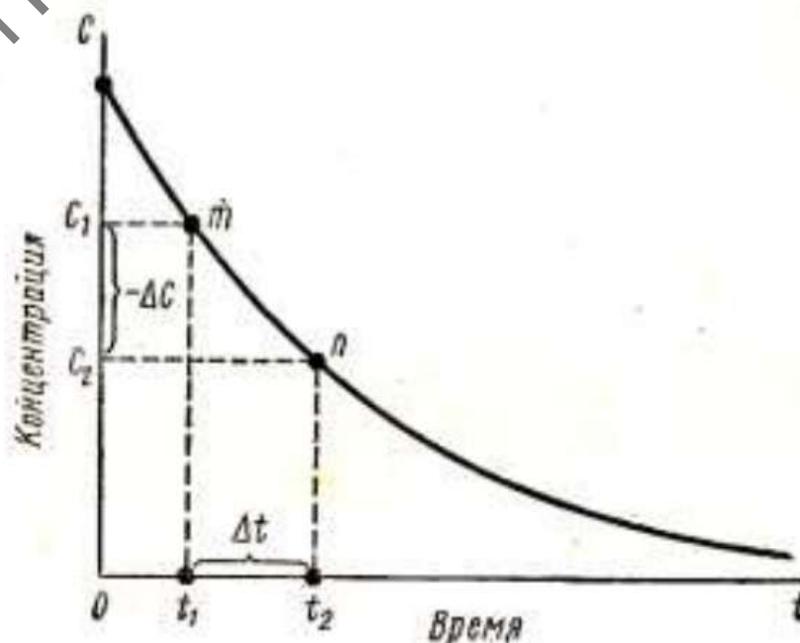


Кинетика химических реакций.  
Классификация химических  
реакций. Гомогенные и  
гетерогенные реакции.

доцент, к.т.н.  
Мельникова Г.Б.

- Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических реакций.
- Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

Зависимость концентрации исходного вещества от времени:



# Средняя скорость реакции

- Скорость реакции может быть установлена лишь для
- определенного промежутка времени. Концентрация исходного вещества в некоторый момент времени  $t_1$  равна  $c_1$ , в момент  $t_2$  –  $c_2$ ., то за промежуток времени  $\Delta t = t_2 - t_1$

изменение концентрации составит

$$\Delta C = C_2 - C_1$$

Средняя скорость реакции будет равна :

$$V_{\text{cp}} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

# Истинная скорость реакции

Поскольку средняя скорость реакции изменяется в интервале  $\Delta t$ , то в химической кинетике рассматривают только истинную скорость реакции, т.е. скорость в данный момент времени, которая определяется как первая производная от концентрации по времени.

$$v_{\text{ист.}} = \frac{dc}{dt}$$

- **Скорость химической реакции зависит от:**
    - природа и концентрация реагирующих веществ;
    - температура;
    - давление (для реакций с участием газов );
    - присутствие катализаторов;
    - среда (для реакций в растворах);
    - интенсивность света (в фотохимических реакциях).
  - **Скорость гомогенной реакции определяется** количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции в единице объема системы.
- Скорость гетерогенной реакции определяется** количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на поверхности фазы,

## Кинетическим уравнением

называется уравнение, связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ.

Константа скорости – это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л

**Зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации.**

По виду кинетического уравнения определяется порядок реакции, который равен сумме степеней концентраций в кинетическом уравнении.

# Закон действующих масс

Основным законом химической кинетики является открытый норвежскими учеными математиком Гульдбергом и химиком Вааге (1867 г.) закон действующих масс, согласно которому **скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.**

К.Гульдберг и П.Вааге называли «действующей массой» - массу вещества в единице объема, отсюда название закона. Современный термин концентрация ввел Вант – Гофф. Для двумолекулярной реакции, протекающей в гомогенной среде, вида



скорости прямой и обратной реакций выразятся следующими кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned} \vec{V} &= k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n \\ \vec{V} &= k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q, \end{aligned}$$

где:  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  и  $C_D$  – концентрации реагентов А, В и продуктов С и D – моль/л

$m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  – стехиометрические коэффициенты

$k$  – коэффициент пропорциональности, который называется **константой скорости.**

# Молекулярность и порядок реакции

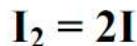
*Молекулярность реакции* – это минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе. По молекулярности элементарные химические реакции делятся на молекулярные ( $A \rightarrow$ ) и бимолекулярные ( $A + B \rightarrow$ ); тримолекулярные реакции встречаются чрезвычайно редко.

Если реакция протекает последовательно через несколько гомогенных или гетерогенных элементарных стадий, то суммарная *скорость всего процесса определяется самой медленной его частью*, а молекулярность заменяется *порядком реакции* – формальным показателем степени при концентрации реагирующих веществ. Поэтому весь процесс в целом лучше характеризует **порядок реакции**.

Кинетическое уравнение реакции только для элементарных стадий совпадает с выражением ЗДМ. В этих случаях молекулярность и порядок реакции *совпадают*, хотя и не всегда. Так, при избытке одного из компонентов элементарной реакции  $A + B$  ( $A \gg B$ ) скорость реакции будет практически зависеть от изменения концентрации вещества  $B$  ( $A = \text{const}$ ), поэтому порядок бимолекулярной реакции понижается до первого.

# Молекулярность и порядок реакций

- В элементарном акте реакции могут принимать участие одна, две или три молекулы. Различают :  
мономолекулярные (одномолекулярные),  
бимолекулярные ( двумолекулярные )  
тримолекулярные реакции.
- **Молекулярностью реакции** называется число молекул, одновременно вступающих во взаимодействие. Примером мономолекулярной реакции могут быть реакции разложения и внутримолекулярных перегруппировок.
- мономолекулярная реакция – в элементарном акте участвует одна молекула: например, диссоциация молекулярного иода на атомы

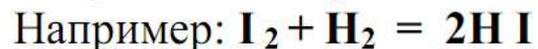


кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k \cdot C$$

$$V = k \cdot C_{I_2}$$

2) **бимолекулярные реакции** – в элементарном акте участвуют 2 молекулы одного или различного вида.

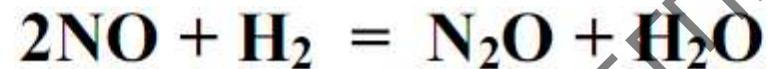


Кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k \cdot C_1 \cdot C_2$$

$$V = k \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

- Тримолекулярные реакции – в элементарном акте участвуют 3 молекулы одного или различных видов; такие реакции редки, так как вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала.



Кинетическое уравнение имеет вид:

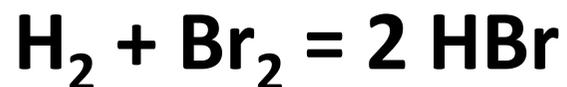
$$V = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$$

Или для конкретного примера:

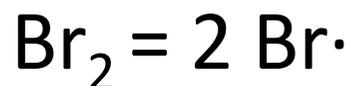
$$V = k \cdot C_1^2 \cdot C_2 \qquad V = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{H}_2}$$

Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, формальное представление о порядке не связано с истинной молекулярностью реакции. Поэтому встречаются реакции дробного, нулевого и даже отрицательного порядка по одному из компонентов. Порядок реакции определяется только из экспериментальных данных. Например, каталитическое разложение аммиака на поверхности вольфрама описывается уравнением  $V = k$ , скорость не зависит от концентрации реагентов, т.е. реакция нулевого порядка.

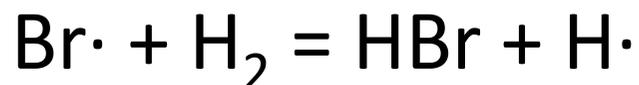
# Молекулярность и порядок реакции



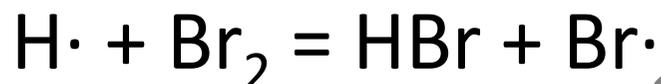
Механизм:



$$v = kC_{\text{Br}_2}$$



$$v = kC_{\text{Br}\cdot} \cdot C_{\text{H}_2}$$



$$v = kC_{\text{H}\cdot} \cdot C_{\text{Br}_2}$$

$$v = \frac{kC_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}}$$

реальное кинетическое  
уравнение реакции  
НЕ ВСЕГДА СТЕПЕННАЯ  
ЗАВИСИМОСТЬ!

# Молекулярность и порядок реакции

	Молекулярность	Порядок
Применимость понятия	Только для простых реакций	Для всех реакций
Возможные значения	1, 2, редко 3	Любые (в т.ч. дробные и отрицательные)
Что показывает	Кол-во частиц, участвующих в элементарном акте	Зависимость от концентрации в кинетическом уравнении
К каким частицам относится	Ко всем, участвующим в элементарном акте	Как правило, к лимитирующей стадии

# Примеры простых реакций



мономолекулярная



бимолекулярная

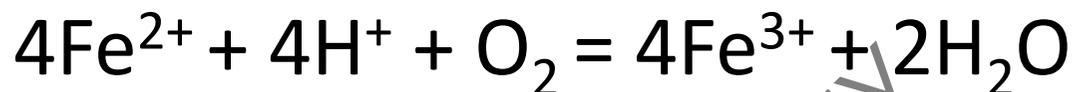


тримолекулярная

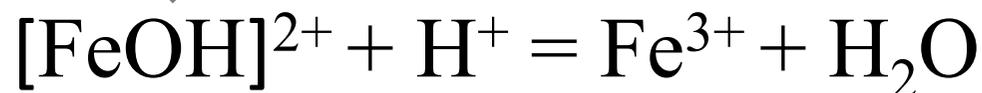
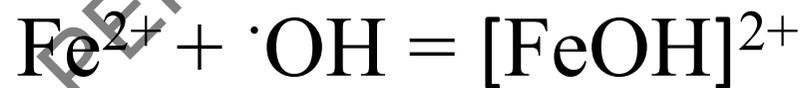
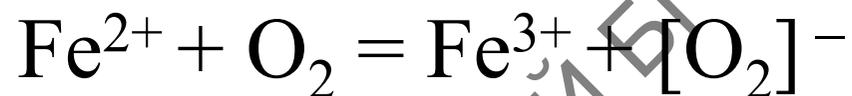
Кинетическое уравнение соответствует ЗДМ

# Механизм реакции

Последовательность стадий сложной реакции



Но 9 частиц одновременно столкнуться не могут! Поэтому:

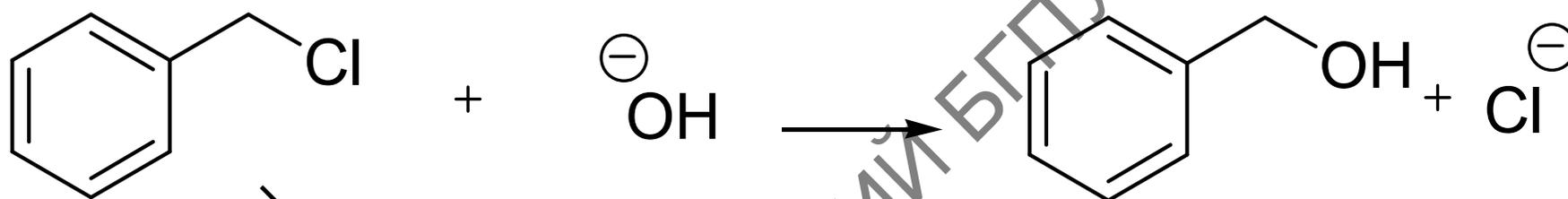


Столкновения не более двух частиц,  
одноименно заряженные – только на последней стадии!

# Механизм реакции

Не всегда одностадийны даже простые на вид реакции

Суммарное уравнение



$-Cl^-$

$OH^-$

Стадия 1

Стадия 2

Промежуточный продукт  
(интермедиат)

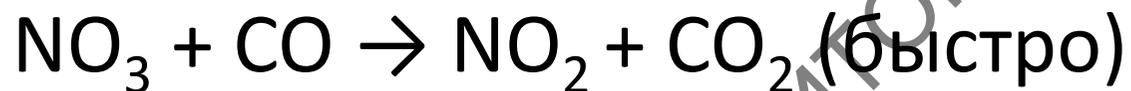
Механизм реакции

РЕГОВИТОРИЙ БГДУ

# Скорость определяющая (лимитирующая) стадия



Механизм:



Лимитиру-  
ющая  
стадия

$$v = kC(\text{NO}_2)^2$$

На однополосной дороге все едут со скоростью  
самой медленной машины!

# Сложные реакции.

Реальные химические процессы редко описываются простым механизмом и, как правило, представляют собой сложные реакции, в которых помимо молекул, могут участвовать и такие неустойчивые промежуточные образования как ионы, свободные радикалы, активные комплексы и т.п. Сложные реакции подразделяются на:

параллельные,  
последовательные,  
сопряженные.

Особо выделяются цепные реакции, которые рассматриваются как комбинация трех основных типов. Параллельными реакциями называется связанная система реакций, имеющих одни и те же исходные реагенты, но различные продукты реакции. Например, термическое разложение хлората калия может одновременно протекать в двух направлениях



Каждая реакция мономолекулярна (участвует 1 молекула  $\text{KClO}_3$ ).

Скорости параллельных реакций определяются выражениями:

$$V_1 = k_1 \cdot C_{\text{KClO}_3}$$

$$V_2 = k_2 \cdot C_{\text{KClO}_3}$$

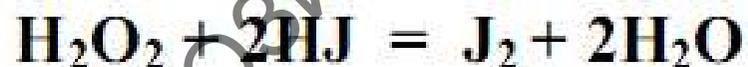
Суммарная скорость процесса, которая также представляет собой мономолекулярное взаимодействие, равна:

$$V = V_1 + V_2 = (k_1 + k_2) C_{\text{KClO}_3}$$

- т.е. скорость системы параллельных реакций равна сумме скоростей отдельных стадий.
- Последовательными реакциями называется связанная система реакций, в которых продукты предыдущих стадий расходуются в последующих. Наиболее простой вариант в общем виде можно представить



Обычно различные стадии серии последовательных реакций протекают с различными скоростями, поэтому общая скорость этого сложного взаимодействия определяется стадией, протекающей с наименьшей скоростью. **Эта стадия реакции называется лимитирующей.** Сложное химическое взаимодействие возможно и тогда, когда протекание одной реакции индуцирует протекание другой реакции в той же системе. Это явление **называется химической индукцией.** Сопряженными реакциями называют реакции, которые происходят только при условии одновременного протекания некоторой другой реакции, т.е. когда протекание одной реакции вызывает протекание другой реакции.



не произойдет. Однако, если ввести в раствор  $\text{FeSO}_4$ , то одновременно с окислением  $\text{Fe(II)}$  до  $\text{Fe(III)}$  будет происходить и окисление иодид иона до свободного иода



индуктор    актор    акцептор

# Цепные реакции

- Изучены Н.Семеновым и С.Хиншелвудом в 30-е годы XX века на примере окисления паров белого фосфора
- Особенности
  - одна активная частица вызывает целый каскад (цепочку) превращений
  - скорость реакций зависит от формы сосуда и наличия инертных примесей
  - при очень высоких концентрациях скорость падает
- Большинство реакций горения – цепные

• В этом сопряжении пероксид водорода играет роль актора, FeSO<sub>4</sub>-индуктора, H<sub>2</sub>, окисление которого оказалось в зависимости от взаимодействия актора с индуктором, выполняет роль акцептора. Многие реакции протекают по радикально-цепному механизму. Особенность цепных реакций заключается в образовании на промежуточных этапах свободных радикалов. Свободными радикалами называются электронейтральные частицы, содержащие неспаренные электроны, которые и обуславливают их высокую реакционную способность. Их можно представить как осколки молекул. ·OH от H<sub>2</sub>O; ·CH<sub>3</sub> от CH<sub>4</sub>; ·NH<sub>2</sub> от NH<sub>3</sub>; ·SH от H<sub>2</sub>S, а также свободные атомы ·H, ·Cl ·O.

В химических реакциях радикал приобретает недостающий электрон присоединяясь к молекулам или отрывая от них атом с одиночным электроном. В результате образуются новые свободные радикалы, которые могут реагировать с другими молекулами – это ведет к цепным реакциям.

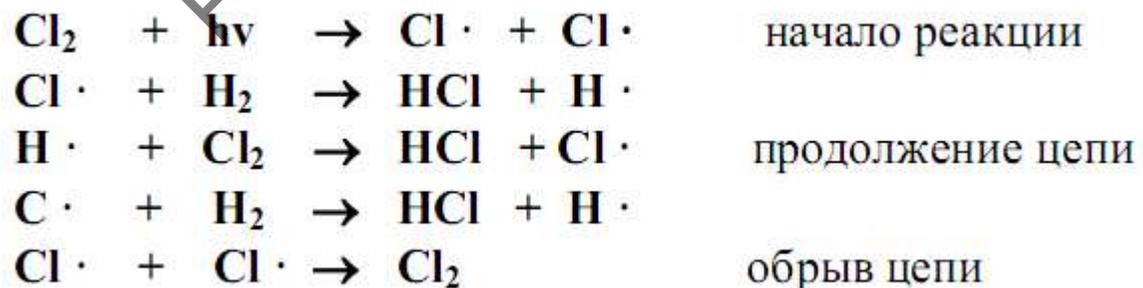
**Связанная система сложных реакций, протекающих последовательно, параллельно и сопряженно с участием свободных радикалов, называется цепной реакцией.**

Различают 2 типа цепных реакций: с неразветвленными и разветвленными цепями. Примером реакции с неразветвленными цепями служит фотохимический синтез хлористого водорода. Молекула Cl<sub>2</sub> за счет поглощения кванта света или за счет нагревания распадается на свободные радикалы - атомы хлора.



Затем реакция продолжается сама собой. Каждый из атомов – радикалов хлора реагирует с молекулой водорода, образуя хлороводород и атом – радикал водорода H. В свою очередь радикал водорода реагирует с молекулой Cl<sub>2</sub>, образуя хлороводород и атом - радикал Cl и т.д.

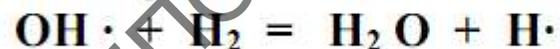
• Схематично можно изобразить:



Обрыв цепи наступает при соединении (рекомбинации) радикалов в результате спаривания электронов. Цепные реакции с разветвленными цепями отличаются от выше рассмотренных тем, что их единичная реакция одного свободного радикала приводит к образованию более чем одного нового свободного радикала. Один из них как бы продолжает цепь, а другие начинают новые. Пример (окисление водорода), образование воды из простых веществ. Начинается реакция с взаимодействия водорода и кислорода при нагревании, электролизе, коротковолновом излучении



Далее цепь разветвляется:

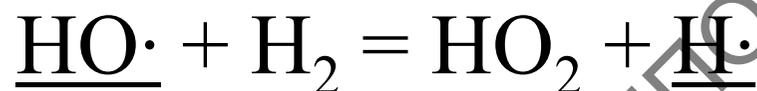
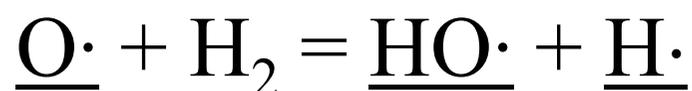
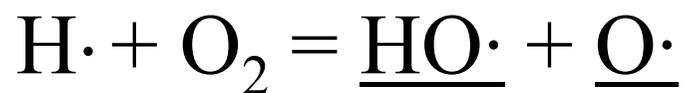


Всякий раз, когда происходят 2 последних элементарных акта, вместо одного радикала « H· » или « O· », рождаются 2 свободных радикала « OH· » или « O· », или « OH· » или « H· ». Таким образом увеличивается прогрессивно число активных частиц и сильно возрастает скорость реакции.

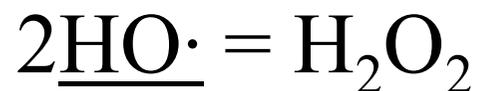
# Разветвленная радикальная цепная реакция



**Инициирование**



**Рост (развитие)  
цепи**



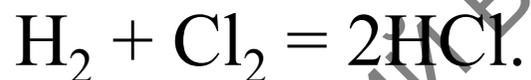
**Обрыв цепи  
(пример)**

# Неразветвленная радикальная цепная реакция

В начале 20 в. Альберт Эйнштейн сформулировал закон, согласно которому каждый поглощенный квант света (фотон) вызывает изменения лишь в одной молекуле. Экспериментально несложно измерить число прореагировавших (или образовавшихся) молекул и число поглощенных в реакции квантов света. *Отношение этих величин называется квантовым выходом реакции.* Так, если на каждый поглощенный реагентами квант света образуется одна молекула продукта, то квантовый выход такой реакции равен единице. Однако экспериментально измеренные квантовые выходы многих реакций не соответствовали закону квантовой эквивалентности.

## Неразветвленная радикальная цепная реакция

- В 1913 один из основоположников химической кинетики немецкий химик Макс Боденштейн измерил квантовый выход фотохимической реакции водорода с хлором



- Число молекул HCl, образовавшихся при поглощении смесью одного кванта света, в некоторых условиях достигал миллиона! Боденштейн объяснил этот поразительный результат единственным разумным методом: каждый поглощенный квант света «запускает» длинную цепочку превращений, в которой реагируют сотни тысяч молекул исходных веществ (H<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>), превращаясь в молекулы продукта реакции (HCl). Это похоже на то, как выстроенные в ряд костяшки домино быстро, как по команде, падают одна за другой, если удачно толкнуть первую из них.

# Неразветвленная радикальная цепная реакция

- Боденштейном были сформулированы и основные принципы протекания нового типа химических превращений – цепных реакций. Эти реакции обязательно имеют три стадии: **1)** *зарождение цепи, когда происходит образование активных частиц;* **2)** *продолжение (развитие) цепи;* **3)** *обрыв цепи.* Зарождение цепей в *тепловой реакции* происходит в результате диссоциации молекул при нагревании. В *фотохимической реакции* зарождение цепей происходит *при поглощении кванта света*. На стадии продолжения цепи образуются молекулы продуктов реакции и одновременно появляется новая активная частица, способная продолжать цепь. На стадии обрыва происходит исчезновение (деактивация) активной частицы.
- При сильном нагреве или при интенсивном освещении ультрафиолетовым светом цепная реакция водорода с хлором идет со взрывом. Но если температура не очень высокая или интенсивность света невелика, реакция идет спокойно.

## Неразветвленная радикальная цепная реакция

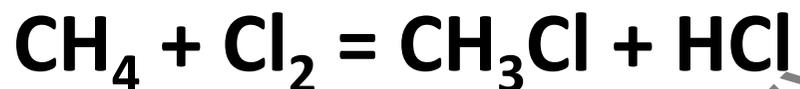
- Правильный механизм реакции дал в 1918 немецкий физикохимик лауреат Нобелевской премии Вальтер Нернст. Он предположил, что активными частицами являются атомы водорода и хлора; при этом схема цепной реакции выглядела так. Зарождение цепи происходит при термической диссоциации молекул хлора при высокой температуре или же при поглощении ими квантов света при комнатной температуре:  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$ .

- Далее следуют два типа быстро повторяющихся одна за другой стадии продолжения цепи:

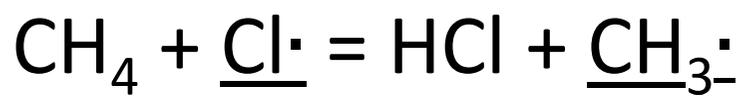


- Обрыв цепей происходит, когда активные атомы водорода или хлора реагируют с молекулами примеси, или «прилипают» к стенке сосуда, или реагируют (рекомбинируют) друг с другом, превращаясь в неактивные молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ .

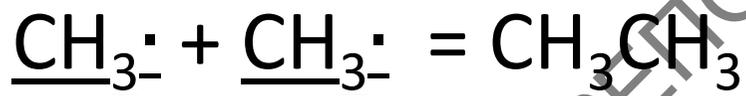
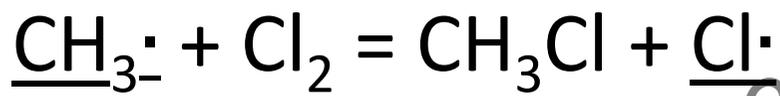
# Неразветвленная радикальная цепная реакция



**Инициирование**



**Рост (развитие)  
цепи**



**Обрыв цепи**



# Окончательный вывод

- Скорость химической реакции в основном определяется **устойчивостью интермедиа на лимитирующей стадии**

# Влияние температуры на скорость реакции

При повышении температуры увеличивается скорость движения молекул, возрастает число столкновений между ними и, соответственно этому доля активных молекул. Все это, естественно, обуславливает увеличение скорости химических реакций с повышением температуры.



при  $t = 20^\circ\text{C}$ , ее практически осуществить невозможно, чтобы она прошла на 15% потребуется 54 миллиарда лет.

При  $t = 500^\circ\text{C}$  - необходимо всего 50 минут.

При  $t = 700^\circ\text{C}$  - реакция происходит мгновенно.

## Правило Вант - Гоффа

при повышении температуры на каждые 10град. скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

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

если температура повышается от  $t_1$  до  $t_2$ , то скорость реакции при температуре  $t_2$  ( $V_{t_2}$ ) выразится через скорость при температуре  $t_1$  ( $V_{t_1}$ ), где  $\gamma$  – **температурный коэффициент скорости реакции** (изменяется обычно от 2 до 4) – это число, показывающее во сколько именно раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  ( это отношение константы скорости при температуре  $t + 10$  к константе при температуре  $t$ ).

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

# Применение правила Вант-Гоффа

Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20°C до 100°C, если  $\gamma = 2$ ?

$$V_{100^{\circ}C} = V_{20^{\circ}C} \cdot 2^{\frac{100-20}{10}} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \frac{V_{100^{\circ}C}}{V_{20^{\circ}C}} = 2^{\frac{100-20}{10}} = 2^8 = 256$$

T = 20°C: время реакции 3 часа

T = 100°C: время реакции 42 секунды

# Ограничения правила Вант-Гоффа

- Является весьма **грубым приближением**, для точной оценки не годится;
- Абсолютно неприменимо для **больших** температурных интервалов (более 100°C);
- *Если* в данном интервале температур *меняется* **механизм** *реакции*, изменится и температурная зависимость!

# Скорость и температура: парадокс

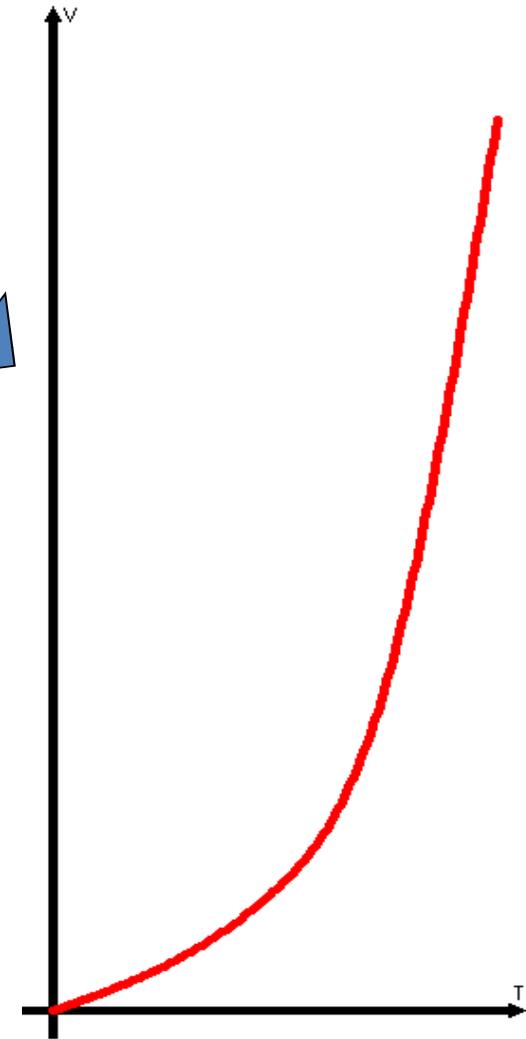
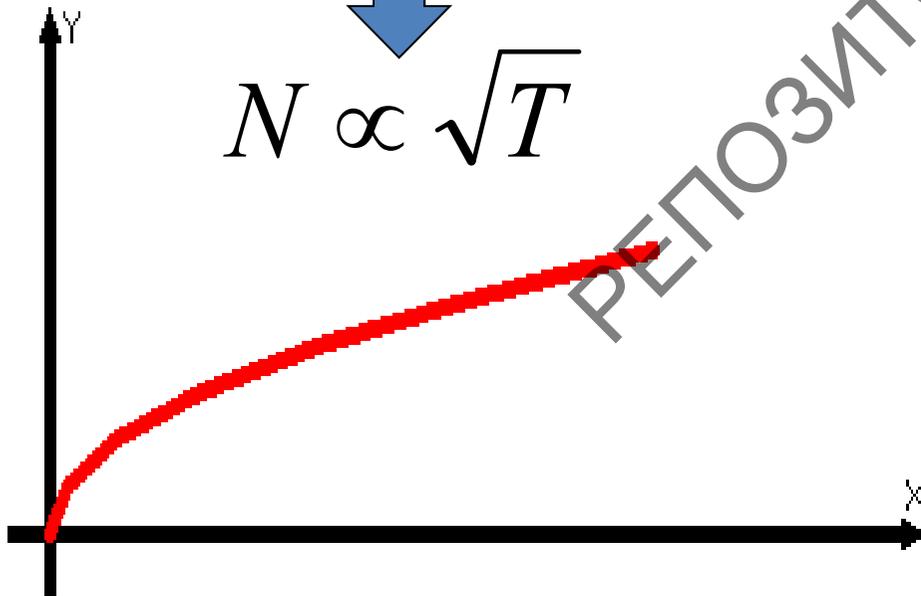
Скорость должна быть пропорциональна  
числу столкновений частиц  $N$

НО!

Должно быть:

$$N \propto \sqrt{T}$$

Реально:



Для большинства биохимических реакций температурный коэффициент Вант-Гоффа варьирует от 1,5 до 3,0. Поэтому, если в результате какого-либо заболевания температура человеческого тела поднялась, например, с 36,5 до 39,5С, это значит увеличение скорости происходящих биохимических процессов в 1,13 – 1,39 раз, т.е. на 13-39%. Увеличение скорости реакции с повышением температуры можно было бы объяснить учащением столкновений молекул вследствие увеличения скорости их движения с повышением температуры. Однако увеличение скорости реакции с повышением температуры значительно больше, чем увеличение скорости движения молекул.