Кинетика

Это раздел физической химии посвящённый изучению закономерностей протекания химических процессов времени и по определённому механизму

 Формальная Теоретическая

 (теоретическая)

Формальная Кинетика операции следует полный химический анализ реакционной смеси, измерение изменения количественного состава реакционной смеси во времени, количественное изучение влияния каждого параметра способного изменить скорость реакции, наблюдение за особенностью протекания химической реакции.

**Основной постулат химической кинетики**

Скорость химической реакции пропорциональна произведению текущих концентраций взаимодействующих веществ, возведённых в определённую степень.

ν1А1+ ν2A2→ ν’1А’1+ ν’2A’2

ω= КСα1А1 Сν1А2

 Коэффициент пропорции

∑αi= n – *порядок реакции*.

Для элементарных реакций ∑ νi=∑αi=n

*Псевдопорядок-*используется когда концентрации одного или нескольких компонентов реакции практически одинаковы.

C12H22O11 +H2O + H3O+ → 2C6H12O6

ω= k [C12H22O11]1 [H2O] 1 [H3O] 1 Концентрация Н2О и Н3О+ не меняется в процессе реакции.

N= 3 истинный

ω= k’ [C12H22O11]1 n= 1 псевдопорядок

k’ [H2O] [H3O+]\*k

*Молекулярность*- это число молекул участвующих в одном элементарном акте превращения (М).

*Элементарный акт*- акт единичного взаимодействия.

**Различия между М и n**

*М* имеет ясный физический смысл, указывая на конкретное число частиц. *М* принимает целые положительные значения чаще (1, 2, 3). Понятие М не применимо к сложным реакциям.

n это некоторое математическое число, величина которого может принимать любые значения. В гомогенных реакциях от 0, 5 до 50, в гетерогенных- как отрицательным, так и положительным, можно применять как простым, так и сложным реакциям. *n* зависит от механизма сложных реакций.

*Механизм*- это совокупность элементарных стадий составляющих процесс превращения исходных веществ в продукты.

**Химические реакции**

Простые

-моно

-би

-три молекулярные

Сложные

-обратимые

-стальные

-последовательные

-каскадные

-циклические

Скорость химической реакции- это изменение количества вещества в единицу времени, единице объёма, рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента и независящие от природы компонента. Количество вещества

 Стехиометрический коэффициент.

BrO3+ 6H+ + 5Br-= 3Br2+ 3H2O

Изменение числа молей можно определить

dni= vi

 Пробег реакции

Скорость реакции не зависит от природы

V=const (опред. сосуд)

 для газов

**Зависимость скорости реакции от Т**

*Закон Вант-Гоффа*

При повышении температуры на каждые 10°С скорость реакции возрастает 2- 4 раза.

Преобразим уравнение:

*Уравнение Вант-Гоффа*

*Уравнение Аррениуса (вывод)*

*Примем, что* , тогда

E-энергия активации, так как энергия активации не зависит от температуры, то *f(T)=0*

*В общем виде:*

*Дифференциальное уравнение Аррениуса*

*Энергия Активации (Еа) –* энергия которой должна обладать частица, чтобы между ними произошло химическое взаимодействие.



Предэкспонинциальный фактор

В представляет собой … который показывает долю молекул, энергия которых превышает энергию активации при данной Т, для некоторых реакций коэффициент В зависит от Т.



Температурные кривые



Кинетика односторонних реакций целого порядка

1. Реакции 0-го порядка

ω=k

1. Реакции 1-го порядка

 А → В + …

Сравн. n0-*EE*

С0 n0 0

ω= -ka

ω=k (a-x)

 1 порядок

 Уравнение для расчета const скорости 1-го порядка.

Время полупревращения (t1/2)

t1/2 – это время, необходимое для превращения половины исходного вещества.

[K1]= [время-1]



1. Реакции второго порядка

При рассмотрении реакций 2-го порядка, пологают что реакция имеет 1-ый порядок по каждому из реагентов.

 А + В → С + D

t=0 *a b 0 0*

t=ta-xb-x x x

Рассмотрим два случая:

а) Когда концентрации исходных веществ равны

a=b

 [K2] = [время-1 \* концентр-1]

б) Когда концентрации не равны

a≠b

Интергрируем методом неопределенных коэфицентов

 [время-1 \* концентр-1]

1. Реакции 3-го порядка

 А → В +С

t=0С0

t=tС

 [время-1 \* концентр-2]

1. Реакции n-го порядка

А1+А2+ … +Аn→ А’1+А’2+ … +А’n

Все реагенты присутствуют в разных количествах и эквивалентах.

Методы определения порядка реакции

1. Интегральный метод

2. Дифференциальный метод

Интегральный метод основан на применении интегрального кинетического уравнения.

а) *Способ подстановки*- проверяют какое из кинетического уравнения лучше описываютC=f(t)

Для этого по опытным данным рассматрива.n константы скорости по уравнению 1,2,3, порядка

C1 t1 если K1=0.1

C2 t2 K2=0.1⇒уравнение 1-го порядка

C3 t3 K3=0.1

 если K1=0.1

 K2=10.1⇒ значит нужно подставлять в другие к.у.

 K3=20.1

Если ни одно из уравнений не дает удовлетворяющего результата, только говорят, что реакция имеет сложный характер, и порядок реакции может быть дробным или отрицательным.

Когда нужно использовать другие способы

б) *Графический*





в) *метод Оствальда* (по принципу полупревращений)

n≠1

г) *Метод избытка компонентов*

*v*1A1+*v*2A2 → продукты

А2 ↠А1

Объеденим, выразим n:

Используют редко-большая погрешность.

*Дифференциальные методы*

а) *Метод Вант-Гоффа*- основан на постулате: ω= K[B]n

*ln*ω= *ln*K+n*ln* [B]

б)*Метод понижения порядка реакции*

В основе: А+В→С; ω=K [A]α [B]β

Проводят изучение зависимости скорости реакции от начальной концентрации одного из исходных компонентов (пусть будет A)

Остальные вещества берутся в большом избытке (В)

В- считаем *const*

ω = Kкаж[A]α

[В]>>[A]

Kкаж=K[B]β

Находят порядок реакции по веществу А одним из вышеперечисленных способов. Затем определяютKкаждля различных значений концентрации В

*ln*Kкаж= *ln*K + β*ln*[B]

Таким образом порядок реакции находят по веществу В, затем общий порядок (складывают).

**Катализ**

**Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. Самые простые научные сведения о катализе были известны уже к началу XIX в. Знаменитый русский химик, академик ***К. С. Кирхгоф***, открыл в 1811 г. каталитическое превращение крахмала в сахар под действием разбавленных кислот. Эта реакция лежит в основе крахмалопаточного производства. А в 1814 г. он открыл фермент – **амилазу**, и им же было установлено, что эту реакцию может катализировать диастаза из ячменного солода, чем было положено начало изучению биологических катализаторов – **ферментов**. Четыре года спустя ***Г. Деви*** открыл способность паров спирта и эфира окисляться кислородом на платине. В 1822 г. ***И. Деберейнер*** установил, что при обычной температуре можно соединять водород и кислород на платине. Вскоре эти и многие другие открытия привели к установлению существования явлений, в 1833 г. названных ***Э. Митчерлихом* контактными**, а в 1835 г. ***И. Берцелиусом*** – **каталитическими**. В органической химии успехи катализа связаны с развитием теории строения органических соединений Бутлерова.

**Классификации катализа**

1.

1. Положительный
2. Отрицательный

2. Различают **гомогенный** и **гетерогенный катализ.** При однородном (гомогенном) катализе катализатор и реагенты образуют однородную систему.

Пример:



представляют однородную газовую фазу. Границы раздела между катализатором и реагентом отсутствуют. При гетерогенном – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и отделены границей раздела. При этом катализатором является твердое тело, а реагенты находятся либо в газовой, либо в жидкой фазе. Пример:

N2(г) + 3H2(г) > 2NH3(г).

Существует еще **микрогетерогенный катализ**, при котором катализатор находится в коллоидном или в высокомолекулярном состоянии.

Пример – биокаталитический процесс, катализаторами служат ферменты (энзимы). Есть еще автокаталитические процессы, когда катализатор – продукт самой реакции.

Рассмотрим механизм каталитического взаимодействия в общих чертах. Пусть дана некая химическая реакция

*А + В = АВ*.

Без катализатора она протекает медленно. Как же она будет протекать с катализатором, по какой схеме? Ответим на данные вопросы. Катализатор взаимодействует с одним из реагентов, образуя промежуточные соединения по реакции

*А + К = АК*.

Затем уже это соединение реагирует с другим исходным веществом, при этом образуется продукт реакции *АВ* и выделяется еще катализатор. Напомним, катализатор – вещество, активно участ-вующее в химической реакции, но регенерирующееся (восстанав-ливающееся) после ее завершения, что мы и наблюдаем в ходе реакции

*АК + В = АВ + К*.

Главное преимущество катализатора в том, что он уменьшает энергию активации, увеличивая скорость реакции, но не влияет на термодинамические величины: ?*U*, ?*H*, ?*S*, ?*G*, ?*F*.

3. По механизму взаимодействия катализатор – реагент различают:

*гомолитический механизм катализа* – каталитический процесс сопровождается разрывом некоторых электронных пар и образованием новых электронных пар и *гетеролитический механизм катализа* – каталитический процесс, в котором образование и разрыв двухэлектронной связи протекает без разрушения электронных пар.

При таком подходе более очевидно, что природа промежуточного взаимодействия указывает на свойства, которыми должен обладать катализатор.

По гомолитическому механизму осуществляются реакции синтеза аммиака, спиртов из CO и H2; гидрирования кратных связей бензола, фенола, анилина; реакции окисления SO2 в SO3, NH3 в NO, метанола в формальдегид и т.д. Катализаторами таких реакций являются вещества, способные отдавать неспаренные электроны для образования новых электронных пар. К ним относятся, прежде всего, элементы с незамещенными *d*- и *f*- оболочками в виде металлов или их соединений.

**Механизмы катализа**

Существуют 3 механизма:

1)окислительно-восстановительный – это процессы, обусловленные переносом электрона: окисление, восстановление, гидрирование и де-. Катализаторы этих процессов: переходные металлы (d, f-элементы) и их соединения; простые оксиды (оксиды ванадия V2O5, MnO2, MgO3, Cr2O3); более сложные оксиды (Fe3O4, FeO, Fe2O3); сульфиды (MoS2, WS2); комплексные соединения и соли.

Высокая каталитическая активность этих веществ объясняется тем, что эти элементы могут существовать в различных степенях окисления и переходы электронов не требуют больших затрат энергии.

2)кислотно-основной катализ – процессы каталитического крекинга, гидратация, полимеризация. Катализаторы – вещества, которые способны передать или принять протон от реагентов или способные к гетеролитическому взаимодействию с реагентами. Среди этих веществ наиболее часто применяются: кислоты Бренстеда H2SO4, H3PO4, HF, H2CO3; кислоты Льюиса AlCl3, FeCl3, BF3; вещества основного характера NaO, CaO, MgO.

3)ферментативный катализ. Биологические катализаторы, ускоряющие скорость реакции, называются ферментами. Принципиальное отличие ферментов от катализаторов других типов связано с высокой специфичностью, выходом целевого продукта 100%.

**Основные свойства катализаторов.**

**Факторы, влияющие на каталитические реакции**

1. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т. е. на величину константы равновесия *K* . Он одинаково ускоряет прямую и обратную 2 реакцию. Катализатор уменьшает время достижения равновесия. Поэтому можно добиться значительной скорости экзотермических обратимых реакций при невысоких температурах (такие реакции протекают тем полнее, чем ниже температура, но без катализатора недостаточно быстро).
2. Катализатор обладает избирательностью (селективностью) действия. Т. е. каждый катализатор может преимущественно ускорять лишь некоторые реакции. Например, окись этилена можно получить из этилена только в присутствии серебра. Никель катализирует реакции гидрирования, но не окисления, пятиокись ванадияV2O5, наоборот хороший катализатор реакций окисления, но не гидрирования.

Особенно ярко проявляется специфичность у ферментов. Так фермент, действующий на сахарозу, не гидролизует крахмал.

Иногда применение разных катализаторов приводит к образованию совершенно разных продуктов из одних и тех же исходных веществ:



CH2O

CH3OH Kt: Cu, P = 30 – 40 МПа

CO + H2 высшие спирты Kt: Cu + щелочь, P = 30 – 40 МПа

CH4 Kt: Ni, T = 523 K

твердые парафины

1. Количество катализатора.

Для заметного каталитического действия обычно достаточно очень малого количества катализатора. Одна молекула катализатора может «заставить» вступить в реакцию миллионы молекул реагирующих веществ в секунду. Например, в производстве серной кислоты на 1 мас. ч. катализатора превращается 104 мас. частей реагирующих веществ, а в производстве азотной кислоты при окислении аммиака на 1 мас.ч катализатора превращается 106 мас. ч. исходных веществ.

Влияние катализатора на скорость реакции характеризуется удельной каталитической активностью, за меру которой принимается скорость реакции в присутствии катализатора, отнесенная в гомогенном катализе к единице количества катализатора, а в гетерогенной – к единице поверхности катализатора.

Теоретически концентрация катализатора должна быть постоянной. На практике – катализатор уносится, отравляется, стареет. *Старение* – самопроизвольная потеря активности катализаторов с течением времени.

1. Степень дисперсности катализатора.

Увеличение активности катализатора с повышением его степени дисперсности происходит до определенного предела, затем начинает падать. Объясняется это тем, что при дальнейшем увеличении степени дисперсности катализатора исчезает гетерогенность системы (вместо коллоидного раствора образуется истинный).

1. От присутствия посторонних веществ.

Некоторые вещества, называемые *промоторами,* усиливают действие катализатора. Например, синтез аммиака, протекающий на железном катализаторе, промотируется окисью калия K2O.

1. Влияние температуры

Каждый катализатор проявляет свою максимальную активность в той или иной химической реакции при определенной температуре. Отклонения от этой температуры как в ту, так и в другую сторону снижают активность катализатора.

1. Влияние давления

Существенно проявляется для реакций, идущих с изменением объема. Некоторые каталитические реакции вообще не могут идти при нормальном давлении, например реакции синтеза высших спиртов и др.

Число циклов, завершившихся за единицу времени на одном активном центре, называют *числом оборотов катализатора* (обратную величину называют *временем оборота активного центра*), т.е. мерой каталитической активности может служить число оборотов катализатора *пк.* Для гомогенных катализаторов число оборотов легко подсчитать, если разделить наблюдаемую скорость реакции на молярную концентрацию катализатора.

В случае гетерогенных катализаторов *п*к, как правило, не удается определить, так как природа и число активных центров на поверхности катализатора чаще всего неизвестны. Поэтому активность гетерогенных катализаторов характеризуют скоростью реакции, отнесенной к единице поверхности или к единице массы катализатора *—удельной каталитической активностью.*

Активность катализатора, так же как и скорость любой реакции, зависит от условий проведения каталитического процесса: температуры, концентрации реагентов, давления, а также природы растворителя (если каталитическая реакция протекает в жидкой фазе). Поэтому сравнивать каталитическую активность различных катализаторов следует при строго одинаковых условиях.

*Специфичность* катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

*Селективность* катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:

|  |  |
| --- | --- |
| [Cu]:       СО + Н2   ––>   СН3ОН | [Al2О3]:  С2Н5ОН  ––> С2Н4 + Н2О |
| [Ni]:  СО + Н2   ––>   СН4 + Н2О | [Cu]:   С2Н5ОН  ––> СН3СНО + Н2 |

Активность и селективность катализаторов можно изменить путем их модифицирования. В гомогенном катализе это достигается изменением строения молекул катализатора и его активных центров. Часто модификацию гетерогенных катализаторов осуществляют путем введения в объем твердого тела или на его поверхность веществ, не обладающих каталитическим действием, но повышающих активность катализаторов. Такие вещества называют *промоторами.* Например, промоторами железного катализатора синтеза аммиака являются оксиды алюминия и калия.

Введение некоторых веществ в каталитическую систему может привести к значительному снижению каталитической активности или даже к полному отравлению катализатора. Вещества, вызывающие такой эффект, называют *каталитическими ядами.* Например, СО, РН3, HCN, соединения мышьяка, ртути являются каталитическими ядами для большинства как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов.

Каталитические яды, присутствуя в реагирующей смеси в очень малых количествах, способны снизить или полностью подавить активность катализатора. Например, при гидрировании жидких масел для получения твердого жира активность никелевого катализатора резко снижается, если в водороде присутствует примесь оксида углерода. Такое действие малых количеств каталитического яда объясняется тем, что молекулы яда блокируют активные центры и выводят их из участия в реакции. Так как активные центры занимают небольшую часть поверхности, то для их отравления достаточно малых количеств яда.