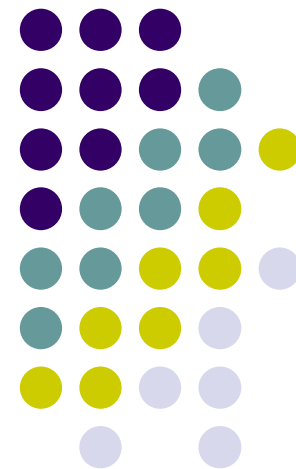


**СКОРОСТЬ**

**ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**



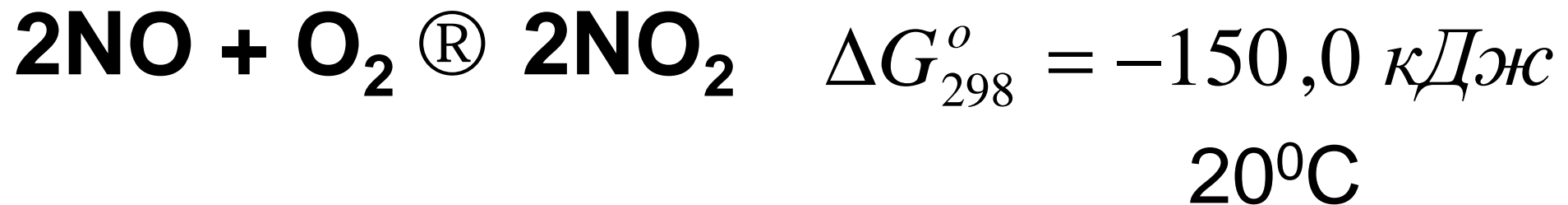
# Основные подходы:



## 1. Термодинамический

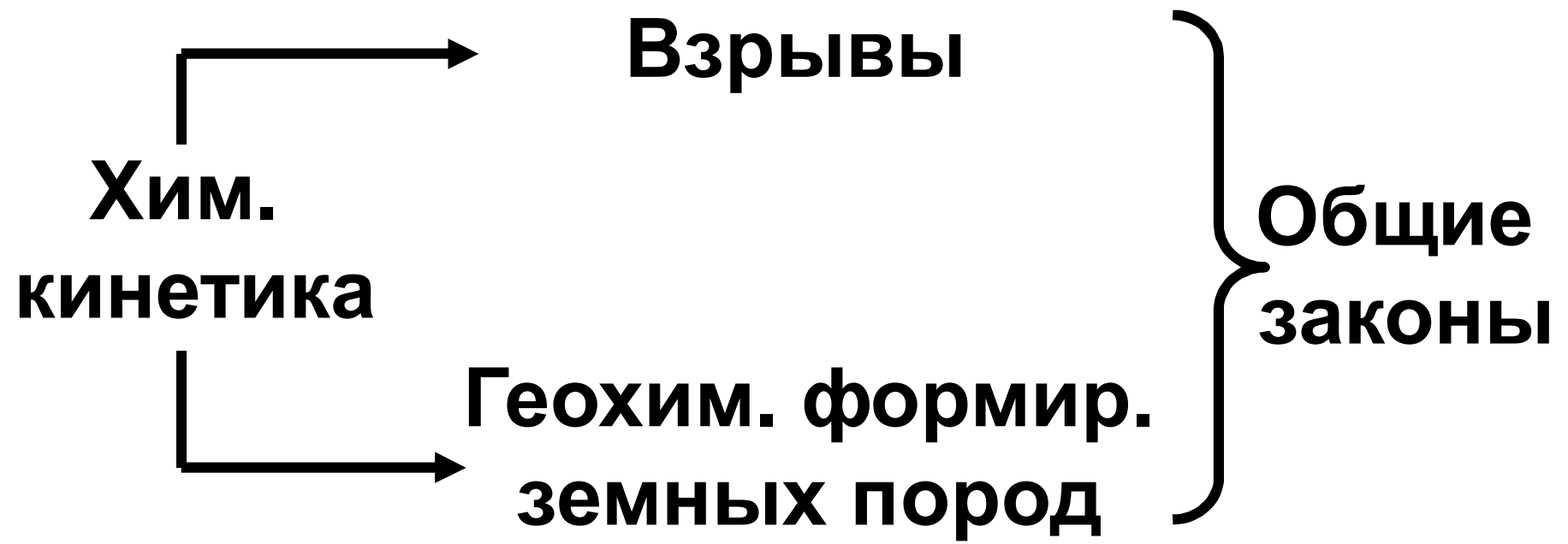
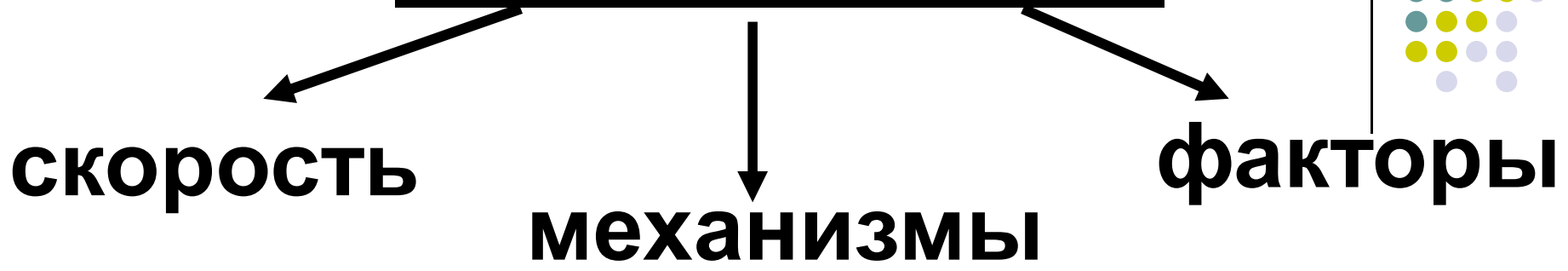
$\Delta G < 0$  принцип. ВОЗМ.

$\Delta G > 0$  принцип. НЕВОЗМ.





# 2. Кинетический

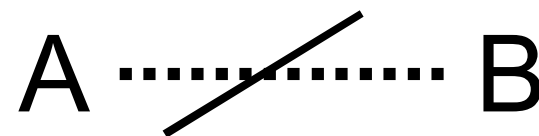




**Хим. кинетика -**

# **Основные понятия химической кинетики**

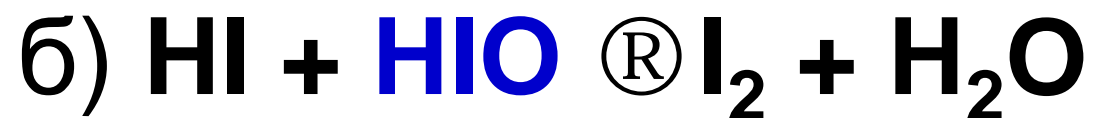
**Химическая реакция (х.р.) -**



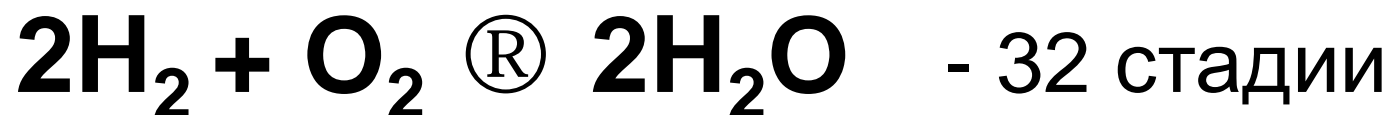
- Простые реакции - одна стадия;  
стехиом. ур-ие отраж. реальн. ход процесса



- Сложные реакции – несколько стадий;  
стехиом. ур-ие не отраж. реальн. ход процесса



**HIO** – промежуточное соединение





**Механизм х. р.** — совокупность стадий...

**Каждая отд. стадия - элементарный акт х.р.**

**Реакции:**

**гомогенные**

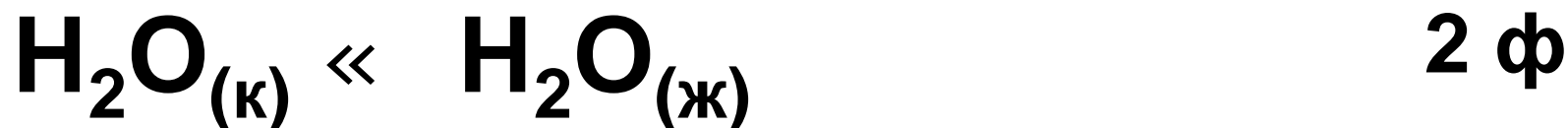
**гетерогенные**

**Фаза -**

## Гомо -



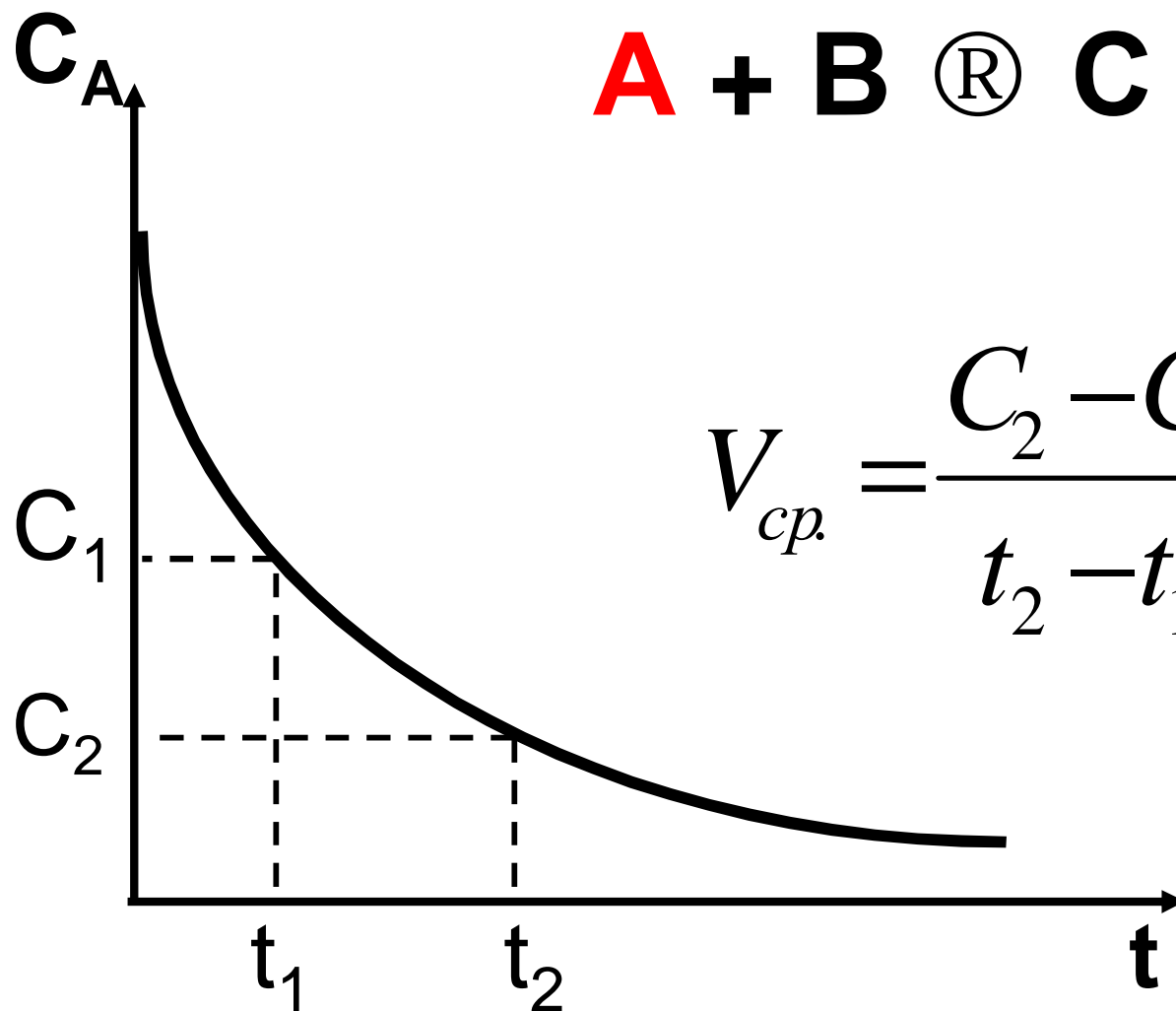
## Гетеро -



Гомо – во всём объёме;

Гетеро – на границе раздела фаз

# Скорость химической реакции



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

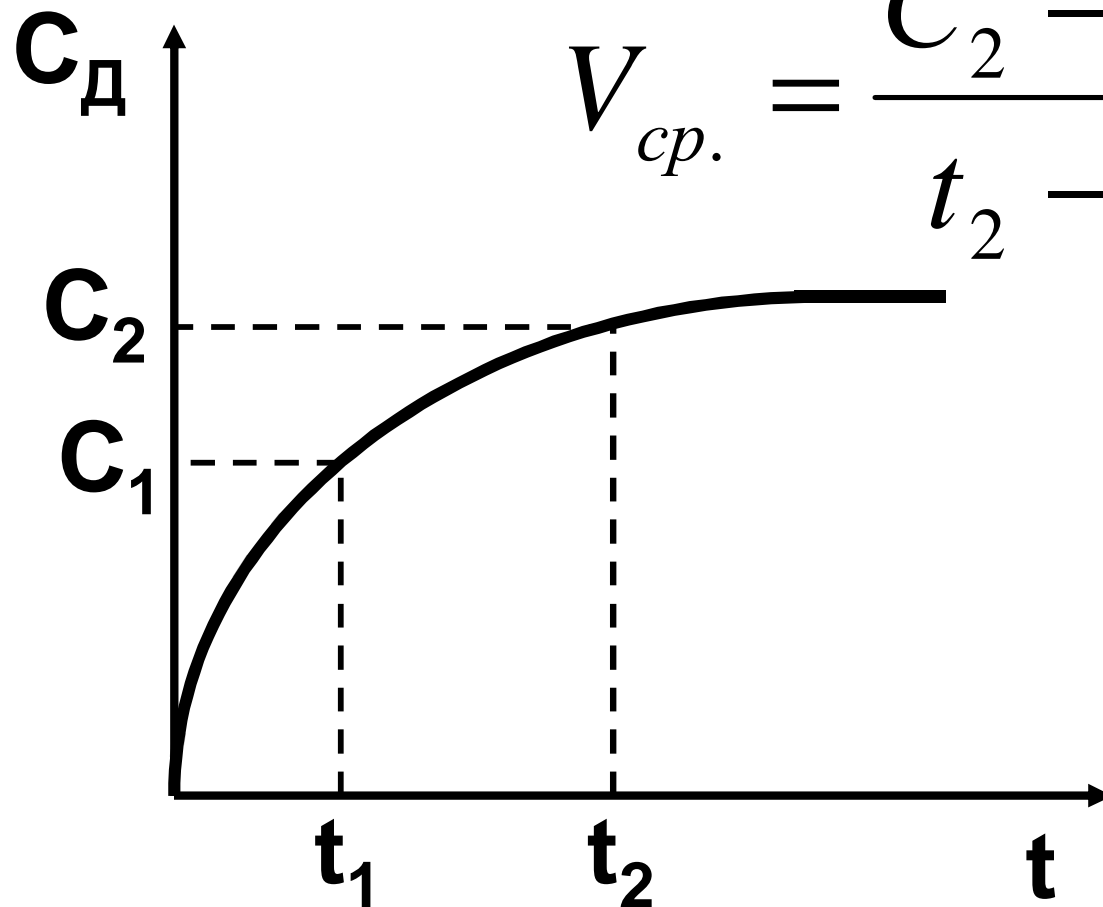
$$C_2 < C_1$$

Кинетическая кривая -





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



$$C_2 > C_1$$



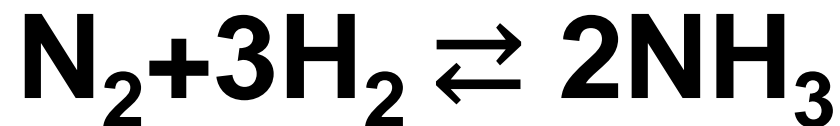
$$V_{cp.} = \frac{\pm \Delta C}{\Delta t}$$

$$\Delta t \rightarrow 0$$

$$V_{мгн.} = \lim V_{cp.} = \lim \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}$$

$$V_{мгн.} = \frac{\pm dC}{dt}$$

Измеренные по разным веществам  
скорости не равны



1 моль  $N_2$  : 3 моль  $H_2$  : 2 моль  $NH_3$

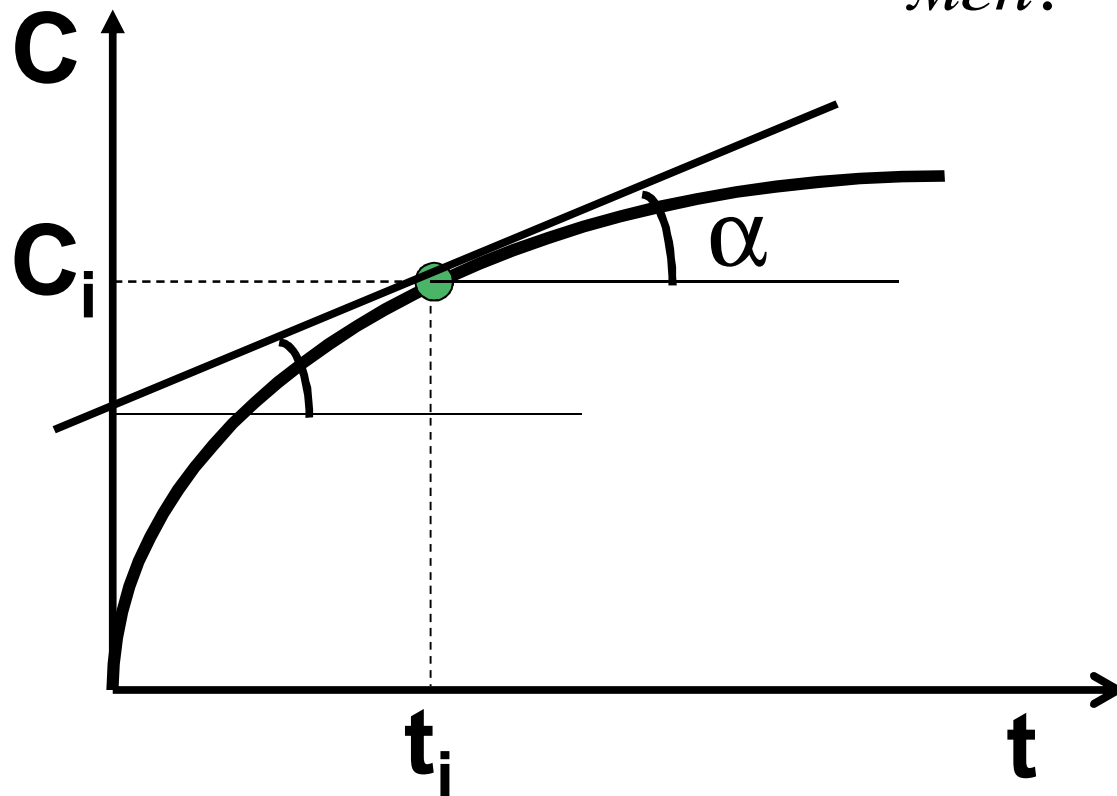
$$V_{N_2} : V_{H_2} : V_{NH_3} = 1 : 3 : 2$$

# Методы определения $V_{\text{мгн.}}$



- Прямые методы

$$V_{\text{мгн.}} = \frac{dC}{dt} = \text{tg } \alpha$$

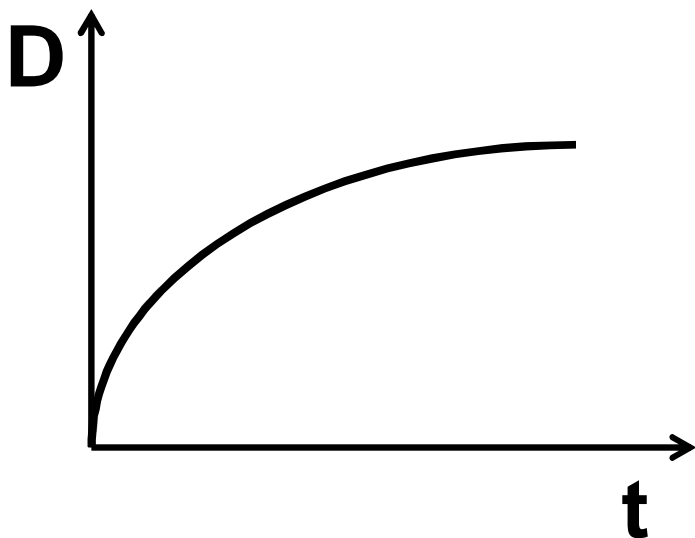
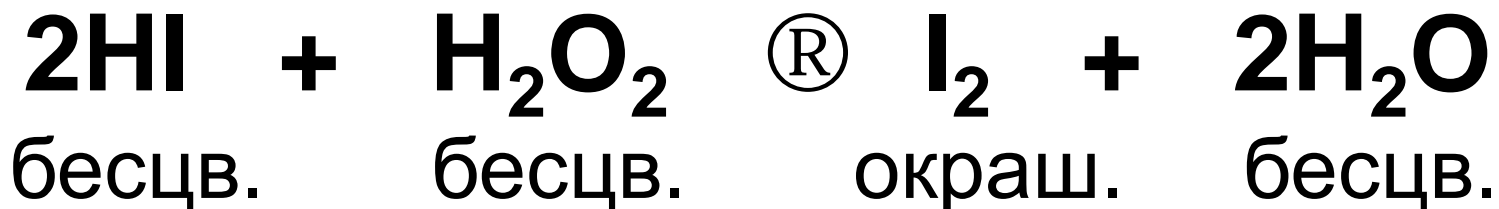


- **Косвенные методы**

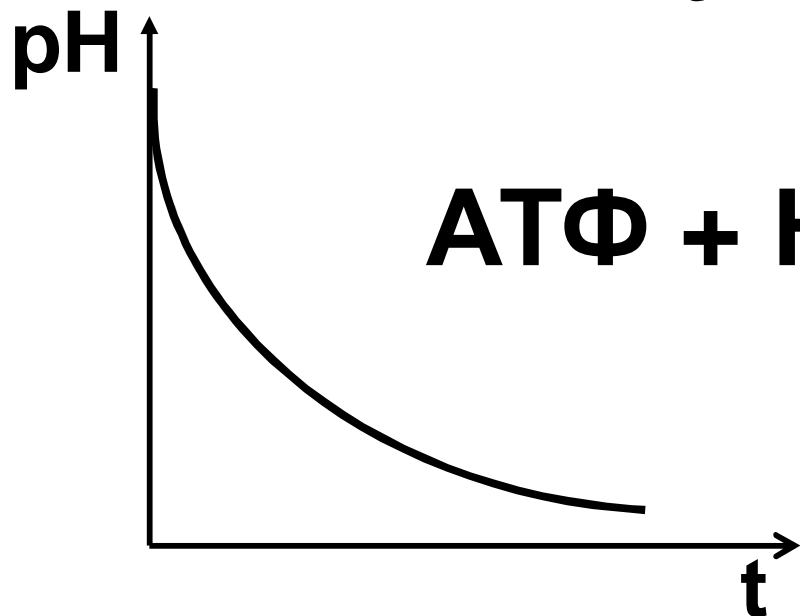


Изменение параметров системы:

- Вязкости раствора
- Электропроводности раствора
- Оптической плотности раствора
- pH раствора и др.



↑ интенс. окр.



# Факторы, влияющие на скорость химической реакции



- природа реагирующих веществ
  - температура
  - концентрация реагирующих веществ
- давление
- степень измельчения реагирующих веществ
  - $K_{at}$

# Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ



Основной постулат химической кинетики -



$$V_{\text{мгн.}} = k[A]^m \cdot [B]^n \quad \text{- кинетическое уравнение}$$

$m, n$  - малые числа



# Анализ кинетического уравнения



$$V_{\text{мгн.}} = \frac{\pm dC}{dt}$$

$k$  — коэффициент пропорциональности;  
константа скорости реакции

- **Физический смысл  $k$**

$$V_{\text{мгн.}} = k \quad \text{при } [A] = [B] = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$K$  — удельная скорость реакции

## • Химический смысл $K$



$K$  не зав. от конц. и хар. влияние на скор.  
х.р. природы реаг. в-в

$K$  – количественная мера реакционной способности молекул

Чем  $\uparrow K$ , тем  $\uparrow$  эффективность  
взаимодействия молекул

$m$  - порядок реакции по веществу А;

$n$  - порядок реакции по веществу В.

$m + n$  – общий порядок реакции

Для простых реакций показатели степеней в кинетическом уравнении предст. собой стехиом. коэфф.



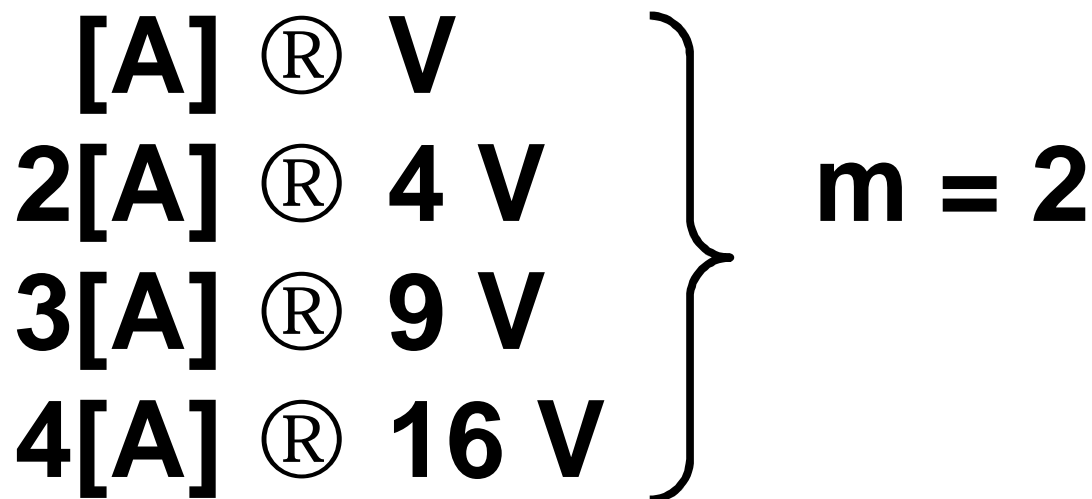
$$V_{\text{мгн.}} = k[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_2] = k[\text{NO}_2]^2$$

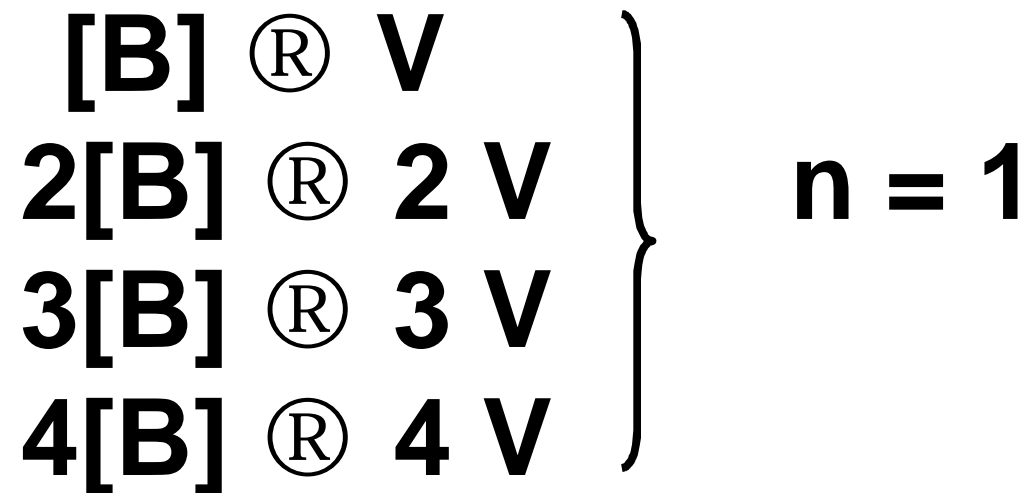
**Закон действующих масс,**  
норв. уч. К.Гульдберг и П.Вааге,  
1867 год (частн. сл. осн. постулата)

# Определение порядка сложных реакций



Большой избыток





$$V_{\text{мгн.}} = k [A]^2 \cdot [B]^1$$

Общий порядок реакции равен 3

# Классификация реакций по порядку



нулевой порядок:  $V = \frac{dC}{dt} = k_0$   
 $V = \text{const}$

$$[k_0] = [C] \cdot [t]^{-1} = \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right] = \text{моль л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Примеры:

I. Р-ции разложения некоторых в-в на тв. пов-сти

II. Фотохимические р-ции

**первый порядок:**  $V = \frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C$

$V$  зав. от конц. одного комп.



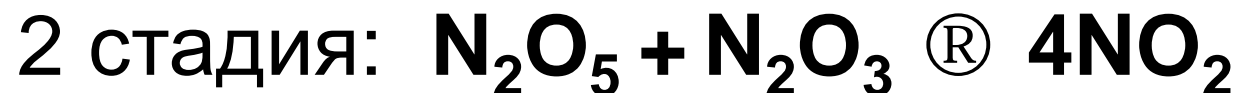
$$[k_1] = [t^{-1}] = \left[ \frac{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}}{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}} \right] = \text{с}^{-1}$$



$$V = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

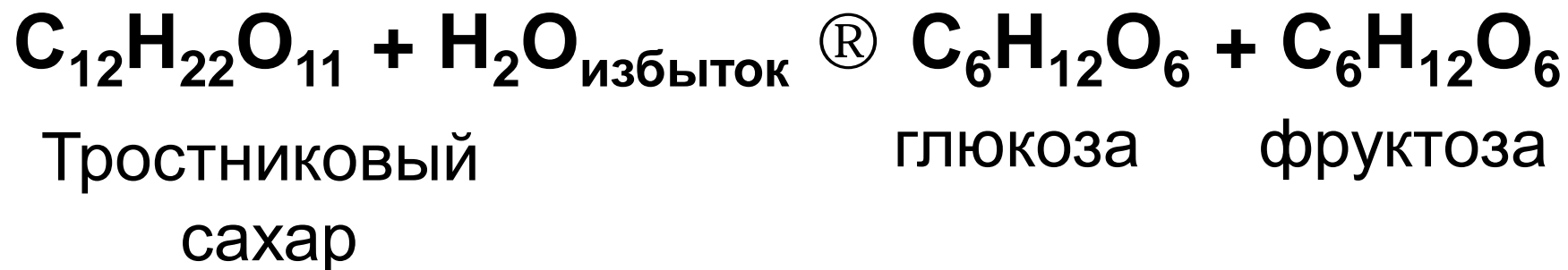


*Лимитирующая стадия*



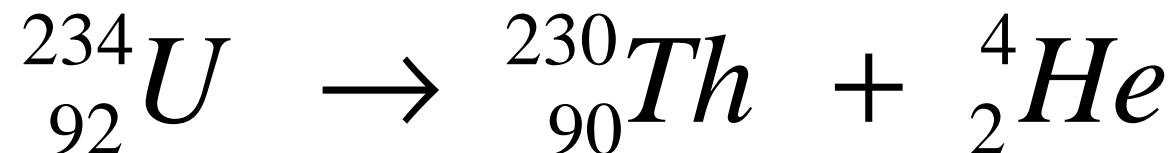


## II. Гидролиз сахарозы



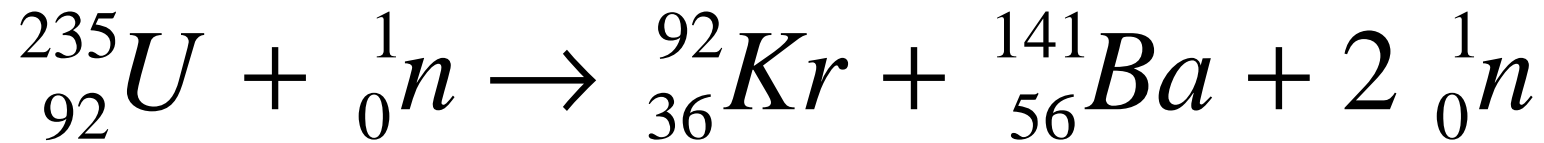
$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const} \quad V = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

## III. Радиоактивный распад ядер атомов

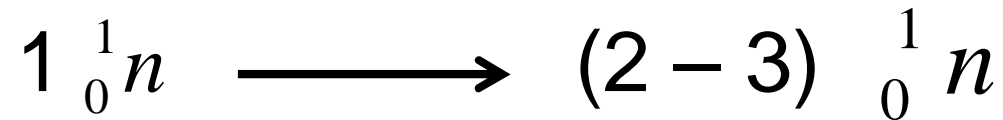




Процесс деления ядер урана; 1939 г



Эквивалентно теплоте р-ии сжигания  
2 млн. кг каменного угля



Не управлять  $\longrightarrow$  Взрыв  $\longrightarrow$  Атомная бомба

Цепная р-ия

Управлять  $\longrightarrow$  Ядерные реакторы

второй порядок:

$$V = \frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2$$



$$[k_2] = [C]^{-1} \cdot [t]^{-1} = \left[ \frac{\text{л}}{\text{мольс}} \right] = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Примеры: I.  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

$$V_{\text{мгн.}} = k[\text{NO}_2]^2$$

II.  $2\text{NOCl} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{Cl}_2$



Сравнивать между собой реакции  
**разного порядка** можно **по скорости**  
(одинаковая размерность).

Сравнивать между собой **k** можно  
для реакций **одинакового порядка.**

# Период полупревращения ( $\tau_{1/2}$ )



Для реакций **нулевого** порядка:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k_V}$$

Для реакций **первого** порядка:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_V} = \frac{0,693}{k_V}$$

Для реакций **второго** порядка :

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k_V \cdot C_0}$$

# Нулевой порядок:



$$-\frac{dC}{dt} = k_V \quad -dC = k_V \cdot dt \quad \int -dC = \int k_V \cdot dt$$

$$-C = k_V \cdot t + const$$

в начальный момент времени :  $t = 0$  ;  $C = C_0$

$$-C_0 = k_V \cdot 0 + const ; \quad const = -C_0$$

$$-C = k_V \cdot t - C_0 ; \quad C = C_0 - k_V \cdot t$$

$$k_V = \frac{1}{t}(C_0 - C)$$

если  $t = t_{1/2}$  ,  $C = \frac{1}{2}C_0$      $k_V = \frac{1}{t_{1/2}} \cdot \frac{1}{2}C_0$

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k_V}$$

# Молекулярность реакции

Молекулярность – min...



Классификация реакций:

1. Мономолекулярные:  $I_2 = 2I$

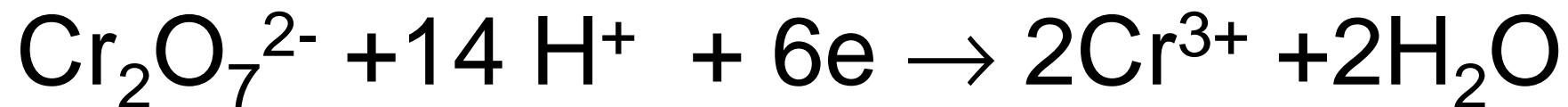


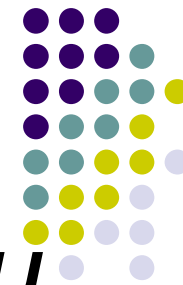
2. Бимолекулярные:  $NO_2 + NO_2 \textcircled{R} N_2O_4$



3. Тримолекулярные:







Для простых реакций:  
*порядок = молекулярности*



$$V_{\text{мгн.}} = k[\text{NO}_2]^2$$

Молекулярность – 2

Порядок - 2

Для сложных реакций:  
*порядок  $\neq$  молекулярности*





Кажущаяся молекулярность - 3;  
порядок (экспер.) - 2

а)  $\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{R}} \text{HIO} + \text{H}_2\text{O}$  медленно  
молекулярность 2; порядок 2

*лимитирующая стадия*

б)  $\text{HI} + \text{HIO} \xrightarrow{\text{R}} \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$  быстро

Порядок сложной реакции определяется  
порядком лимитирующей стадии

## Порядок реакции

- величина формальная
- принимает любые значения
- для любых реакций-  
как сложных, так и простых



# Молекулярность реакции

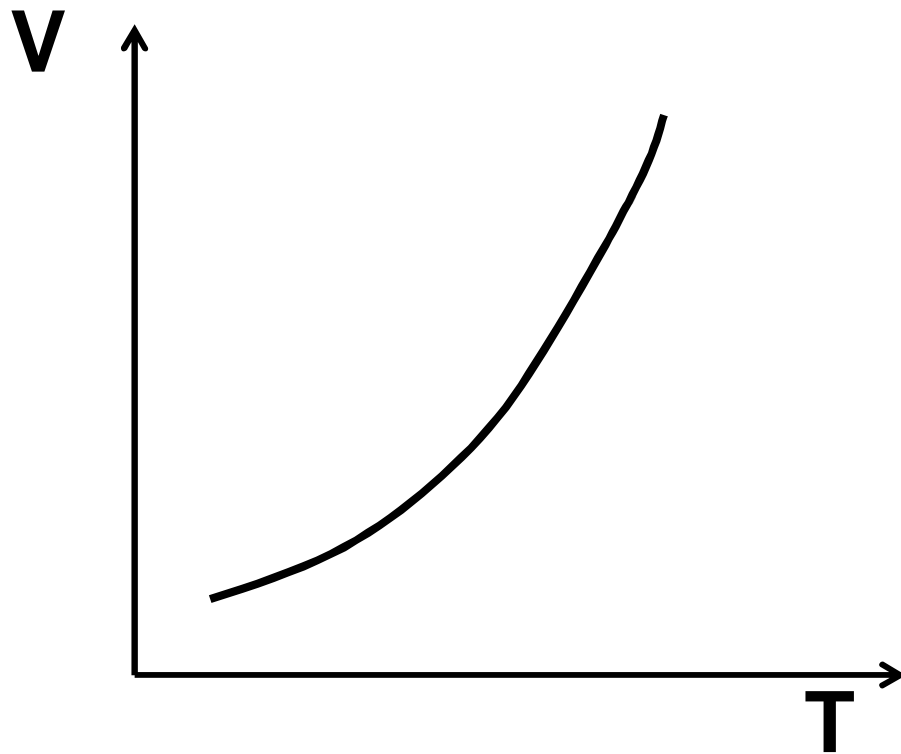


- имеет определенный физический смысл
- значения молекулярности ограничены цифрами – 1,2,3
- это понятие применимо к элементарным актам химических превращений

# Зависимость скорости реакции от температуры



- Общий характер зависимости:



## Синтез $\text{H}_2\text{O}$ на 15%:

$20^\circ\text{C}$  – 54 млрд. лет

$500^\circ\text{C}$  – 50 мин.

$700^\circ\text{C}$  - мгновенно

- Количественный характер зависимости, Вант–Гофф, голл. 1884 год



Правило Вант–Гоффа:

$$T \rightarrow V_T$$

$$T + 10 \rightarrow V_{T+10} \quad \frac{V_{T+10}}{V_T} = g$$
$$g = 2,4$$

$T \rightarrow \uparrow$  на  $\Delta T$



$$\frac{V_{T + \Delta T}}{V_T} = g^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Пример:  $\Delta T = 50; g = 2$

$V \uparrow$  в 32 раза

# Теория активных соударений (ТАС),

С. Аррениус, 1889 год



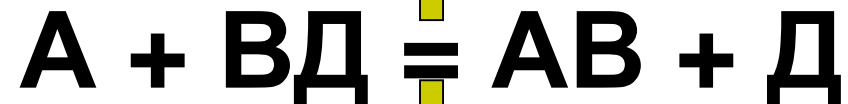
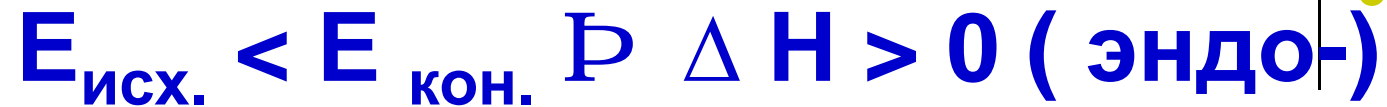
## Основные положения теории:

- соударение молекул исходных веществ;
- активное соударение;
- энергетический барьер;

Воздух: 78% N<sub>2</sub>; 21% O<sub>2</sub>      N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ≠

- Стерический фактор

# Энергетические диаграммы химических реакций



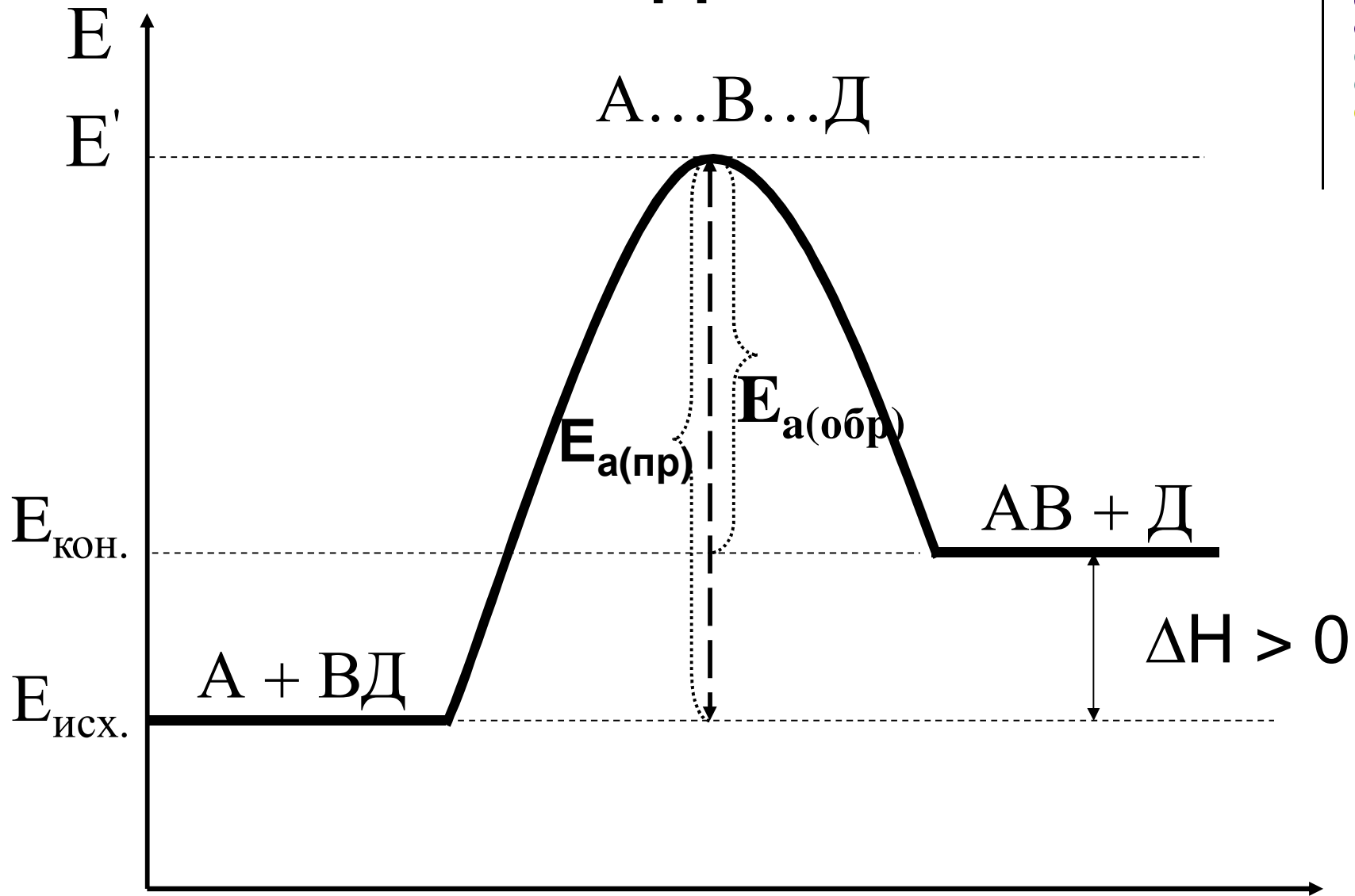
$E_{\text{исх.}}$  -

$E_{\text{кон.}}$  -

$E_a$  – энергия активации



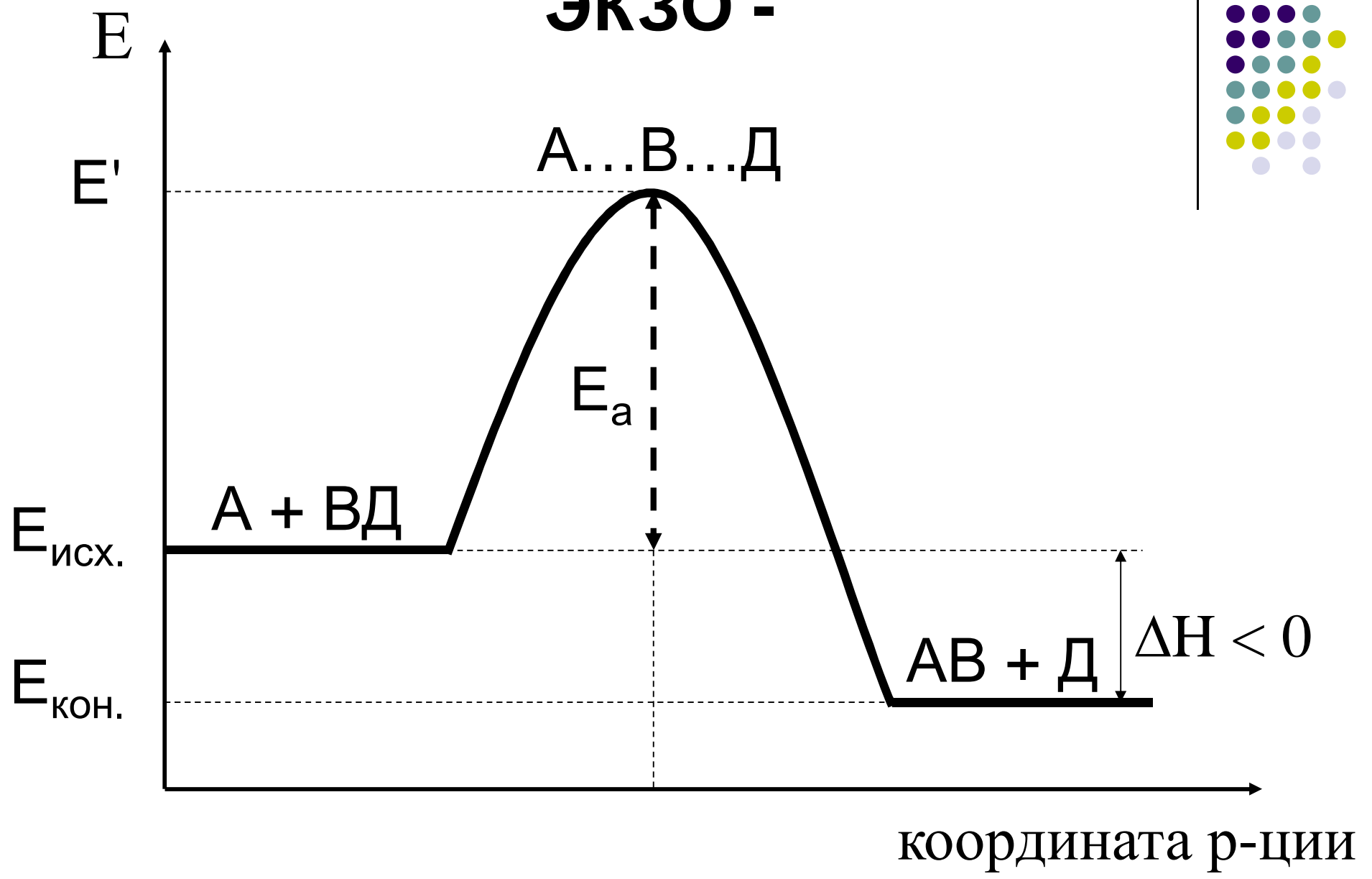
# ЭНДО -



$$E_{a(\text{пр})} > E_{a(\text{обр})}$$

координата р-ции

# ЭКЗО -



По Аррениусу:



$\alpha$  – доля активных соударений

$$a = e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$e$  –

$T$  –

$R$  –

Согласно ТАС:  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$



$A$  – предэкспоненциальный множитель...

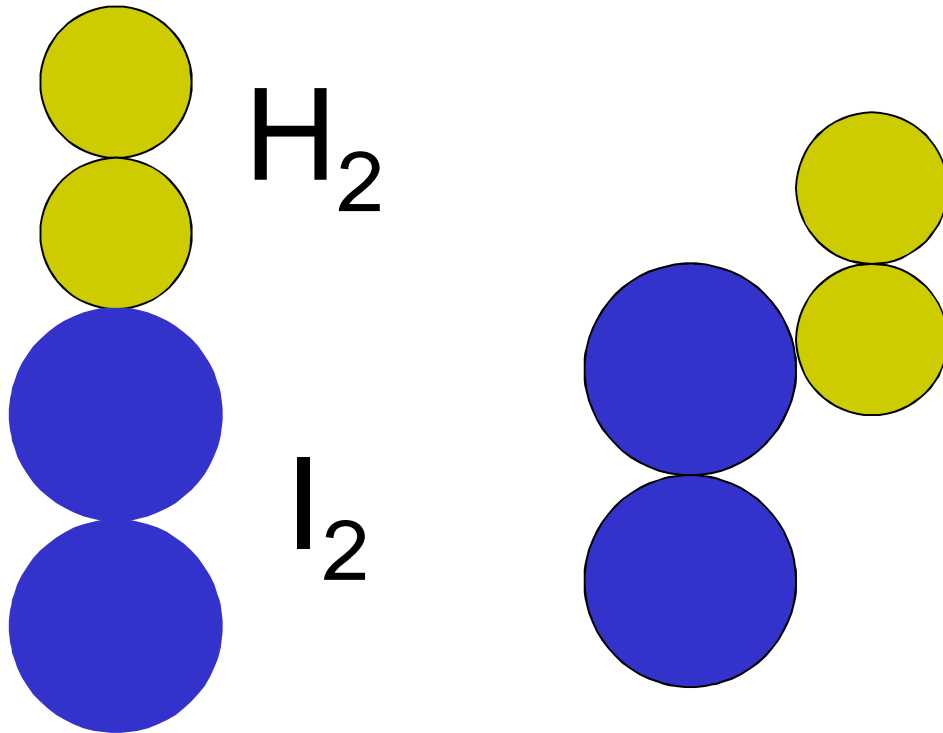
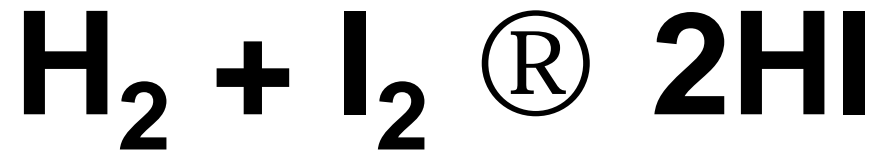
$e^{\frac{-E_a}{RT}}$  - экспоненциальный множитель...

Например,  $A = 100000$ ;  $a = 0,1$ , тогда  $K = 10000$

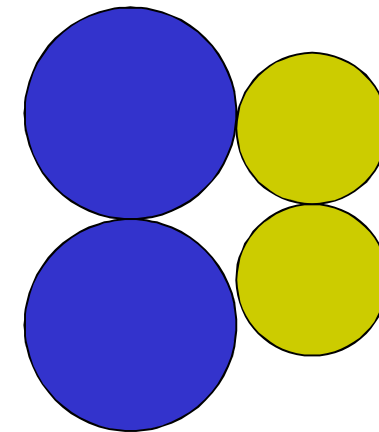
$k$  – число активных соударений; количественная мера реакционной способности молекул

$E_a \downarrow, \alpha \uparrow, V \uparrow$

$T \uparrow, \alpha \uparrow, V \uparrow$



Неблагоприятные  
столкновения



Благоприятные  
столкновения

$$e^{\frac{S}{R}} \quad - \text{ ЧИСЛО}$$

...

**S** – энтропия

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{S}{R}}$$



$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$



$$k = \underbrace{A} \cdot \underbrace{10^{\frac{-E_a}{2,3RT}}}$$

↑T → ↑V ?

↑T на **100** град → A↑ в **1,2** раза

Влияние **T** на экспоненциальный множитель:



$$E_a = 100 \text{ кДж/моль}, \quad T = 300 \text{ K}$$

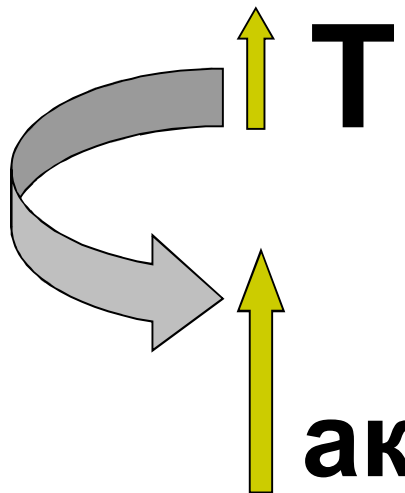
$$a = 10^{-\frac{E_a}{2,3 \cdot RT}} = 10^{-\frac{100\,000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 300}} \approx 10^{-17}$$

$$E_a = 100 \text{ кДж/моль}, \quad T = 400 \text{ K}$$

$$a = 10^{-\frac{E_a}{2,3 \cdot RT}} = 10^{-\frac{100\,000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 400}} \approx 10^{-13}$$

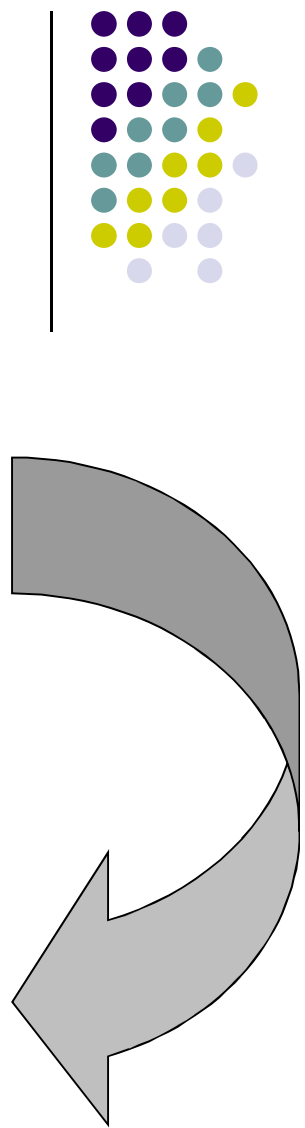
$$n = \frac{10^{-13}}{10^{-17}} = 10^4$$





**Доля  
активных соударений**

**↑  
Скорость  
реакции**





$$E_a = 200 \text{ кДж/моль}, \quad T = 300 \text{ К}$$

$$a = 10^{-\frac{200\,000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 300}} \approx 10^{-35}$$

$$E_a = 200 \text{ кДж/моль} \quad T = 400 \text{ К}$$

$$a = 10^{-\frac{200\,000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 400}} \approx 10^{-26}$$

$$n = \frac{10^{-26}}{10^{-35}} = 10^9$$

Вывод: чем  $\gt E_a$ , тем  $\gt$  влияние  $T$  на  $V$

# Графический метод определения энергии активации

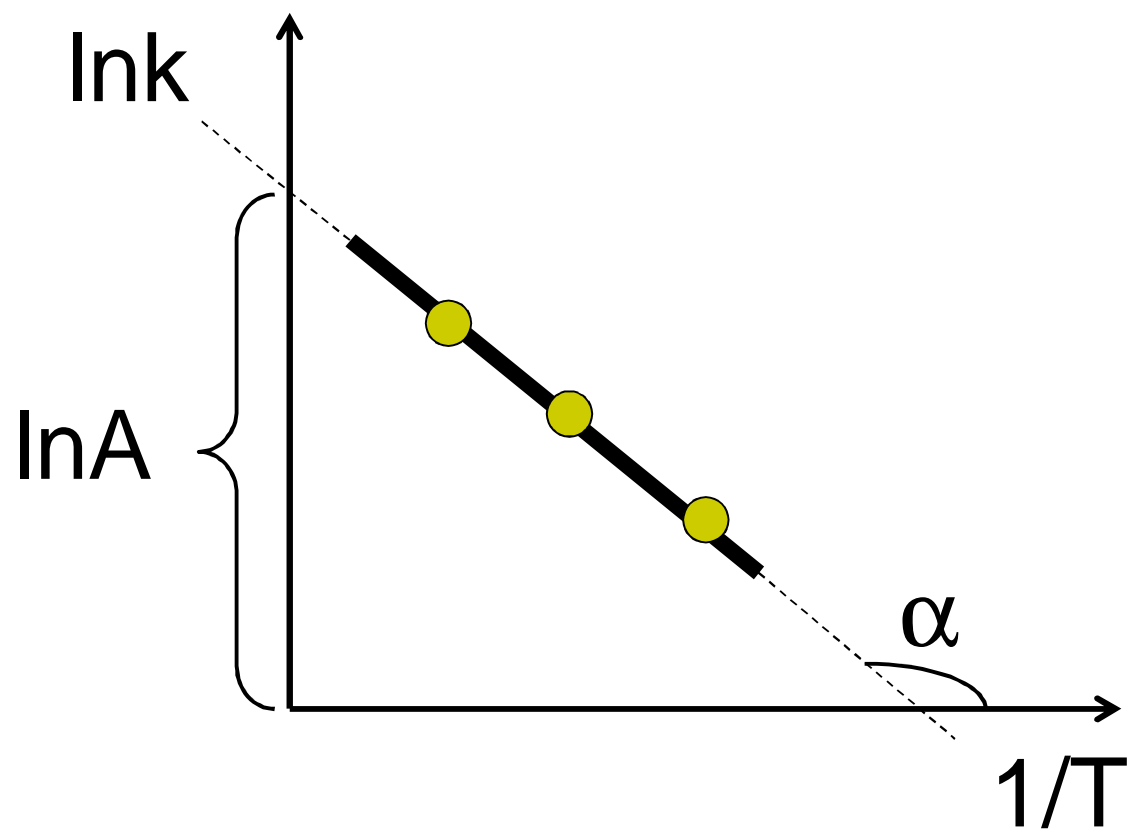


$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

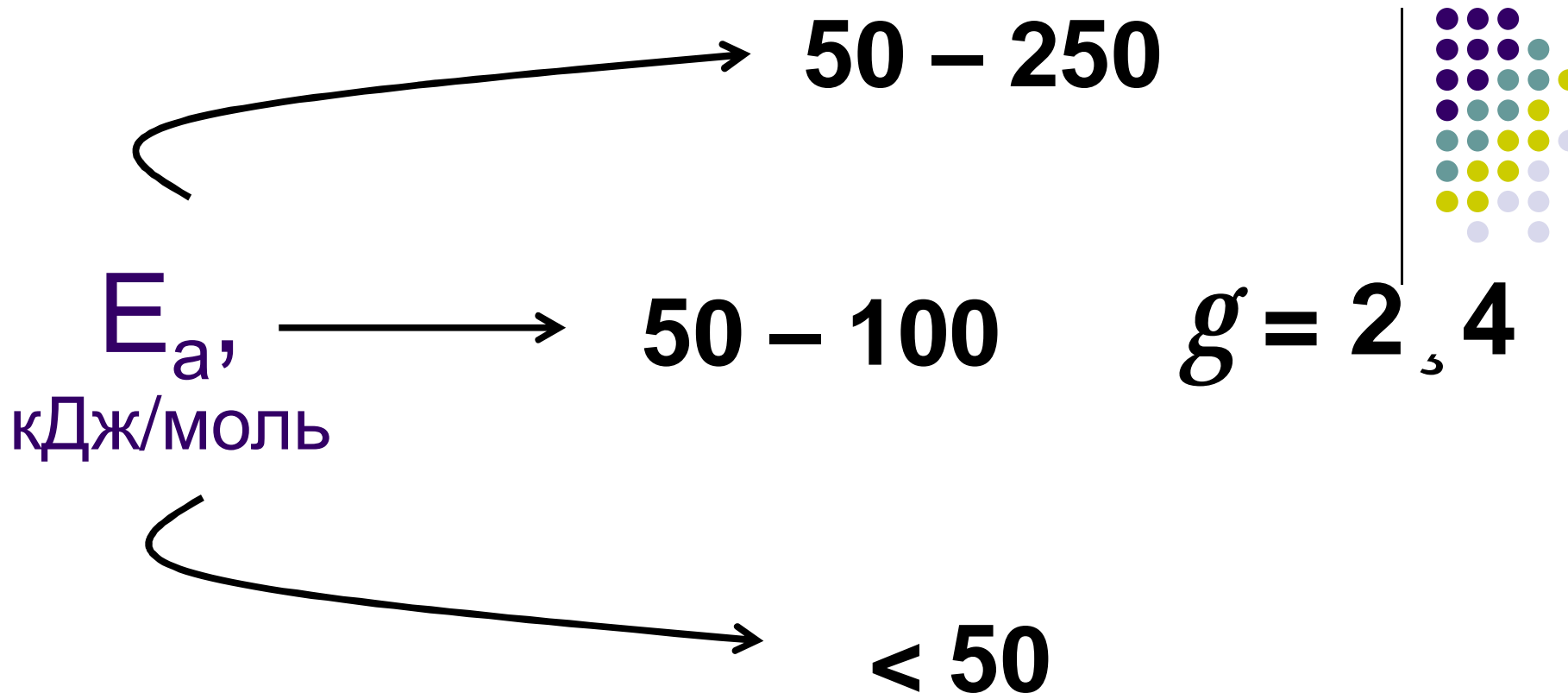
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{E_a}{R}$$



$$E_a = -\operatorname{tg}\alpha \cdot R$$



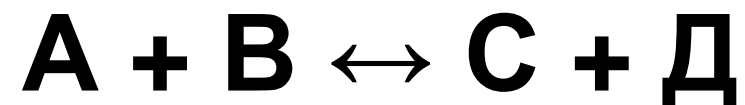
**ТАС:** активные соударения;  
энергия активации

~~Механизм  
активного соударения~~

# Теория переходного комплекса (активированного состояния) ТПК



Г.Эйринг, М.Поляни и др. 1935г.



$X^*$  – переходный комплекс (ПК)

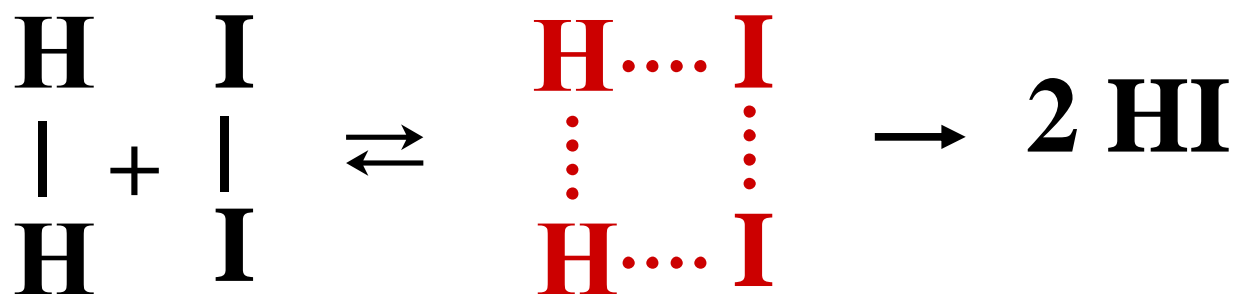


**ПК:**

- перераспределение связей
- утрата индивидуальности
- изменение расстояний между атомами
- физически регистрируемое состояние
- время жизни  $10^{-12}$  с

Не путать **ПК** и **ПС**!

**ПС** устойчиво; способно к самост. существ.



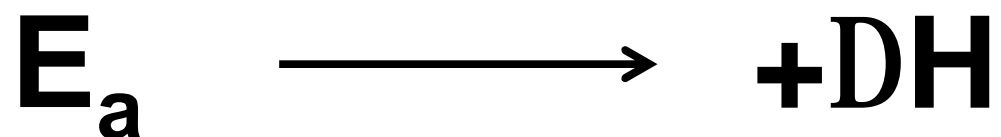
$$E_a = 168 \text{ кДж} < E_{\text{дисс.}} = 571 \text{ кДж}$$

$$E_{\text{дисс.}} -$$






Образование  $X^*$   
- энергетически выгодно



Основной постулат:




$$K_{xp}^* = \frac{[X^*]}{[A] \cdot [B]}$$

$$[X^*] = K_{xp}^* [A] \cdot [B]$$

Распад ПК

$P$  - частота распада

$$V = p [X^*]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V = p \cdot k_{xp}^* \cdot [A] \cdot [B] \\ V = k \cdot [A] \cdot [B] \end{array} \right.$$



$$\rightarrow k = p \cdot k_{xp}^* \quad \text{-основное уравнение ТПК}$$

$$\Delta G^{0*} = -RT \ln K_{x.p.}^* \quad K_{x.p.}^* = e^{-\frac{\Delta G^{0*}}{RT}}$$

**ТПК**  $k = p \cdot e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$



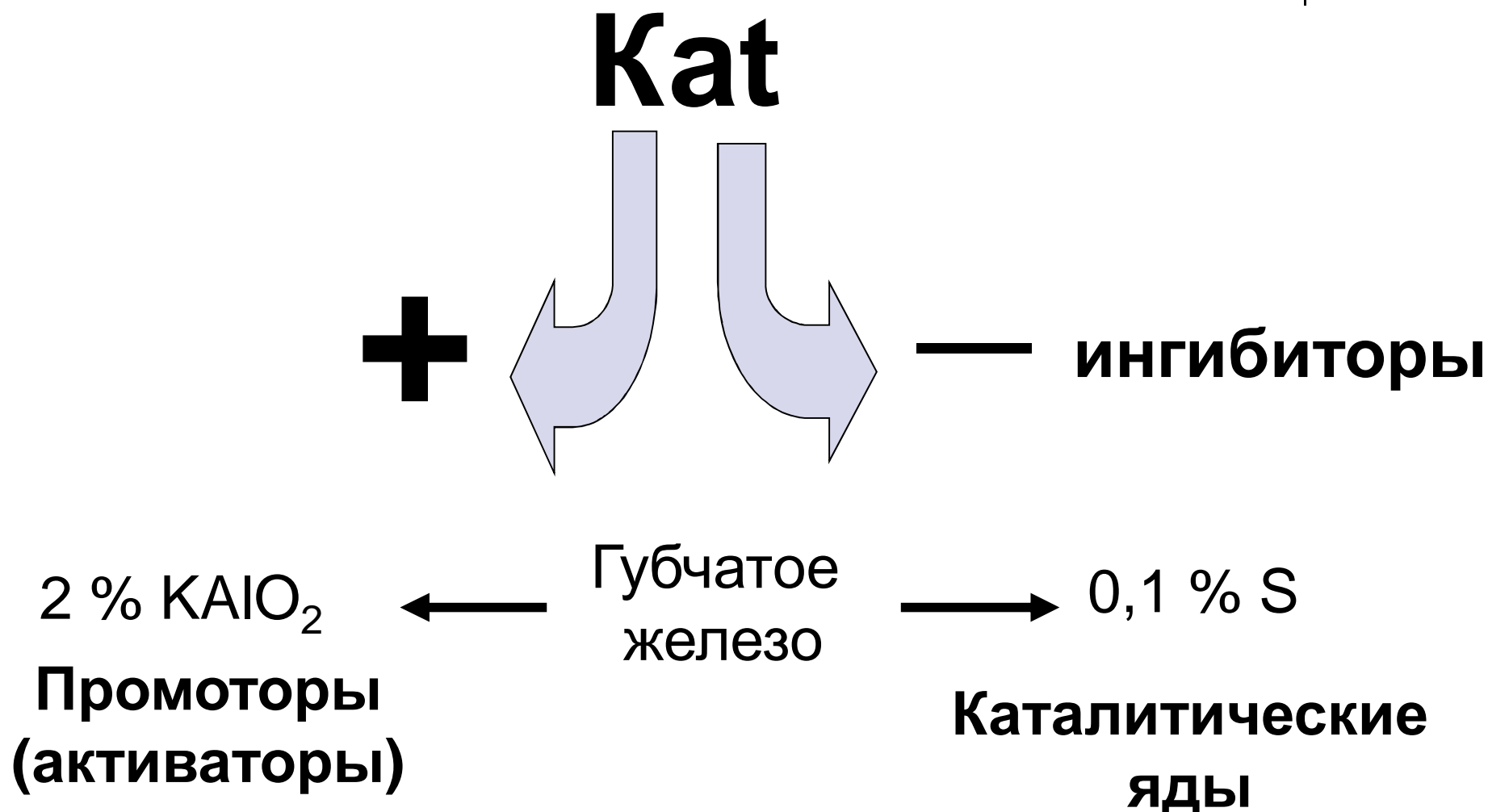
**ТАС**  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$

ТАС и ТПК – основа  
химической кинетики

# КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ



Катализ -



# Роль катализатора



$k$  - без kat

$k_{\text{кат}}$  - с kat

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$k_{\text{кат.}} = A \cdot e^{\frac{-E_{a \text{ кат.}}}{RT}}$$

$$\frac{k_{\text{кат.}}}{k} = \frac{A \cdot e^{\frac{-E_{a \text{ кат.}}}{RT}}}{A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}}$$

$$\ln \frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{E_a - E_{a \text{ кат}}}{RT}$$



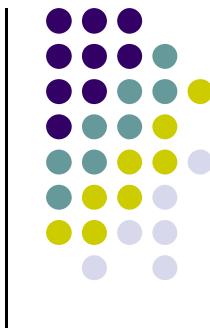
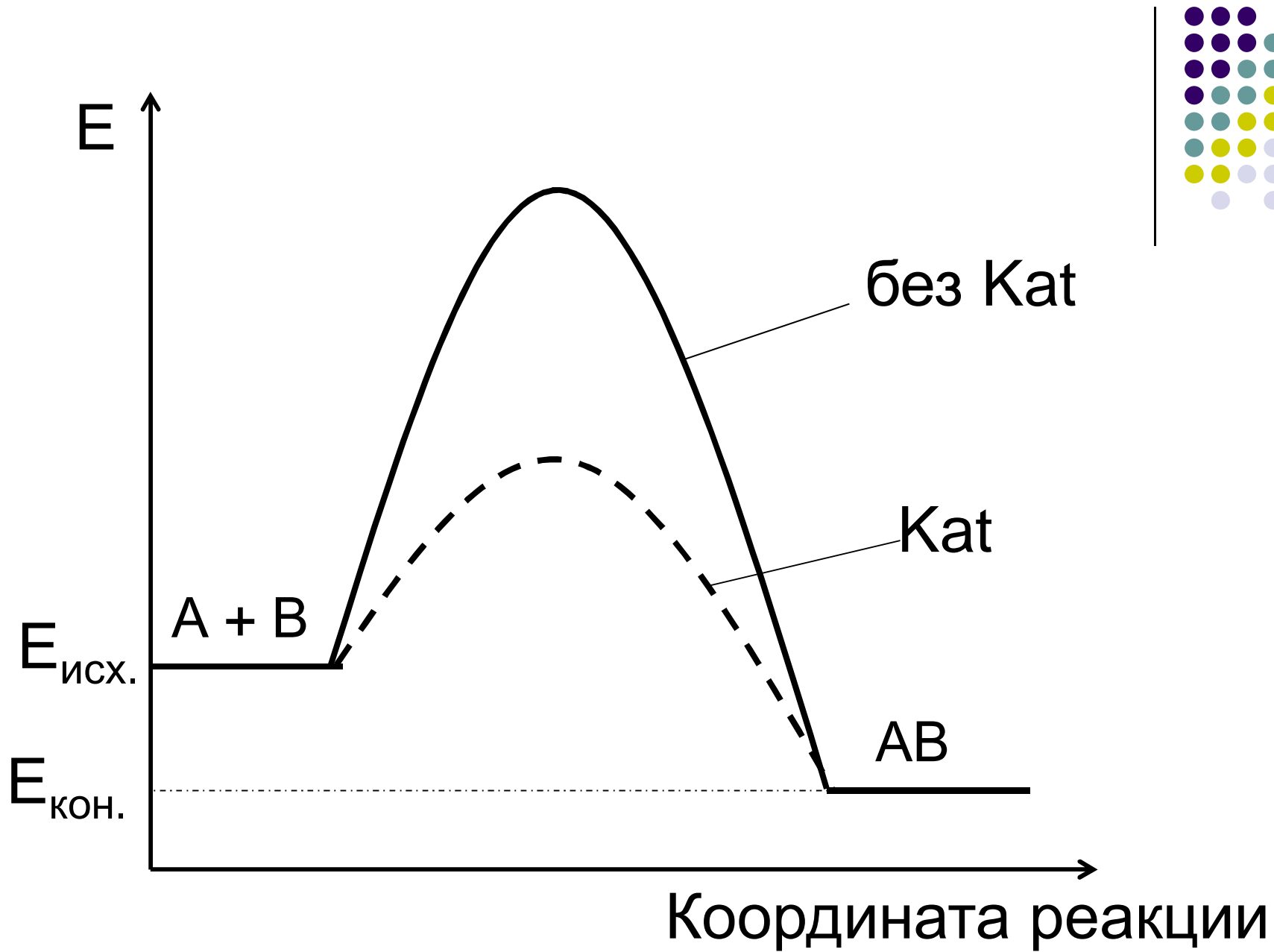
$$E_a \neq E_{a \text{ кат}}.$$

**+ Кат**

**E<sub>a</sub> ↓**

**- Кат**

**E<sub>a</sub> ↑**





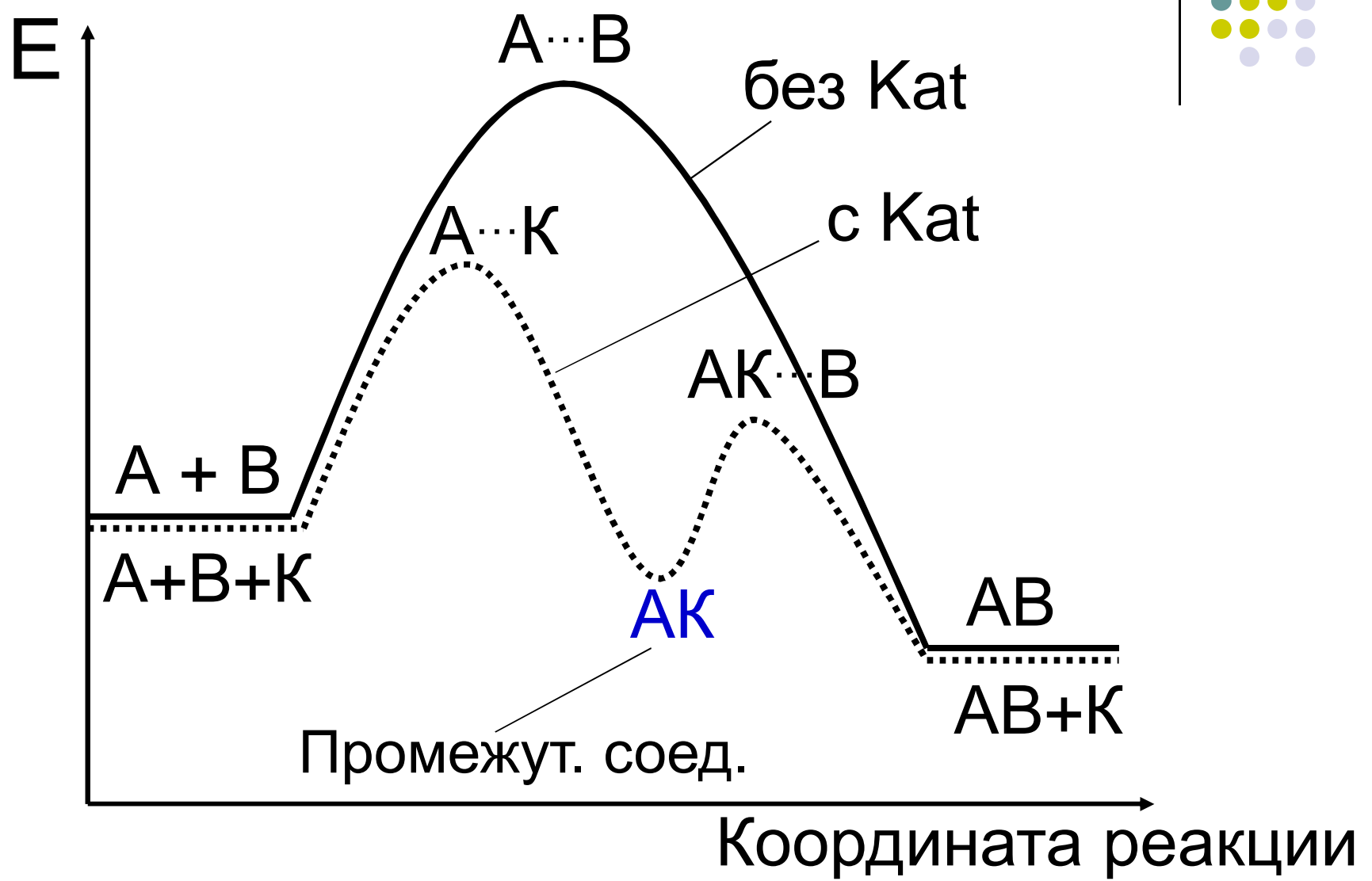
# Энергетическая диаграмма действия катализатора



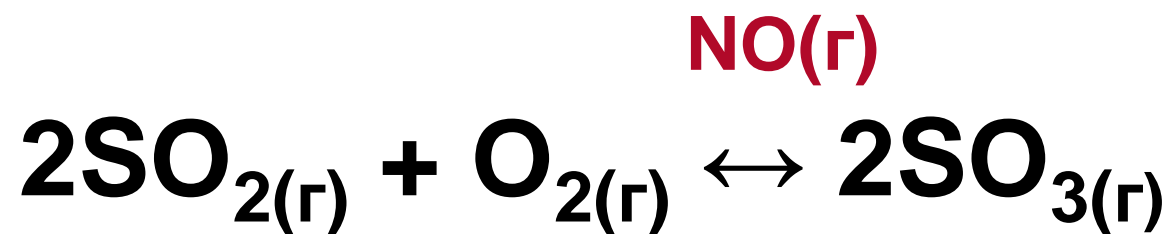
+ Kat



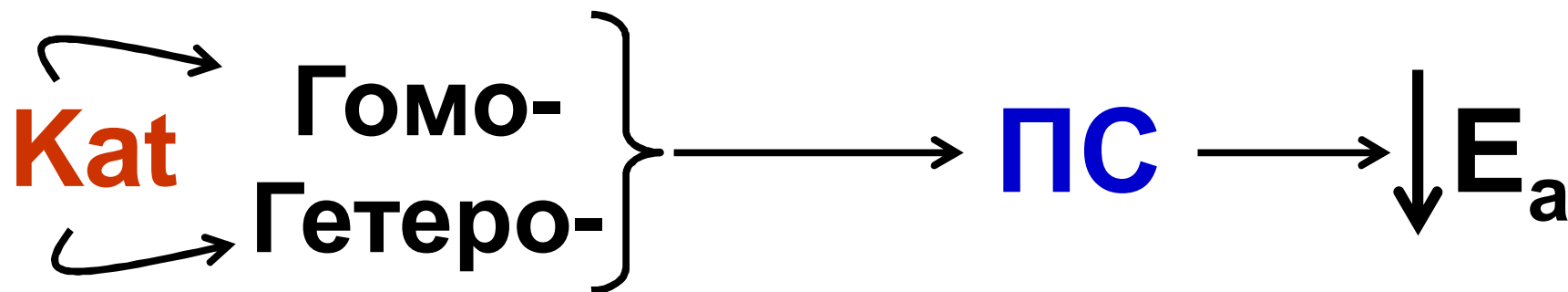
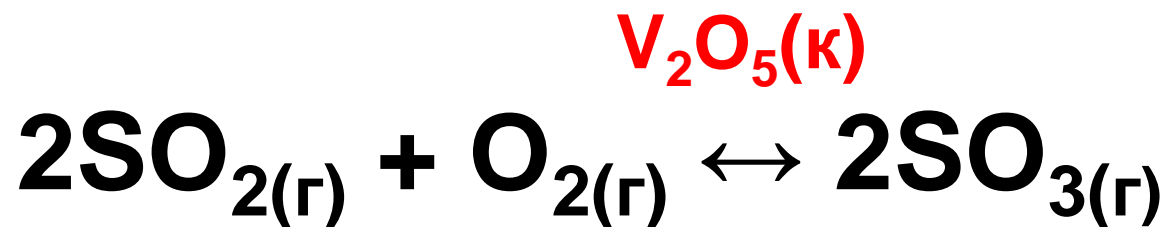
**AK** – промежуточное (устойчивое)  
соединение, в отличие от **ПК**



# Гомогенный катализ



# Гетерогенный катализ



# Теория активных центров (АЦ)

Тейлор Г., 1925 г.



1. Адсорбция мол. исх. в-в и образцов.  
ПС на АЦ (~0,1% пов-сти)
2. Ослабл. связей между атомами  
адс. молекул
3. Число и характер распол. АЦ и их  
соответствие стр-ре исх. молекул.

# Биокатализ

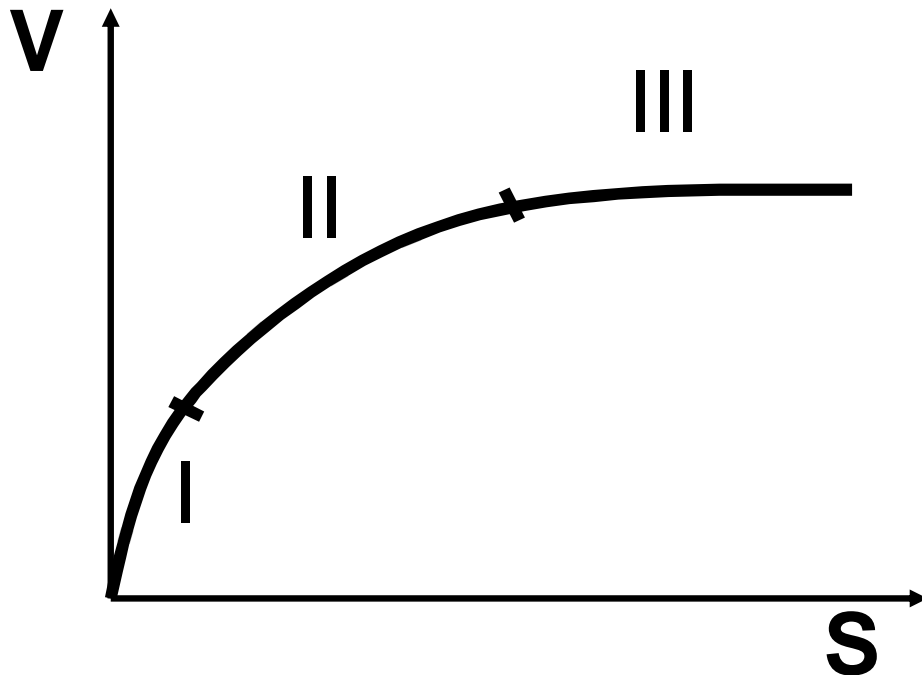
Ферментативные реакции – пример каталитических процессов



$$V \text{ (R)} f(C_{\text{ферм.}}; C_{\text{субстр.}})$$

$$C_{\text{ферм.}} \uparrow; V \uparrow$$

$$C_{\text{субстр.}} \uparrow; \text{кинетич. кр. с 3-мя уч.}$$



I - 1 пор.

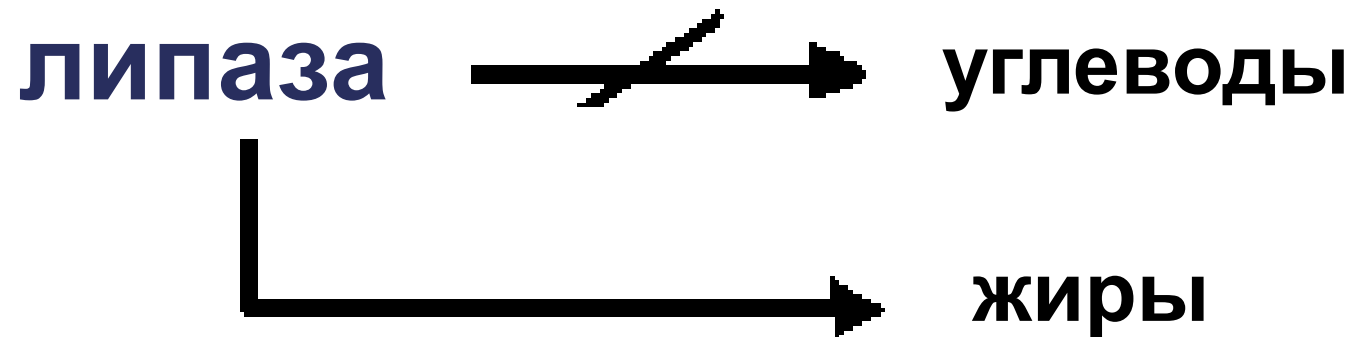
II - опр. эксперим.

III - нулевой пор.

# Особенности биокатализа



- специфичность действия





• **высокая каталитическая  
активность**



**1 – ый пример**

**Гидролиз мочевины  $\Delta G < 0$**

**Вода**       $K = 7,4 \cdot 10^{-7}$        $E_a = 100$  кДж/моль

**Уреаза**       $K = 5 \cdot 10^6$        $E_a = 30$  кДж/моль

$n = 10^{13}$  раз

## 2 – й пример



**Kat - Pt**

$$E_a = 48 \text{ кДж/моль}$$
$$V \uparrow \text{ в } 20\,000 \text{ раз}$$

**Фермент  
каталаза**

$$E_a = 23 \text{ кДж/моль}$$
$$V \uparrow \text{ в } 3 \cdot 10^{11} \text{ раз}$$

1 молекула фермента каталазы в течение 1с способна расщеплять 100 тыс. молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$

Pt в 1000 раз менее эффективна, чем каталаза

• условия работы:



$T = 37 - 40^{\circ}\text{C}$

$P \approx 1 \text{ атм}$

узкий интервал значений pH

Примеры:

**Фермент**

**субстрат**

**pH**

Уреаза

мочевина

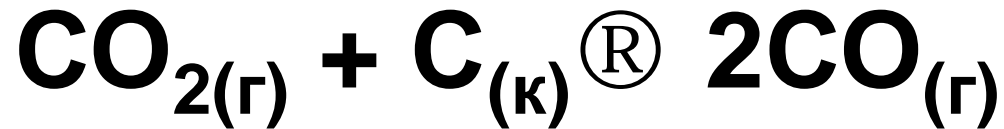
6,7

Пепсин

белок

1.5 – 2.0

# Особенности кинетики гетерогенных реакций



I.  $V = k' [\text{CO}_2] \cdot [\text{C}] \quad [\text{C}] = \text{const} = k''$

$$V = k' k'' [\text{CO}_2] = k [\text{CO}_2]$$

## II. Степень дисперсности

Пирофорные свойства металлов:  
Fe, Co, Ni; диаметром около 5 мкм

## III. Скорость диффузии



# **Сложные реакции**

**Параллельные**

**Последовательные**

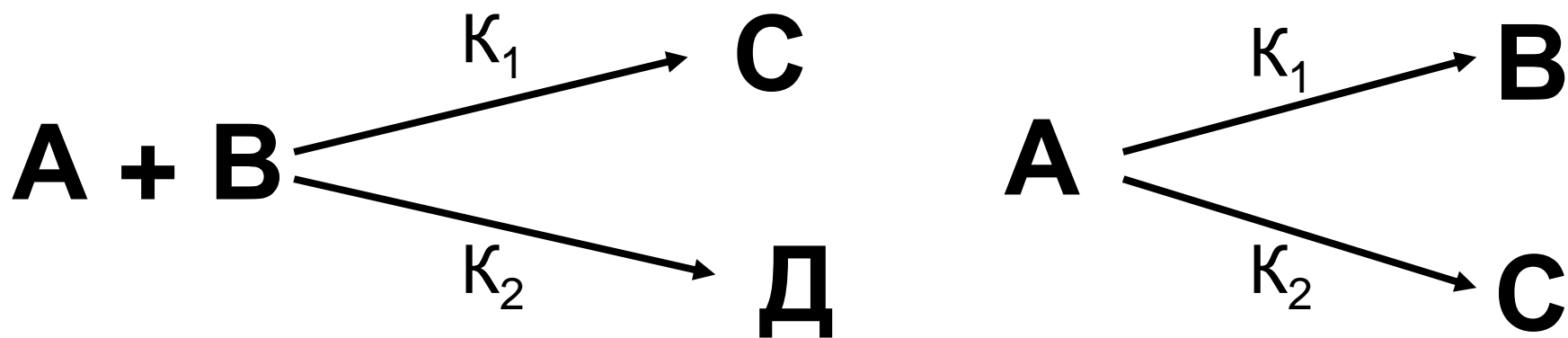
**Сопряжённые**

**Обратимые**

**Свободнорадикальные  
(цепные)**

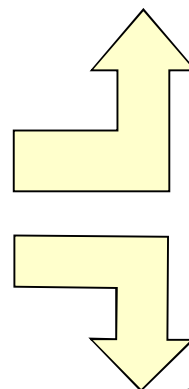
**Фотохимические**

# Параллельные реакции



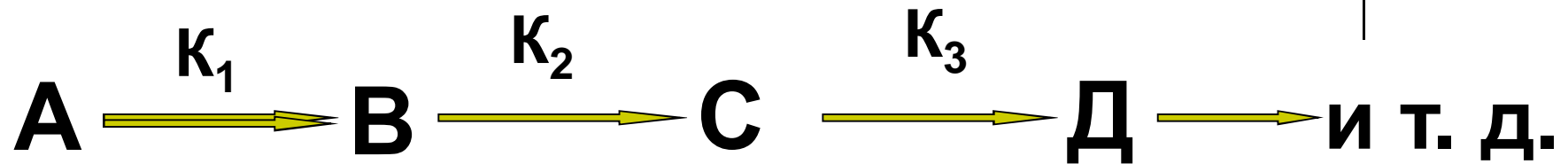
Орто - 56%

Толуол +  $\text{HNO}_3$



Пара - 30%

# Последовательные реакции



# Сопряжённые реакции



при условии протекания реакции



**Синтез белка**  $\Delta G > 0$

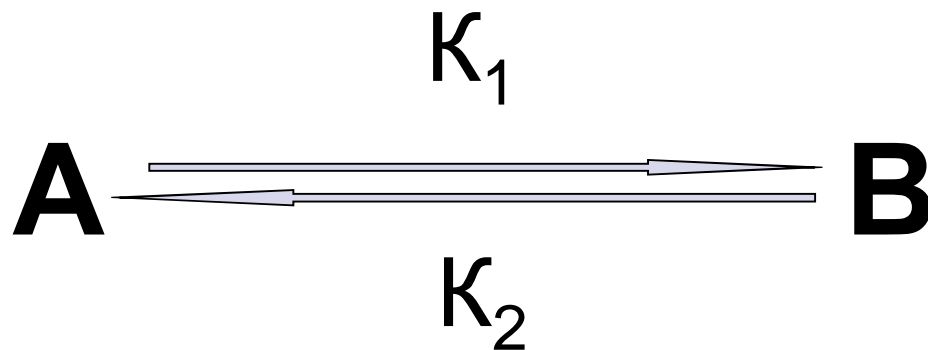
эндоэргоническая

**При гидролизе АТФ**  $\Delta G < 0$

экзоэргоническая



# Обратимые реакции



$$V_{np.} = k_1 \cdot [A] \quad V_{обр.} = k_2 \cdot [B]$$

$$V_{np.} = V_{обр.}$$

$$k_1 \cdot [A] = k_2 \cdot [B]$$



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{[A]} = k_{x.p.}$$

# Свободнорадикальные (цепные) реакции



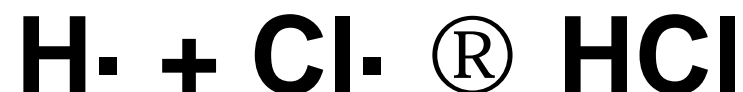
• инициирование цепи:



• развитие цепи:



• обрыв цепи:



# Фотохимические реакции



**Kat** → **хлорофилл**



$g$  - КВАНТОВЫЙ ВЫХОД

$$g = \frac{\text{число фотохимических превращений}}{\text{число поглощённых квантов энергии}}$$

$g \gg 1$  → цепной механизм

