

## 2. Химическая кинетика. Скорости химических реакций.

### 1. Основные положения химической кинетики

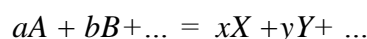
Скоростью химической реакции называется изменение количества вещества за единицу времени.

$$w = \frac{dn}{dt}. \quad (2.1)$$

При условии постоянства объёма  $V = const$  и учитывая, что отношение количества вещества к объёму есть молярная концентрация  $C = \frac{n}{V}$  получим

$$w = \frac{dC}{dt} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}. \quad (2.2)$$

Для реакции, протекающей по схеме



скорости, определённые по приросту концентрации любого из продуктов или убыли исходных веществ будут, вообще говоря, различными. На основании уравнения реакции всегда можно привести один способ учёта скорости к другому используя стехиометрические коэффициенты

$$w = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{x} \frac{dC_X}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dC_Y}{dt}, \quad (2.3)$$

при этом коэффициенты исходных веществ берутся отрицательными. Т.о. существует только одна скорость реакции, которой соответствует вполне определённая скорость выделения тепла, что существенно для большинства вопросов теории горения.

Скорость химической реакции зависит от:

1. Природы реагирующих веществ
2. Концентрации участников реакции
3. Температуры, при которой идёт реакция.

Обычно стехиометрические уравнения отражают лишь материальный баланс процесса. В действительности исходные вещества вначале превращаются в неустойчивые высокоактивные частицы (интермедиаты) – радикалы, ионы, ион-радикалы и т.д..<sup>1</sup> Эти частицы вступают между собой во вторичные взаимодействия, которые, в конечном итоге

---

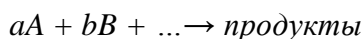
<sup>1</sup> Радикалы – частицы с неспаренным электроном (свободной валентностью), ионы – электрически заряженные частицы, ион-радикалы сочетают в себе оба признака.

приводят к образованию продуктов. Совокупность всех реакций, которые могут протекать в системе и в сумме реализуют стехиометрическое уравнение, называют *механизмом реакции*.

Элементарной реакцией называют реакцию, которая протекает без образования промежуточных продуктов. Как правило, в таких реакциях образуются активные частицы и протекают они путём образования или разрыва одной химической связи.

## 2. Зависимость скорости реакции от концентраций участников.

В химической кинетике постулативно вводится следующее утверждение (*закон действующих масс*): скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций участников в степенях их стехиометрических коэффициентов. Т. е для химической реакции



скорость будет равна

$$w = kC_A^a C_B^b \dots \quad (2.4)$$

Эта запись носит название кинетического уравнения. Коэффициент пропорциональности  $k$  –носит название константы скорости реакции и имеет смысл скорости реакции при единичных концентрациях её участников. Константа скорости зависит только от температуры и природы веществ, и не зависит от протекания в системе других реакций.

Степени  $a, b$  и т.д. носят название порядков реакции по веществам  $A, B$  и т.д. Для элементарных реакций порядки по своему физическому смыслу, могут быть лишь целыми положительными числами и суммарный порядок не может быть больше 3, так как вероятность одновременной встречи четырёх частиц исчезающе мала.

Размерность константы скорости зависит от способа выражения концентрации и суммарного порядка реакции. Если концентрации выражены в моль/л то константа скорости реакции первого порядка имеет размерность  $\frac{1}{\text{сек}}$ , второго  $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$ , третьего  $\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{сек}}$ .

Для газообразных веществ из уравнения состояния идеального газа имеем

$$p = \frac{n}{V} RT = CRT, \quad (2.5)$$

следовательно концентрация газа пропорциональна его давлению

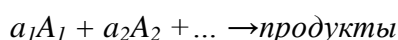
$$C = \frac{p}{RT} \quad (2.6)$$

Подставляя (2.6) в (2.4) получим

$$w = k \left( \frac{p_A}{RT} \right)^a \left( \frac{p_B}{RT} \right)^b \dots = k \left( \frac{1}{RT^{a+b+\dots}} \right) p_A^a p_B^b \dots = k' p_A^a p_B^b \dots, \quad (2.7)$$

где  $k' = k \left( \frac{1}{RT^{a+b+\dots}} \right)$ . Т.е. для газов концентрации могут быть заменены их парциальными давлениями.

Для сложных многостадийных реакций закон действующих масс строго применим лишь к отдельным стадиям. Тем не менее, для сложных реакции используют степенную зависимость скорости реакции от концентраций участников. Для реакции вида



кинетическое уравнение записывают следующим образом

$$w = k_{\text{эфф}} C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots, \quad (2.8)$$

где  $k_{\text{эфф}}$  – эффективная (экспериментальная, кажущаяся) константа скорости, а порядки сложной реакции по веществам  $n_1, n_2$  – могут принимать любые действительные значения.

В этом случае порядки реакции являются подгоночными параметрами.

### 3. Кинетика простых реакций

Реакции первого порядка:

Для реакций первого порядка  $A \rightarrow R$  кинетическое уравнение имеет максимально простой вид

$$w = - \frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (2.9)$$

Если в начальный момент времени  $t=0$   $C_A = C_{0,A}$  то после интегрирования найдём зависимость концентрации исходного вещества от времени.

$$C_A = C_{0,A} e^{-kt}. \quad (2.10)$$

Подставляя этот результат в (2.9) найдём скорость реакции как явную функцию времени.

$$w = k C_{0,A} e^{-kt} \quad (2.11)$$

Из последнего уравнения видно, что скорость реакции максимальна в начальный момент времени  $t=0$ .

Из условия материального баланса  $C_A + C_R = C_{0,A}$  найдём зависимость концентрации продукта  $R$  от времени.

$$C_R = C_{0,A} (1 - e^{-kt}) \quad (2.12)$$

Из (2.12) при условии  $C_A = \frac{1}{2} C_{0,A}$  найдём время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (2.13)$$

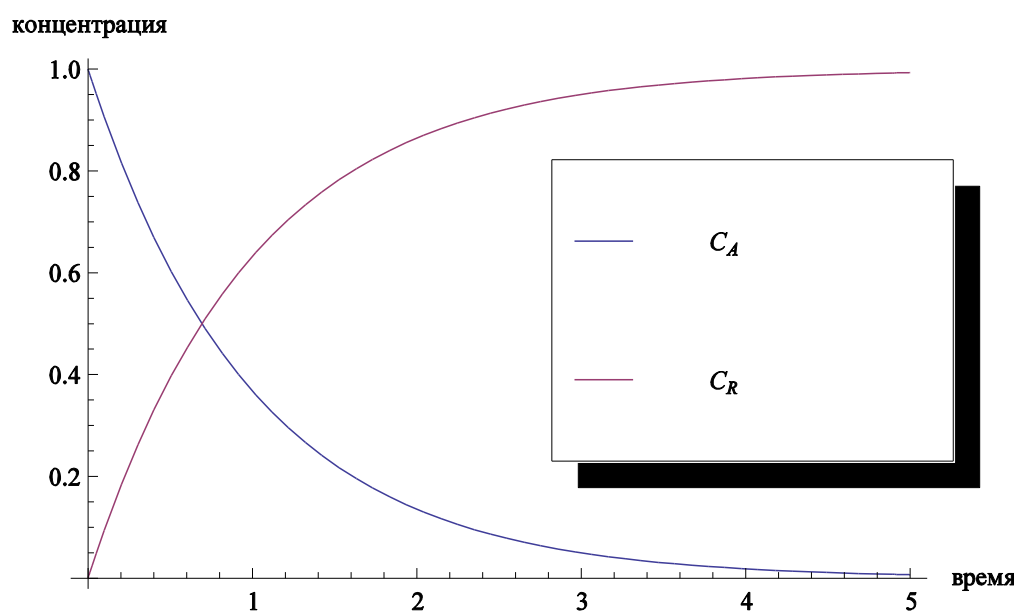


Рис. 2-1 Кинетические кривые для продукта  $R$  и реагента  $A$  в реакции первого порядка

Из рис. 2-1. видно, что кинетические кривые для продукта и реагента зеркально симметричны, и пересекаются в точке, соответствующей периоду полупревращения.

Реакции второго порядка возможны двух типов – односубстратные и двухсубстратные в которых участвуют одно или два вещества соответственно.

Для односубстратной реакции второго порядка  $2A \rightarrow R$  кинетическое уравнение принимает вид

$$w = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^2. \quad (2.14)$$

После интегрирования при тех же начальных условиях что и ранее получим

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{1 + C_{0,A} k t}, \quad (2.15)$$

где  $k = 2k'$ .

Скорость реакции как функция времени передаётся уравнением

$$w = k \left( \frac{C_{0,A}}{1 + C_{0,A} k t} \right)^2 \quad (2.16)$$

и также максимальна в начальный момент времени.

Для продукта реакции из условия материального баланса  $C_A + 2C_R = C_{0,A}$  имеем

$$C_R = \frac{C_{0,A}^2 kt}{2(1 + C_{0,A} kt)}. \quad (2.17)$$

Кинетические кривые реагента и продукта приведены на рис. 2-1.

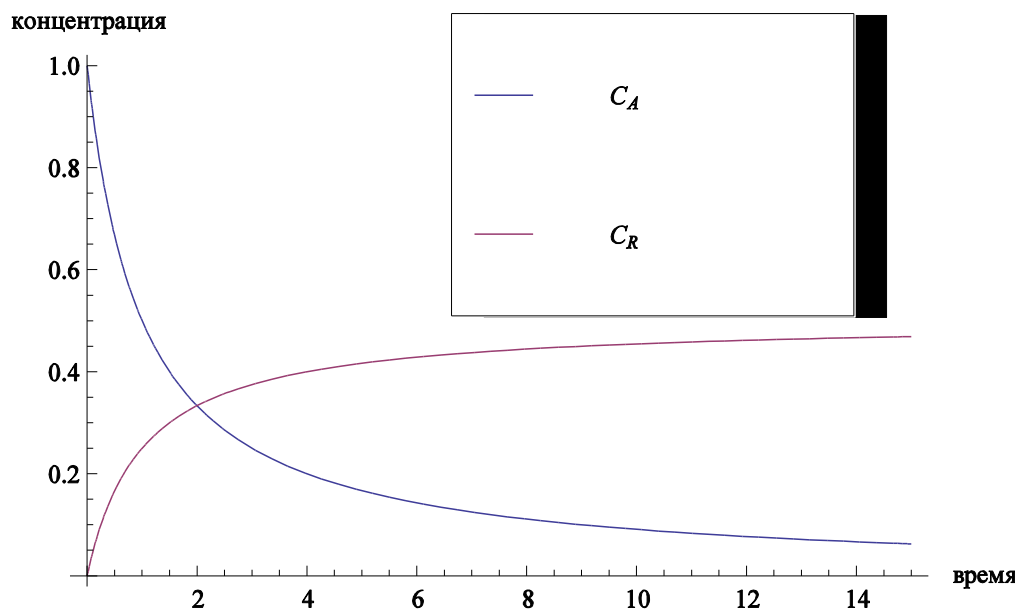


Рис. 2-2 Кинетические кривые для реагента  $A$  и продукта  $R$  в односубстратной реакции второго порядка

В отличие от реакций первого порядка, здесь период полупревращения зависит от начальной концентрации вещества.

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} k}. \quad (2.18)$$

В случае двухсубстратной реакции  $A + B \rightarrow R$  при неравенстве начальных концентраций  $C_{0,A} \neq C_{0,B}$  решение кинетического уравнения обычно приводят в форме

$$\frac{1}{C_{0,B} - C_{0,A}} \ln \frac{C_{0,A} C_B}{C_{0,B} C_A} = kt \quad (2.19)$$

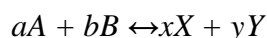
Если начальные концентрации реагентов сильно различаются  $C_{0,B} \gg C_{0,A}$  то текущая концентрация вещества  $B$  оказывается практически совпадающей с начальной  $C_B \approx C_{0,B}$ . Тогда реакция второго порядка *кинетически вырождается* в реакцию первого порядка и уравнение (2.19) переходит в

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = C_{0,B} kt = k't, \quad (2.20)$$

где значение эффективной константы скорости зависит от начальной концентрации вещества  $B$ .

#### 4. Зависимость скорости реакции от температуры

Любая химическая реакция в той или иной степени обратима. Степень её обратимости характеризуется константой равновесия, которая для реакции вида



имеет вид

$$K_p = \frac{C_X^x C_Y^y}{C_A^a C_B^b} \quad (2.21)$$

Обсуждая зависимость константы равновесия от температуры (уравнение изохоры реакции)

$$\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2.22)$$

и полагая, что константа равновесия представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакции

$$K_p = \frac{\bar{k}}{\bar{k}'} \quad (2.23)$$

Вант-Гофф представил обе части уравнения изохоры в виде

$$\frac{d \ln \bar{k}}{dT} - \frac{d \ln \bar{k}'}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}, \quad (2.24)$$

т.е. разности двух уравнений общего вида

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + k_0, \quad (2.25)$$

где  $k_0$  – постоянная.

Последнее уравнение после интегрирования даёт

$$(2.26)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.27)$$

Уравнение (2.27) получило название *уравнения Аррениуса*. С. Аррениус придал величине  $E_a$  – физическое истолкование. Он предположил, что реагировать между собой могут только молекулы в активном состоянии, чья энергия превышает величину  $E_a$ , названную энергией активации.

#### 5. Молекулярно-кинетическое обоснование закона Аррениуса.

Пусть реакция идёт путём парных столкновений молекул 1 и 2. Предположим, молекула 1 неподвижна, а молекула 2 движется параллельно прямой, проходящей через

центр молекулы 1. Столкновение произойдёт, если все молекулы 2 движутся внутри цилиндра с радиусом

$$r = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad (2.28)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  - диаметры молекул.

Согласно молекулярно-кинетической теории полное число столкновений для частиц с массами  $m_1, m_2$  составит

$$L_0 = n_1 n_2 r \left[ 8\pi k_b T \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} \quad (2.29)$$

где  $n_1 n_2$  - число молекул в  $1 \text{ м}^3$ ,  $k_b$  - постоянная Больцмана.

Число активных столкновений на основе закона распределения Максвелла-Больцмана составит

$$L_a = L_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.30)$$

Скорость рассматриваемой реакции по закону действующих масс составит

$$w = k C_1 C_2 \quad (2.31)$$

Концентрации могут быть выражены через число частиц в  $1 \text{ м}^3$

$$C = \frac{n}{N_A}, \quad (2.32)$$

где  $N_A$  - постоянная Авогадро.

Число активных столкновений равно числу реагирующих молекул

$$L_a = -\frac{dn_1}{dt} = -N_A \frac{dC_1}{dt} \quad (2.33)$$

При этом скорость реакции запишется в виде

$$w = -\frac{dC_1}{dt} \quad (2.34)$$

С учётом (2.30) и (2.33) получим

$$w = \frac{L_0}{N_A} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.35)$$

Константа скорости реакции с учётом (2.33) будет равна

$$k = \frac{N_A}{n_1 n_2} L_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.36)$$

Подставляя  $L_0$  - из (2.29) получаем уравнение для расчёта константы скорости реакции

$$k = B e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.37)$$

где

$$B = \frac{N_A}{n_1 n_2} L_0 = N_A r^2 \left[ 8\pi k_b \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right]^{1/2} T^{1/2}. \quad (2.38)$$

Таким образом, предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса слабо зависит от  $T$  (пропорционально  $\sqrt{T}$ ), что в большинстве случаев можно не учитывать, считая  $k_0$  постоянной величиной. Таким образом, в законе Аррениуса предэкспоненциальный множитель, в первом приближении, пропорционален общему числу столкновений, а экспоненциальная часть описывает долю столкновений активных, т.е. приводящих к химической реакции.