

Уравнение Аррениуса часто выполняется и для сложных реакций, но для них E_a не имеет простого физического смысла и является некоторой функцией энергий активации отдельных стадий. Поэтому для сложных реакций E_a называют ***эффективной или эмпирической энергией активации***.

Основываясь на молекулярно-кинетической теории газов, Аррениус разработал теорию активных соударений. Согласно этой теории реакция осуществляется при столкновении между молекулами реагирующих веществ. Во время столкновений происходит разрыв старых и образование новых связей.

Основное уравнение, полученное в теории активных соударений, имеет вид:

$$k = const\, t^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (31)$$

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2}R}{R^2 T}. \qquad (32)$$

Количественно расхождение между E_a и величиной $E + \frac{1}{2}RT$ невелики (во всяком случае, при больших энергиях активации и не слишком высоких температурах). Но обычно, особенно для реакций с участием достаточно сложных молекул, опытная константа скорости меньше, чем рассчитанная. Различия получаются из-за несовпадения величин экспоненциального

множителя. Это означает, что не все активные соударения приводят к реакции.

Для того чтобы привести теорию в соответствие с экспериментом, в правую часть (31) вводят так называемый стерический множитель P.

Величина P варьируется для различных реакций от 1 до 10^{-8}. Вероятной причиной таких отклонений является необходимость определенного расположения молекул друг относительно друга при соударениях. Также, избыточная энергия может не успеть перераспределиться между связями так, чтобы произошла реакция, и молекулы разойдутся, не прореагировав. Таким образом, стерический множитель $P = k_{эксп} / k_{расч}$ характеризует вероятность протекания реакции при активных соударениях.

Теория активных соударений не дает возможность вычислить величину P. Более того, в рамках этой теории нет объяснения тому факту, что для некоторых реакций P >> 1(так называемые быстрые реакции).

Эйрингом, Поляни и Эвансом была предложена ***теория активированного комплекса*** (теория переходного состояния). Это дальнейший большой шаг в области теории химической кинетики. Эта теория принципиально дает возможность рассчитать не только стерический фактор, но и энергию активации, исходя из свойств веществ, участвующих в реакции. Основное положение теории заключается в том, что всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние (активированный комплекс), когда в реагирующей системе исчезают отдельные связи в исходных молекулах и возникают новые связи, характерные для продуктов реакции.

Несмотря на имеющиеся сложности, теория активированного комплекса дает принципиальную возможность теоретического расчета констант скоростей. Поэтому ее называют еще ***теорией абсолютных скоростей*** химических реакций. Эта теория обосновала существование быстрых реакций. Но расчеты, совпадающие с экспериментом, возможны только для небольшого числа реакций.

Список литературы

1. Основы физической химии. Учебное пособие в 2 частях. Ермин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. Изд-во Бином. 2012. – 480 с.
2. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. – 568 с.
3. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Academia, 2008. – 288 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко О.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.
5. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: Агар, 2006. – 320 С.

6. Физическая химия В 2 кн. Под. ред. К.С. Краснова. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 2003. – 319 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1974. – 198 с.