

Химическая кинетика

Задачи химической кинетики:

1. Установление факторов, влияющих на скорость хим. реакций;
2. Установление механизмов химических реакций.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМ. КИНЕТИКИ

Простые реакции – протекают в одну стадию и их стехиометрическое уравнение правильно отражает реальный ход реакции.



Сложные реакции – протекают через несколько стадий. Стехиометрическое уравнение не отражает реального хода процесса и является выражением суммарного результата нескольких стадий.





Промежуточное соединение



Механизм химической реакции — это совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция.

Каждая отдельная стадия, через которую идет реакция называется **элементарным актом реакции** (это простая реакция).

Гомогенные реакции протекают в пределах одной фазы.



Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз.



Скорость гомогенных химических реакций

Средняя скорость - это изменение концентрации любого из участвующих в реакции веществ в единицу времени.

$$V_{\text{ср.}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right], \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}} \right]$$

Знак «-», если ΔC исходных веществ;
«+», если ΔC продуктов реакции.

Мгновенная скорость – это скорость в данный конкретный момент времени. Чем меньше промежуток времени Δt , тем ближе средняя скорость (V) к мгновенной скорости реакции:

$$V_{\text{МГН.}} = \lim_{t \rightarrow t^0} V_{\text{ср.}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}$$

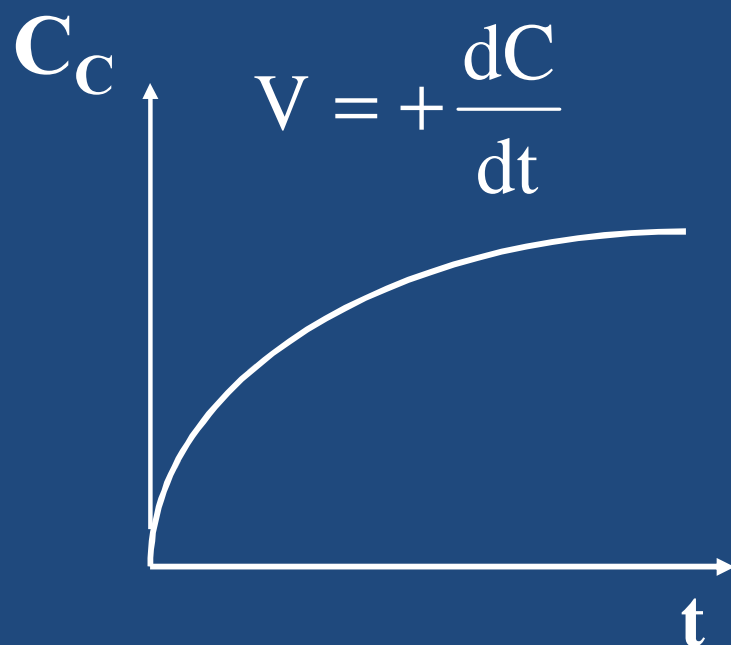
Измеренные по разным веществам скорости не равны, а пропорциональны одна другой.

Измерение скорости хим. реакции

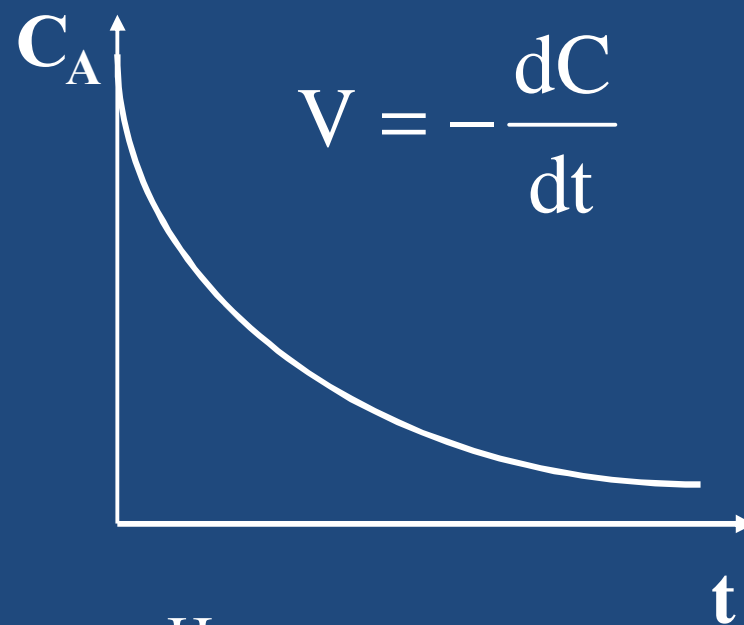
1. Прямые методы.

При определении скорости реакции производят измерение концентрации реагентов в зависимости от времени.

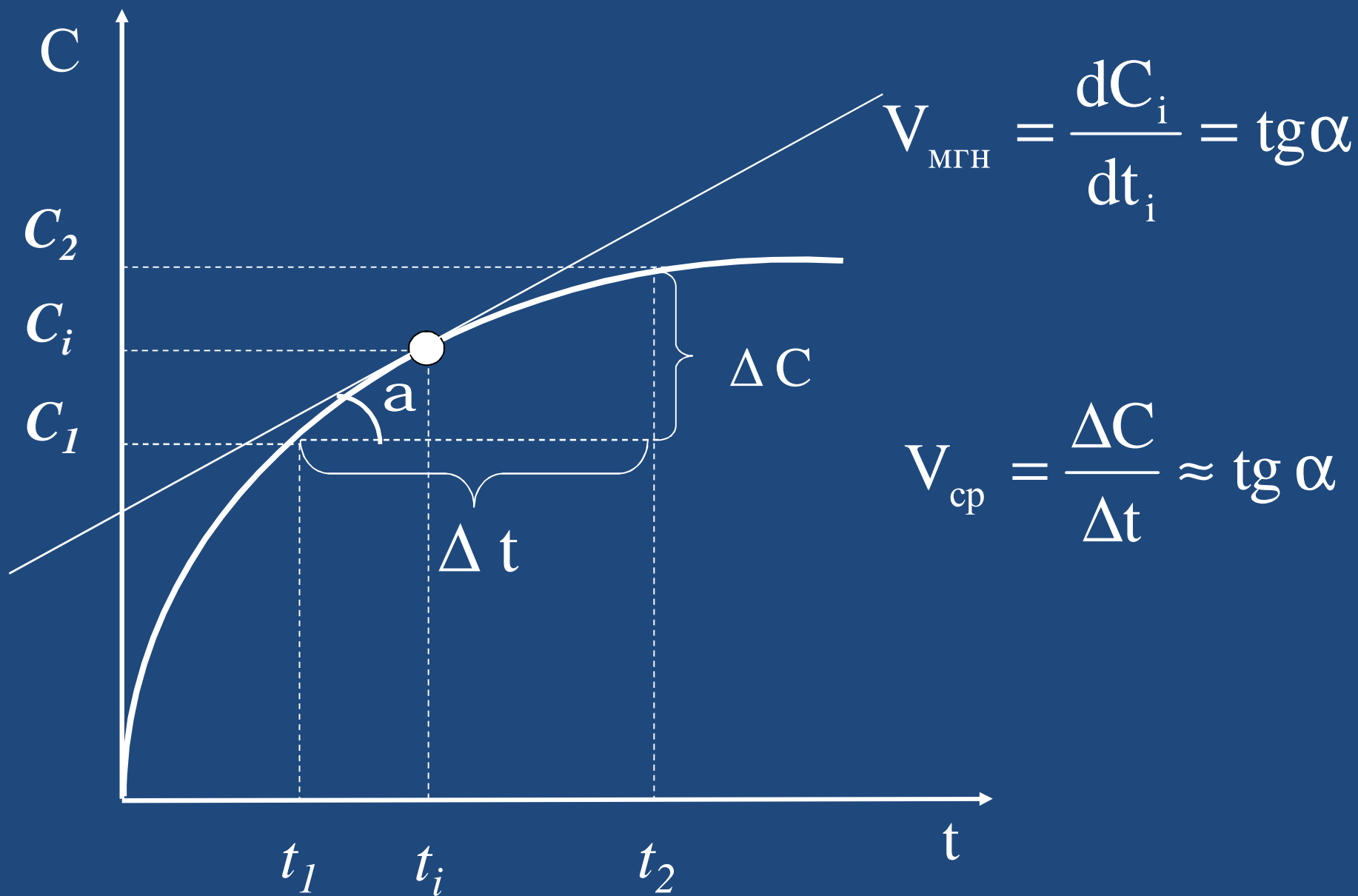
Графическая зависимость концентрации какого-либо вещества от времени в ходе процесса химического превращения, называется кинетической кривой.



Изменение концентрации
продукта - C

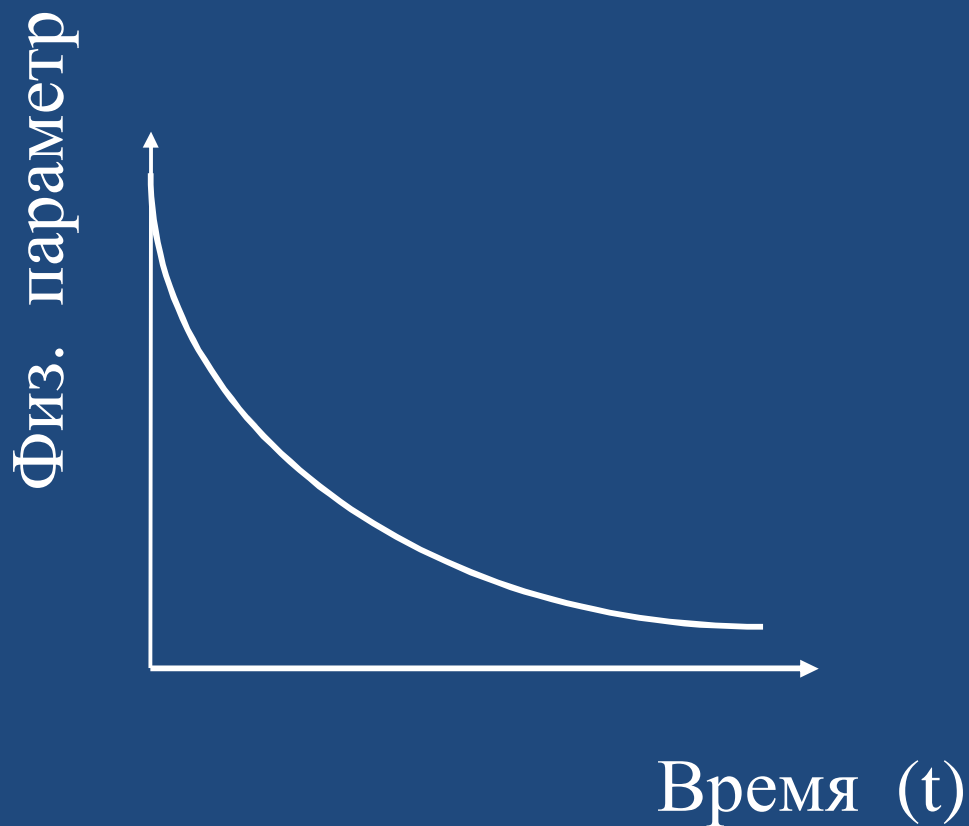


Изменение
концентрации исходного
вещества - A



Чем меньше Δt , тем ближе численно $V_{\text{ср.}}$ и $V_{\text{МГН.}}$

2. Косвенные методы — когда во время химического превращения следят за изменением рН раствора, электропроводности, показателя преломления, оптической плотности и т.д.



Факторы, влияющие на скорость хим. реакции

1. Природа реагирующих веществ
2. Концентрация
3. Температура
4. Давление (для газов)
5. Катализатор
6. Степень измельчения реагирующих веществ
(для тв. в-в).

Зависимость $V_{\text{х.р.}}$ от концентрации. Основной постулат хим. кинетики:

«Мгновенная скорость хим. реакции при постоянной t прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях некоторых чисел, определяемых опытным путем»



$$V = k_V \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad \text{кинетическое уравнение}$$

 Константа скорости реакции

Физич. смысл k_V – это скорость химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л. При $[A]=1$ моль/л и $[B]=1$ моль/л $\Rightarrow k_V = V_{\text{мгн.}}$ (удельная скорость реакции)

Химич. смысл k_V – количественная мера реакционной способности молекул; чем $> k_V$, тем более интенсивно протекает реакция.

m – порядок реакции по веществу А,

n – порядок реакции по веществу В,

$(m + n)$ – общий порядок реакции.

Порядок реакции - величина формальная. Может быть положительным, отрицательным, целым, дробным, нулевым числом. Порядок реакции определяется экспериментально, его нельзя предсказать заранее.

Для многих химических реакций порядок реакции по данному веществу не равен стехиометрическому коэффициенту.

Для простых реакций показатели степеней в кинетическом уравнении = стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции



$$V = k_v \cdot [\text{NO}_2]^1 \cdot [\text{NO}_2]^1$$

1867 г. К. Гульдберг и П.Вааге –

Закон действующих масс:

скорость **простой реакции** в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные коэффициентам в стехиометрическом уравнении.

Определение порядка реакции. Метод Оствальда.

$$V = k_V \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

1. Избыток в-ва B $\Rightarrow [B] = \text{const}$,
[A] \rightarrow V, 2 [A] \rightarrow 2V, 3 [A] \rightarrow 3V $\Rightarrow m = 1$

2. Избыток в-ва A $\Rightarrow [A] = \text{const}$,
[B] \rightarrow V, 2 [B] \rightarrow 4V, 3 [B] \rightarrow 9V $\Rightarrow n = 2$

3. Общий порядок $(m + n) = 3$

Классификация реакций по порядку

1. Реакции нулевого порядка

$$V_{\text{МГН.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^0 = k_v \quad k_v = \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right]$$

Скорость реакции не зависит от концентрации вещества.

Пример:

- а) фотохимические реакции: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$
б) разложение некоторых соединений на тв. пов-ти.

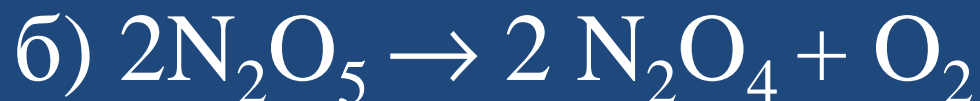
2. Реакции первого порядка

$$V_{\text{мгн.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^1$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации вещества.

$$k_v = [c^{-1}] \quad \text{или} \quad [\text{мин}^{-1}]$$

а) гидролиз сахарозы



в) радиоактивный распад

3. Реакции второго порядка

$$V_{\text{МГН.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^2;$$

$$V_{\text{МГН.}} = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot C^1 \cdot C^1$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации вещества в степени 2.

$$k_v = \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$$



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

Можно сравнивать между собой k_v
только для реакций одинакового
порядка !

Период полупревращения ($\tau_{1/2}$)

— это время, в течение которого прореагирует половина исходного вещества в химической реакции.

Для реакций нулевого порядка:

$\tau_{1/2}$ прямо пропорционален начальной концентрации C_0 .

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_v}$$

Для реакций первого порядка:

$\tau_{1/2}$ не зависит от концентрации.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_v} = \frac{0,693}{k_v}$$

Для реакций второго порядка:

$\tau_{1/2}$ обратно пропорционален начальной концентрации C_0 .

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_v \cdot C_0}$$

Молекулярность реакции

Определяется числом молекул, одновременно сталкивающихся и приводящих к химическим превращениям. Молекулярность характеризует элементарный акт реакции, т.е. простую реакцию. Имеет вполне определенный химический смысл.



Тетрамолекулярных реакций нет !

Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают.



$$V = k_v \cdot [\text{NO}_2]^1 \cdot [\text{NO}_2]^1$$

$$\text{общ. порядок} = m + n = 2$$

Для сложных реакций эти понятия чаще всего не совпадают.



Кажущаяся молекулярность = 3

Экспериментально найденный порядок реакции = 2

I-я ст. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HOI} + \text{H}_2\text{O}$ (медленная)

$$\frac{dC}{dt} = k_v \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^1 \cdot [\text{HI}]^1 \quad \text{лимитирующая} \quad (\mathbf{m + n}) = \mathbf{1+1 = 2}$$

II-я ст. $\text{HOI} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (быстрая)

Общая скорость реакции определяется наиболее медленной стадией. Эта стадия называется **лимитирующей** или **определяющей**.

Влияние температуры на скорость химических реакций

- T V_{х.р.} -

T → V_T

T+10 → V_{T+10}

$$\frac{V_{T+10}}{V_T} = \gamma$$

Температурный коэффициент Вант-Гоффа

Правило Вант-Гоффа (1884)

При повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

$$\gamma = 2 \dots 4$$

$$V_{T+10} = V_T \cdot \gamma$$

$$V_T = V_0 \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

g показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10^0

Пример:

$$\gamma = 2 ; \Delta T = 40$$

$$V_T = 16 V_0$$

Теория активных соударений (ТАС)

1888 г. С. Аррениус

1. Чтобы произошло химич. взаимодействие, между молекулами исходных веществ должно произойти соударение.
2. Не каждое соударение между молекулами исходных веществ приводит к химич. взаимодействию.

Воздух: 78% N_2 ; 21% O_2

Молекулы постоянно сталкиваются,
а хим. взаимодействия нет.

К хим. взаимодействию приводят лишь **активные соударения молекул**, которые обладают строго определенным запасом энергии.

Энергетический барьер (E') – минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было активным.



Высокий энергетический барьер, среднего запаса энергии этих молекул не хватает, чтобы его преодолеть!



$E_{\text{нач.}}$ - средний запас энергии исх. молекул

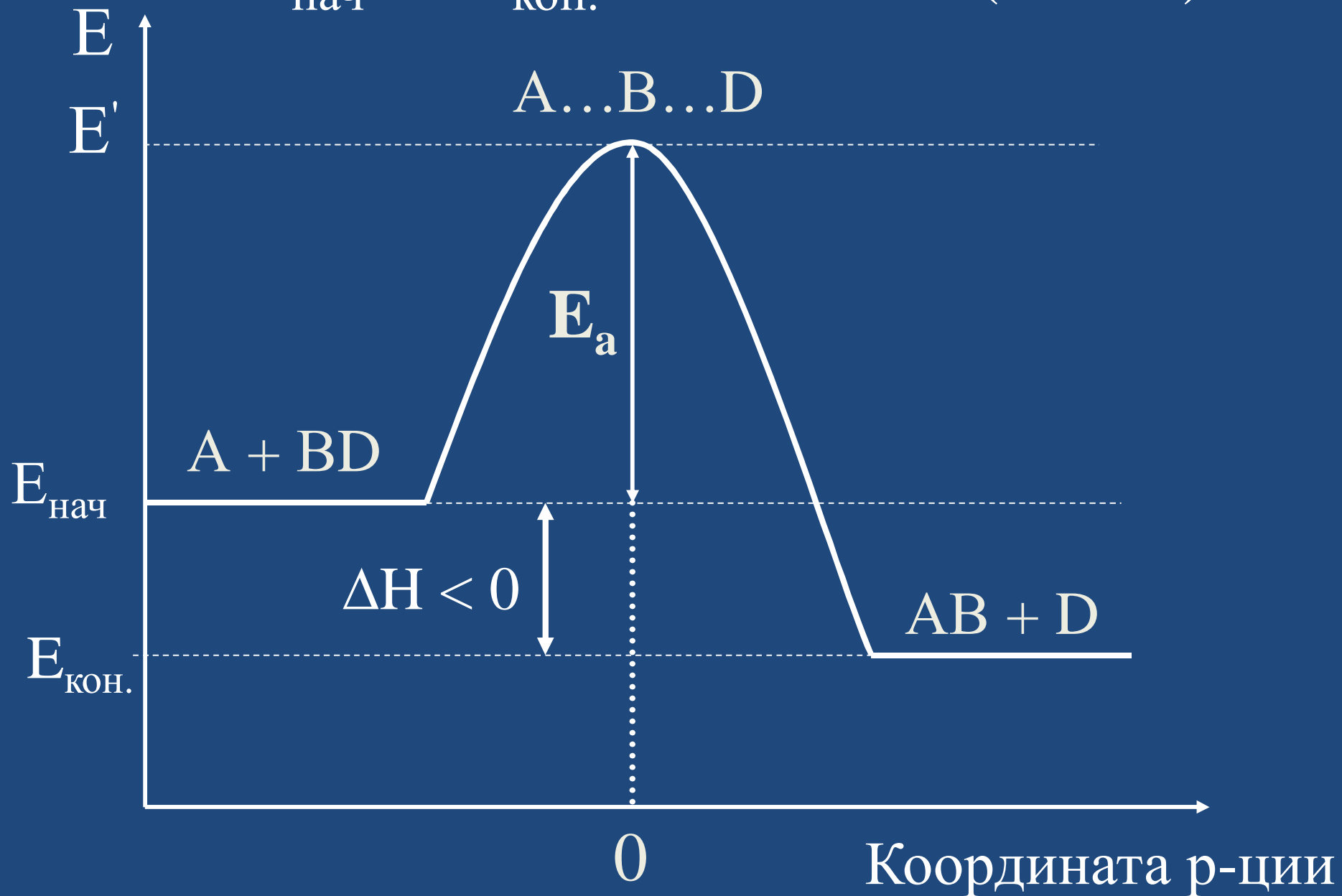
$E_{\text{кон.}}$ - средний запас энергии продуктов

E' – энергетический барьер реакции

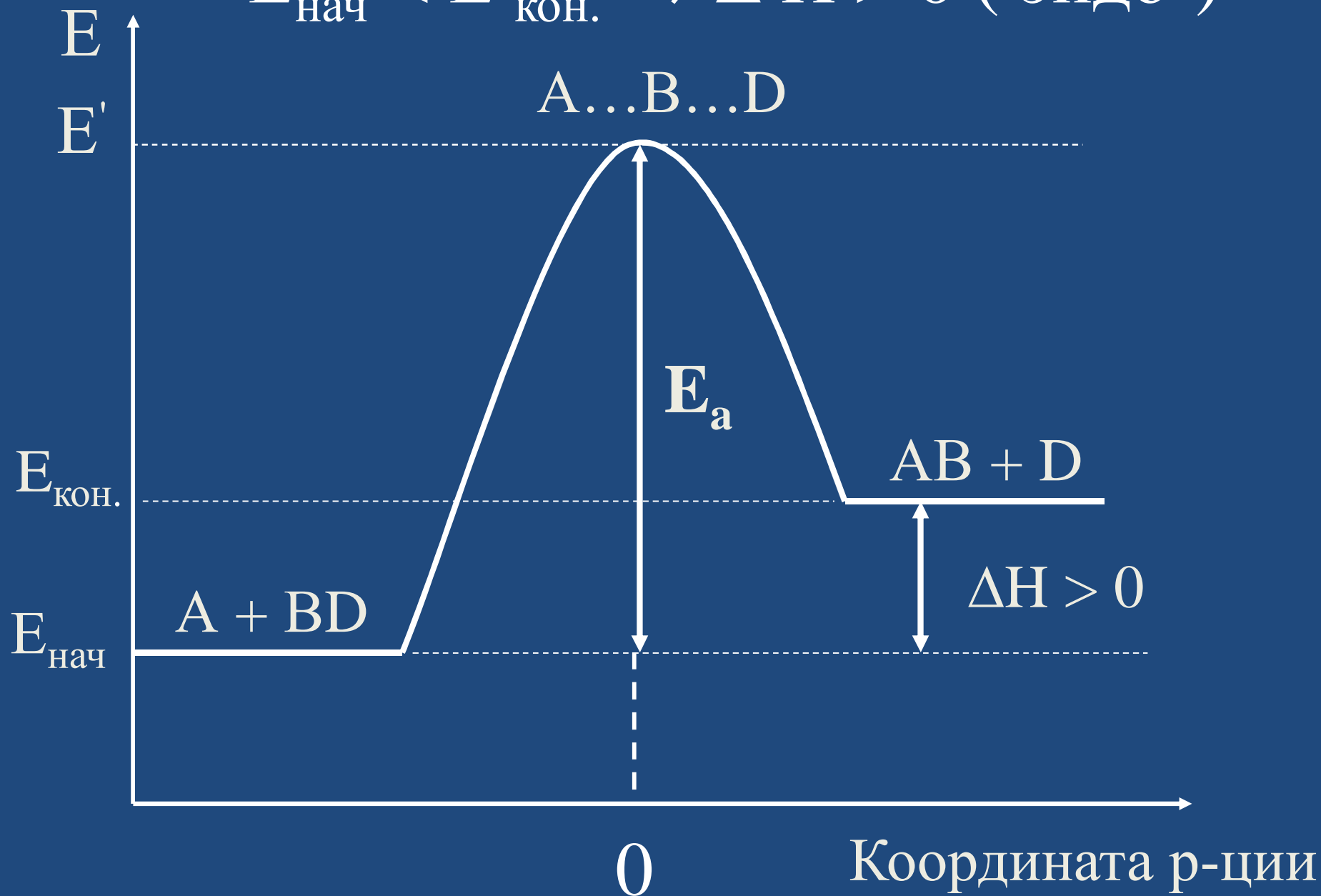
E_a – энергия активации – это дополнительное количество энергии, которое надо добавить к средней энергии молекул исходных веществ, чтобы их соударение стало активным.

Чем $\uparrow E_a$, тем $\downarrow k_v$ и тем значительнее влияет на нее изменение температуры.

$$E_{\text{нач}} > E_{\text{кон.}} \Rightarrow \Delta H < 0 \text{ (экзо-)}$$



$$E_{\text{нач}} < E_{\text{кон.}} \Rightarrow \Delta H > 0 \text{ (эндо-)}$$



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

Уравнение
Аррениуса

A — общее число соударений между молекулами
в ед. времени в ед. объема.

$e^{-\frac{E_a}{RT}} = \alpha$ — доля активных соударений.

k_v - константа скорости, это число **активных соударений** \Rightarrow количественная характеристика реакционной способности молекул.

Почему при увеличении T увеличивается $V_{x.p.}$?

1. При $\uparrow T \Rightarrow$ общ. число двойных соударений (A) \uparrow
При $\uparrow T$ на 100^0 $A \uparrow$ в 1,2 раза

2. $E_a = 200$ кДж/моль, $T = 300$ К; $\alpha = ?$

$$\alpha = 10^{-\frac{200\,000}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 300}} = 10^{-35}$$

$E_a = 200$ кДж/моль, $T = 400$ К; $\alpha = ?$

$$\alpha = 10^{-\frac{200\,000}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 400}} = 10^{-26}$$

При $\uparrow T$ на 100^0 α увеличилась в 1 миллиард раз !

$$E_a = 100 \text{ кДж/моль}, \quad T = 400 \text{ К}; \quad \alpha = ?$$

$$\alpha = e^{-\frac{E_a}{RT}} = 10^{-\frac{E_a}{2,3 \cdot RT}} = 10^{-\frac{100\,000}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 400}} = 10^{-13}$$

При $\downarrow E_a$ α увеличилась еще в 10^{13} раз !

Вывод: чем $\uparrow T$ и $\downarrow E_a$, тем
 $\uparrow \alpha$ (доля активных соударений)
 $\Rightarrow \uparrow k_v \Rightarrow \uparrow V_{x.p.}$

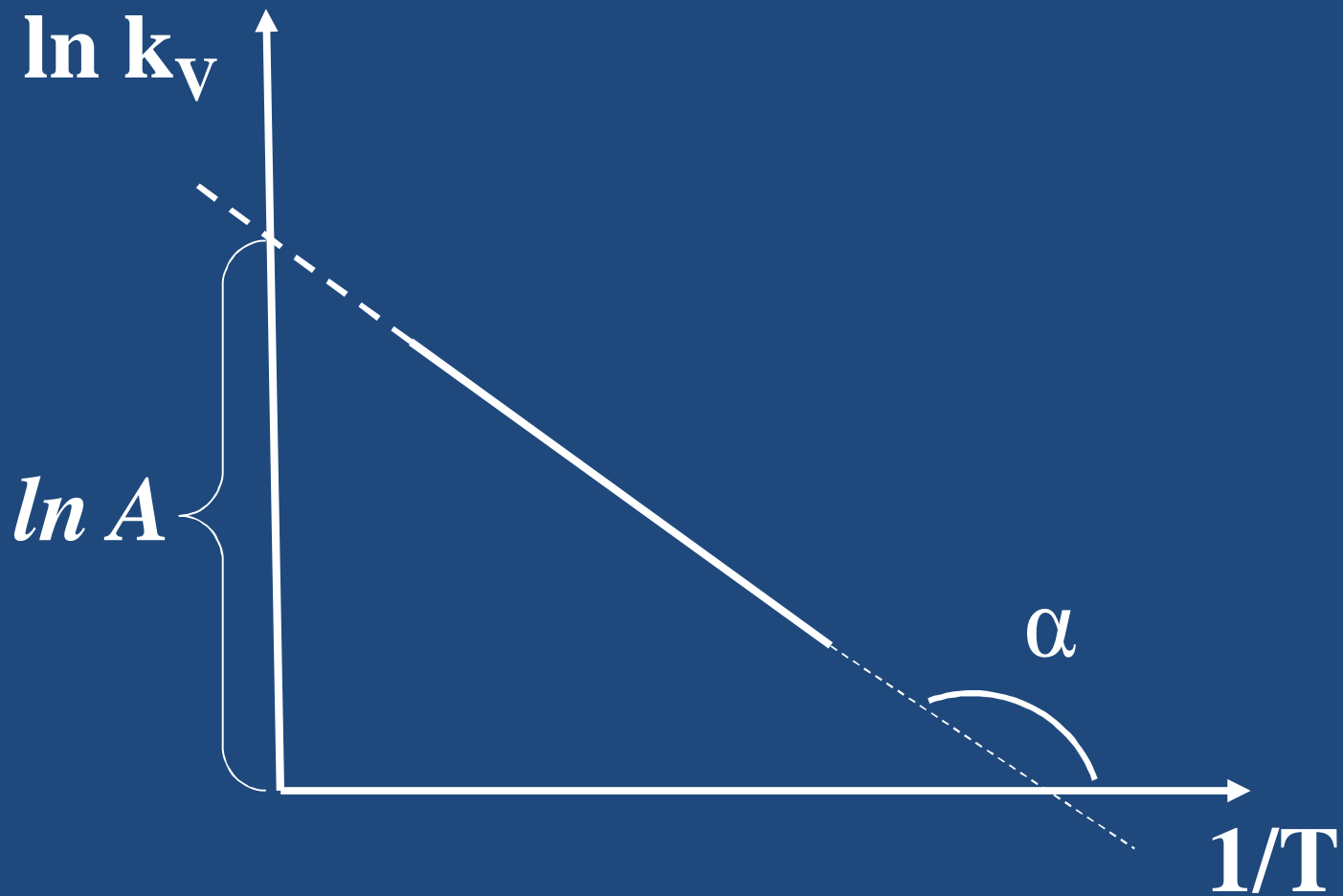
Графический метод определения E_a

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

$$\ln k_v = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

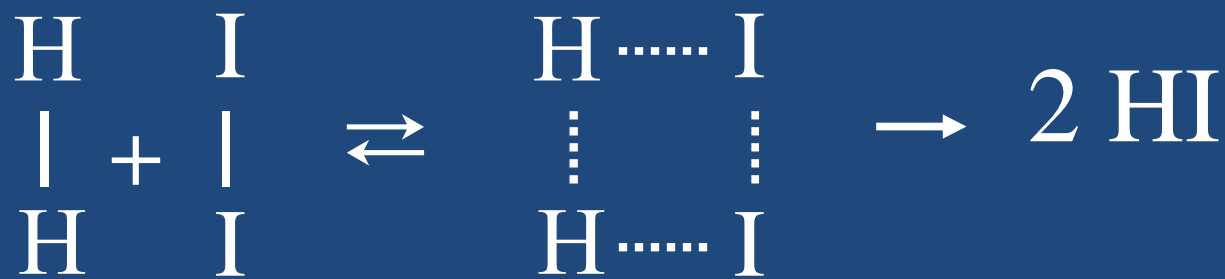
$$\ln k_v = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Заключается в определении k_v при разных T



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

Теория переходного комплекса(ТПК) (1935 г. Эйринг, Эванс, Поляни)



↓
Переходный комплекс (ПК)

ПК – это такое состояние взаимодействующих молекул, когда старые связи еще не разорвались, а новые связи в молекулах продуктов реакции еще не образовались, но перераспределение связей уже началось в момент столкновения.

Время жизни ПК $\sim 10^{-12}$ с.

Основные положения ТПК



ПК

1. Между концентрацией исходных веществ и концентрацией ПК в реакционной системе устанавливается хим. равновесие

$$K_{\text{х.р.}}^{\neq} = \frac{[X^{\neq}]}{[A] \cdot [B]} \quad [X^{\neq}] = K_{\text{х.р.}}^{\neq} \cdot [A] \cdot [B]$$

2. Количественной характеристикой необратимого разрушения ПК с образованием продуктов реакции служит частота распада ПК - ρ

$$V = [X^\ddagger] \cdot \rho$$

Скорость хим. р. Частота распада ПК

$$V = K_{x.p.}^{\neq} \cdot [A] \cdot [B] \cdot p$$

$$V = k_v \cdot [A] \cdot [B]$$

$$\cancel{k_v \cdot [A] \cdot [B]} = p \cdot K_{x.p.}^{\neq} \cdot \cancel{[A] \cdot [B]}$$

$$k_v = p \cdot K_{x.p.}^{\neq}$$

Основное ур-е ТПК

Все хим. реакции проходят через образование ПК (A ... B ... C ... D)

Преобразование осн. ур-я ТПК в термодинамическую форму

Станд. своб. энергия обр-я ПК

$$\Delta G^{0\neq} = -RT \ln K_{\text{х.р.}}^{\neq} \quad K_{\text{х.р.}}^{\neq} = e^{-\frac{\Delta G^{0\neq}}{RT}}$$

$$k_v = p \cdot e^{-\frac{\Delta G^{0\neq}}{RT}}$$

ТПК

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

ТАС

Катализ и катализаторы

Катализ - это явление изменения V х.р. под влиянием катализаторов

Катализаторы – вещества , изменяющие V х.р., но сохраняющие при этом свой хим. состав и количество.

Ускоряют х.р. – «+» катализаторы

Замедляют х.р. – «-» катализаторы (ингибиторы)

Общий механизм действия катализатора

- Почему катализаторы изменяют V х.р. ?



Кат. не оказывает влияния

+ kat \downarrow E_a

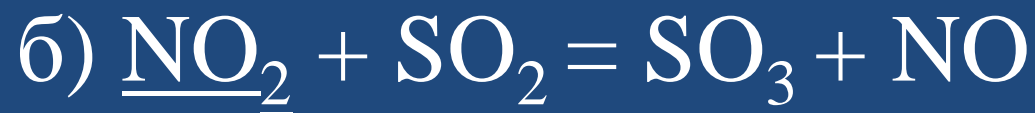
- kat \uparrow E_a

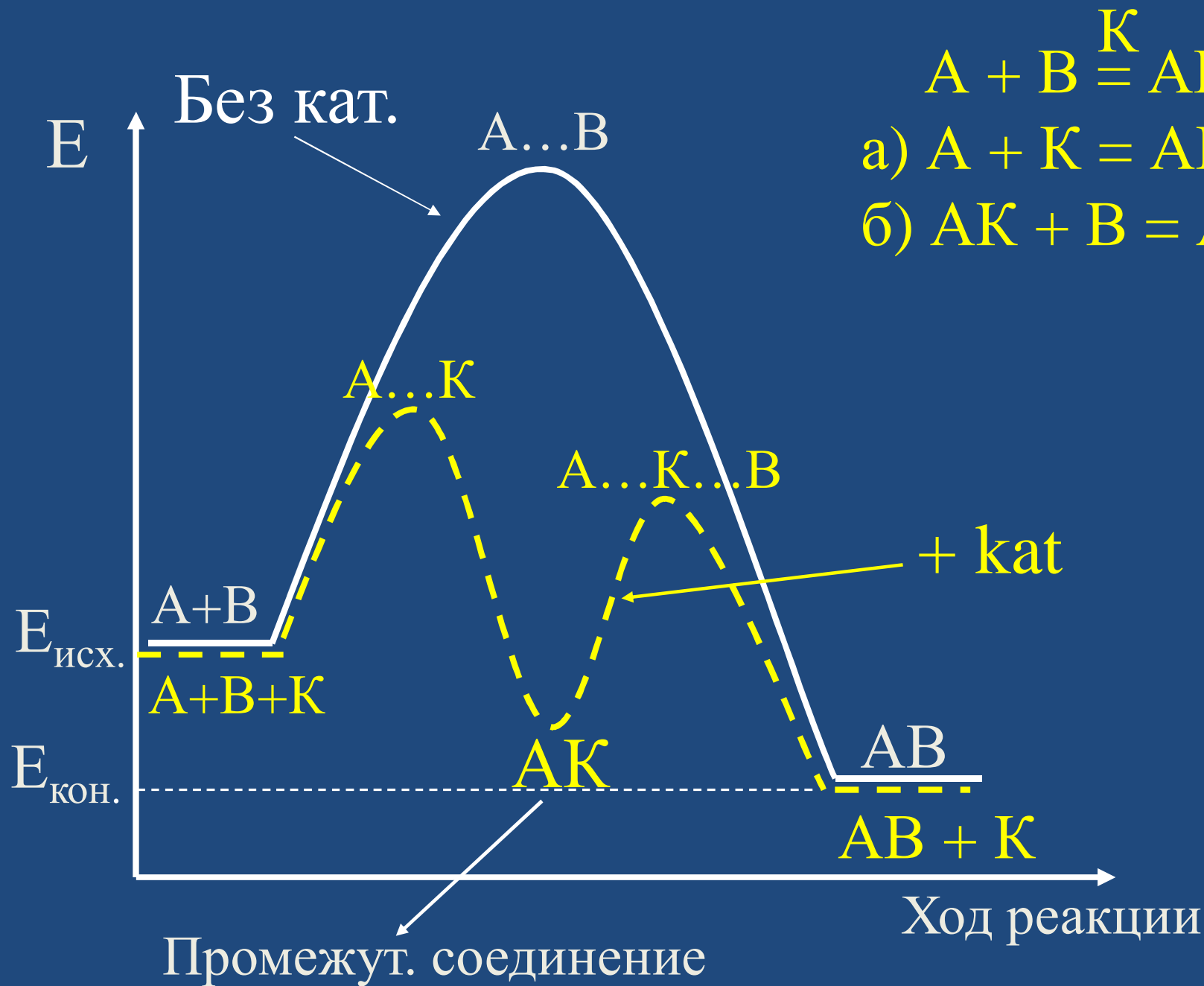
Гомогенный катализ



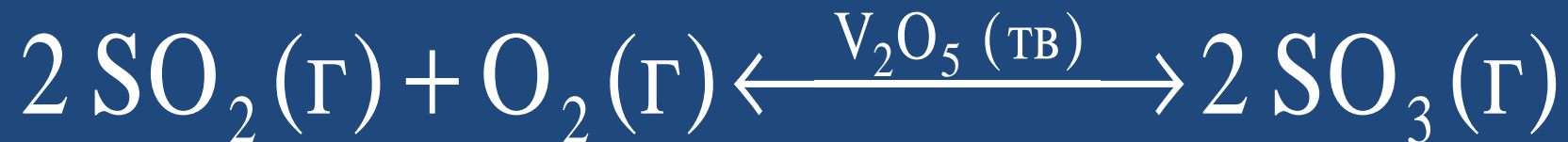
Теория промежуточных соединений
(не путать с ПК!)

Промежуточное соединение – устойчивое соединение с устойчивыми хим. связями.





Гетерогенный катализ



Адсорбционная теория катализа

1. Локальное увеличение концентрации исх. веществ на активных центрах катализатора

$\Rightarrow \uparrow V_{\text{х.р.}}$

2. На активных центрах идет ослабление или разрушение хим. связей в молекулах исх. веществ

Биокатализ

Химические процессы в живых организмах осуществляются при помощи **биологических катализаторов** – ферментов. Все известные в настоящее время ферменты являются белками, многие из которых содержат ионы металлов.



Отличительные особенности ферментов от хим. катализаторов

1. Высокая специфичность :

«один фермент – одна реакция»

Например, амилаза, которая содержится в слюне, легко и быстро расщепляет крахмал, но не расщепляет сахарозу.

2. Высокая каталитическая активность фермента.



а) без кат.: $E_a = 75$ кДж/моль;

б) кат.(Pt): $E_a = 48$ кДж/моль $V \uparrow$ в 20 000 раз;

в) фермент – каталаза : $E_a = 23$ кДж/моль
 $V \uparrow$ в $3 \cdot 10^{11}$ раз!

3. V зависит от концентраций
и субстрата и фермента : $\uparrow C_S \Rightarrow \uparrow V$, $\uparrow C_{\text{фер.}} \Rightarrow \uparrow V$,
4. «мягкие» внешние условия : $t \approx 37$ °С,
нормальное p , узкий интервал рН.
5. Отсутствие побочных эффектов в
биохимических реакциях с участием ферментов.

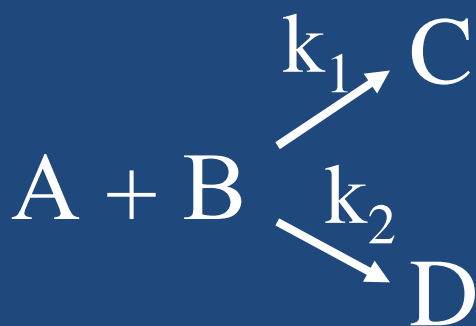
2. V р-ции зависит от площади соприкосновения реагирующих фаз, т. е. от дисперсности фаз.

3. От скорости диффузии реагирующих молекул.

Классификация сложных реакций

1. Параллельные

Реакции, в ходе которых из одних и тех же исходных веществ одновременно образуются несколько продуктов реакции.



Например, реакция разложения гидразина может идти по двум параллельным путям

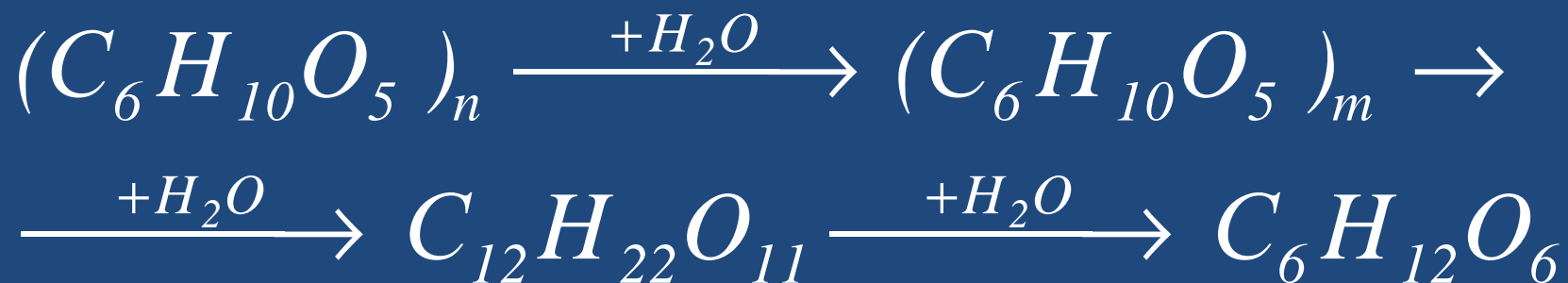


2. Последовательные

При последовательных реакциях продукты одной стадии являются исходными для последующей:



Гидролиз крахмала:



3. Сопряженные

$A \rightarrow B$ при условии, что $C \rightarrow D$

Синтез белка ($\Delta G > 0$, эндергоническая) идет при гидролизе АТФ ($\Delta G < 0$, экзергоническая)

4. Фотохимические

Реакции протекают под действием квантов света ($h\nu$): видимого света, инфракрасного или ультрафиолетового излучения.



Квантовый выход фотохимической реакции γ есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.

$$\gamma = \frac{\text{число молекул продуктов реакции}}{\text{число поглощенных квантов энергии.}}$$

5. Цепные:

Реакции протекают с участием свободных радикалов через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций.



- 1) Инициирование цепи: $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$
- 2) Развитие цепи:
 $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$
 $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$
- 3) Обрыв цепи или рекомбинация радикалов:
 $\text{H}\cdot (\uparrow) + \text{H}\cdot (\downarrow) \rightarrow \text{H}_2$
 $\text{Cl}\cdot (\uparrow) + \text{Cl}\cdot (\downarrow) \rightarrow \text{Cl}_2$
 $\text{Cl}\cdot (\uparrow) + \text{H}\cdot (\downarrow) \rightarrow \text{H}_2$

6. Обратимые

Реакции протекают в двух противоположных направлениях до установления состояния равновесия, когда $V_{\text{прям.}} = V_{\text{обр.}}$.



$$V_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[A] \cdot [B]; \quad V_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}}[C] \cdot [D]$$

При равновесии равны правые части уравнений.

$$k_{\text{пр.}}[A] \cdot [B] = k_{\text{обр.}}[C] \cdot [D], \text{ откуда}$$

$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}; \quad \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = K_{\text{х.р.}}$$