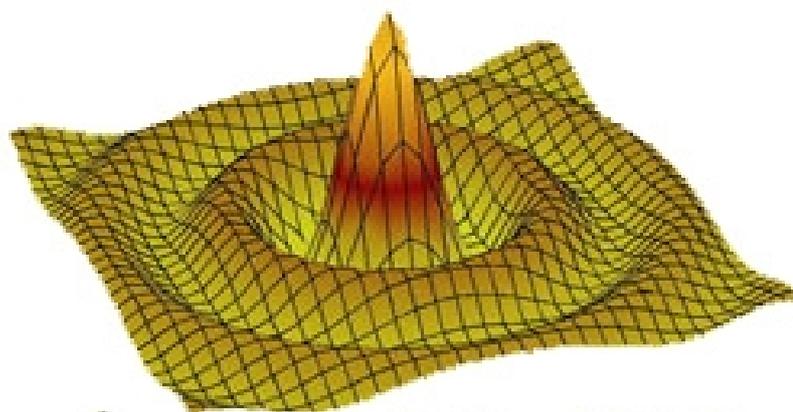


Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова

Кинетика химических реакций

Учебное пособие



$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

Иваново 2010

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова

Кинетика химических реакций

Учебное пособие

Иваново 2010

УДК 541.8

Поленов, Ю.В. Кинетика химических реакций: учеб. пособие / Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010.- 68 с. ISBN

В учебном пособии рассмотрены центральные вопросы кинетики гомогенных химических реакций. Пособие включает теоретическую часть, примеры решения основных типов задач по кинетике элементарных и сложных реакций, две многовариантные задачи, методики выполнения четырех лабораторных работ практикума по физической химии, контрольные вопросы.

Предназначено для проведения практических и лабораторных занятий по физической химии студентов Ивановского государственного химико-технологического университета направлений химия; материаловедение и технология новых материалов; метрология, стандартизация и сертификация; электроника и микроэлектроника; химическая технология и биотехнология; технология продуктов питания; защита окружающей среды дневной и заочной форм обучения.

Табл.9 Ил.6. Библиогр.: 8 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук Н.И.Гиричева (Ивановский государственный университет); доктор химических наук В.К.Абросимов (Институт химии растворов РАН, г.Иваново)

ISBN

© Поленов Ю.В., Егорова Е.В., 2010

© Ивановский государственный
химико- технологический
университет, 2010

Предисловие

Раздел химической кинетики является завершающим в преподаваемом студентам химико-технологических специальностей высших учебных заведений курсе физической химии. Это связано с тем, что для его освоения необходимы знания предшествующих разделов: химической термодинамики, строения молекул и химической связи, физико-химических свойств растворов. Химическая кинетика непосредственно связана с задачами, которые химик-технолог должен решать в производстве: расчетами времени протекания реакции и достижения максимального выхода продуктов, селективности процессов и т.д. Знание закономерностей протекания химических процессов во времени необходимо также для разработки новых технологий, расчетов оптимальных режимов работы реакторов. Кроме того, кинетика позволяет проникнуть в *механизм реакций*, т.е. выявить последовательность элементарных стадий сложной реакции.

Учебное пособие предназначено как для развития навыков практических расчетов, так и освоения экспериментальных методов изучения кинетики химических реакций. Теоретические сведения изложены в объеме, необходимом для решения задач и выполнения расчетов в лабораторном практикуме, а также для подготовки к теоретическим коллоквиумам. В пособии даны две многовариантные задачи (по 25 вариантов каждой), связанные с расчетом основных кинетических параметров для формального описания кинетики реакций, и примеры решения типовых задач. Большая подборка задач указанного типа необходима для методического обеспечения внеаудиторной работы студентов, которые изучают физическую химию по сокращенной программе.

Для лабораторного практикума предлагаются четыре «классические» лабораторные работы, которые, на наш взгляд, достаточно широко представляют многообразие физико-химических методов исследования кинетики (спектрофотометрия, потенциометрия, волюмометрия, химико-аналитический) и дают возможность понять особенности кинетического описания простых и сложных химических реакций.

Теоретическая часть

Основные понятия химической кинетики

Известно, что возможность или невозможность протекания химического превращения определяется изменением термодинамических потенциалов (ΔG , ΔA). Однако в ряде случаев термодинамически возможные процессы практически не совершаются из-за ничтожно малых скоростей. В связи с этим установление кинетических закономерностей является необходимым для определения возможности реального осуществления химической реакции.

Важнейшей кинетической характеристикой является *скорость химической реакции*, которая определяется как количество частиц (молекул, ионов, атомов) данного вида (N), реагирующих в единицу времени в единице реакционного пространства:

$$r = \frac{dN}{\varphi dt}, \quad (1)$$

где φ – реакционный объем или площадь поверхности, если реакция протекает на поверхности конденсированной фазы.

При изучении гомогенных реакций пользуются величиной удельной скорости, которую относят к единице объема:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \quad (2)$$

где dn_i – количество прореагировавшего i -го вещества, ν_i – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед i -м реагентом, V – объем системы.

При постоянном объеме для закрытой системы скорость химической реакции можно выразить следующим уравнением:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}, \quad (3)$$

где C_i – концентрация реагирующего i -го вещества.

Принято считать скорость реакции положительной величиной, поэтому если при ее расчете используют изменение количества исходного вещества, то в

уравнениях (2) и (3) необходимо поставить знак минус, если же измерения проводят для продуктов реакции - знак плюс.

Для расчета скорости реакции достаточно определить скорость реакции по одному из веществ, изменения концентраций остальных можно установить на основании стехиометрии реакции. Например, для односторонней реакции, протекающей в закрытой системе и записываемой в виде стехиометрического уравнения



справедливо следующее выражение:

$$r = -\frac{1}{v_1} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{v_2} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{v_3} \cdot \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{v_4} \cdot \frac{dC_D}{dt}. \quad (5)$$

Скорость химической реакции зависит от многих факторов, среди которых необходимо выделить изучаемую в *формальной кинетике* зависимость от концентраций реагирующих веществ. Основным законом, на котором основаны количественные закономерности протекания химических реакций во времени, является *кинетический закон действующих масс*:

скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

В основе закона лежит простой физический принцип: химическое взаимодействие возможно при столкновении реагирующих молекул, причем вероятность последнего пропорциональна произведению концентраций.

Для реакции (4) математическое выражение закона действующих масс имеет следующий вид:

$$r = kC_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (6)$$

где показатели степени при концентрациях реагентов n_A и n_B называют *частными порядками*. Для *элементарных реакций*, протекающих в одну стадию, частные порядки – целые числа, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении (4); в *сложных реакциях*, имеющих несколько стадий, порядок может быть дробным и даже отрицательным. Сумма показателей степеней $n = n_A + n_B$ называется *общим порядком реакции*. Последний для элементарных реак-

ций равен *молекулярности* - числу молекул, участвующих в одном элементарном акте химического превращения. Таким образом, простые моно-, би- и три-молекулярные реакции являются в то же время реакциями первого, второго и третьего порядков. Естественно, что для сложных реакций можно говорить лишь о молекулярности отдельных стадий, а не о молекулярности реакции в целом.

Молекулярность реакции – понятие теоретическое. Чтобы определить молекулярность, необходимо знать механизм процесса, его *лимитирующую стадию*, скорость которой определяет скорость процесса в целом. Порядок, в противоположность молекулярности, является экспериментальной величиной.

В формуле закона действующих масс (6) величина **k** называется *константой скорости* (удельной скоростью) химической реакции. Из уравнения (6) видно, что константа скорости численно равна скорости данной реакции при единичных концентрациях всех реагирующих компонентов.

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость реакции, кроме концентрации реагирующих веществ и времени.

Закон действующих масс выполняется при определенных условиях, которые для простой реакции заключаются в следующем:

1. Химическая реакция протекает достаточно медленно по сравнению с физическими процессами обмена энергией между реагирующими молекулами. Нарушение этого принципа отражается на кинетическом уравнении. Например, мономолекулярная реакция в газовой фазе протекает по закону бимолекулярной, когда процесс лимитируется передачей энергии в бимолекулярных столкновениях.

2. Изменение концентрации реагентов заметно не меняет свойства среды (вязкость, полярность и т.д.) и физическое состояние реагентов.

3. Химическая реакция осуществляется только за счет тепловой энергии. Если реакция протекает под влиянием электромагнитного или радиационного излучений, электрического тока и т.д., то скорость зависит от этих факторов, а закон действующих масс изменяется.

Кинетические закономерности простых односторонних реакций

Для простой мономолекулярной односторонней реакции вида:



протекающей в закрытой системе, уравнение скорости в соответствии с определением (3) и законом действующих масс (6) можно записать в виде дифференциального уравнения первого порядка:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A. \quad (8)$$

Введем следующие обозначения: C_0 - начальная концентрация вещества А, C - текущая концентрация вещества А к моменту времени t . Тогда уравнение (8) можно записать в следующей форме:

$$-\frac{dC}{dt} = kC. \quad (9)$$

Это уравнение решается путем разделения переменных, и после интегрирования с учетом начальных условий ($C=C_0$ при $t=0$) получаем выражение относительно k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность [время]⁻¹. Кроме того, должна соблюдаться линейная зависимость в координатах $\ln C - t$. Потенцирование уравнения (10) дает возможность рассчитать текущую концентрацию реагента А, если значение константы скорости известно:

$$C = C_0 e^{-kt}. \quad (11)$$

Одной из величин, характеризующих скорость реакции является *время (период) полураспада* ($t_{1/2}$), определяемое как время, за которое реагирует половина исходного вещества. Время полураспада для реакции первого порядка можно выразить, подставив $C=C_0/2$ в уравнение (10):

$$t_{1/2} = \ln 2/k. \quad (12)$$

Таким образом, для реакции *первого порядка* выполняются следующие закономерности: зависимость концентрации от времени экспоненциальная; зависимость логарифма концентрации от времени линейная; период полураспада не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

Достаточно легко решается задача нахождения константы скорости для односторонней реакции, в которой принимают участие несколько реагирующих веществ с равными начальными концентрациями:



Дифференциальное уравнение скорости для реакции (13) запишется следующим образом:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n. \quad (14)$$

В уравнении (14) порядок реакции **n** не равен единице.

Разделяя переменные и интегрируя уравнение в пределах от 0 до **t** и от **C₀** до **C**, получим:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} C^{n-1}}. \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что константа скорости реакции **n**-го порядка имеет размерность [время⁻¹ · концентрация¹⁻ⁿ]. В координатах **1/Cⁿ⁻¹ - t** в данном случае должна соблюдаться линейная зависимость. Время полураспада находим аналогично реакции первого порядка, при этом получаем следующее выражение:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}. \quad (16)$$

Уравнение (16) показывает, что во всех случаях при **n**≠1 время полураспада будет зависеть от начальной концентрации, причем эта зависимость определяется величиной **n**.

Для реакций *нулевого порядка* в соответствии с уравнениями (15) и (16) наблюдается линейная зависимость концентрации от времени, период полураспада пропорционален начальной концентрации исходного вещества. Согласно

уравнениям (15) и (16) при равенстве концентраций исходных веществ для реакции *второго порядка* наблюдается линейная зависимость обратной концентрации от времени, а период полураспада обратно пропорционален начальной концентрации. Для реакций *третьего порядка* наблюдается линейная зависимость величины, обратной квадрату концентрации исходных веществ, от времени. Период полураспада таких реакций обратно пропорционален квадрату начальной концентрации.

Сложнее решается задача нахождения константы скорости при неравных начальных концентрациях реагентов. Для реакции типа:



дифференциальное уравнение скорости имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B \quad (17)$$

В уравнении (17) имеется три переменных величины, но их количество можно уменьшить, введя следующие обозначения: **a** и **b** - начальные концентрации веществ **A** и **B** соответственно (**a** ≠ **b**), **x** - убыль концентрации реагирующих веществ **A** и **B** к моменту времени **t**. С учетом этого уравнение скорости (17) будет иметь следующий вид:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (18)$$

Для интегрирования уравнения (18) после разделения переменных необходимо выполнить разложение на простые дроби, в результате получается следующее уравнение для константы скорости:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (19)$$

Последнее уравнение определяет линейную зависимость в координатах $\ln [(a-x)/(b-x)] - t$.

Методы определения порядков реакций

Для формального описания кинетики химических реакций необходимо экспериментальное определение константы скорости и частных порядков по