



Химическая КИНЕТИКА

Химическая кинетика - это раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций. Химическая кинетика изучает различные условия, влияющие на скорость реакций.

Знание химической кинетики позволяет управлять химическими реакциями, регулировать их скорость в желательном направлении.

Сбалансированность скоростей множества химических реакции позволяет живым системам регулировать метаболизм и поддерживать состояние гомеостаза.

Нарушение сбалансированности скоростей отдельных процессов вызывает различные патологические изменения.

Со скоростью химических реакций связана эффективность, продолжительность действия лекарственных препаратов, сроков выведения их из организма.

Гомогенные реакции - это реакции, при которых вещества находятся в одинаковых агрегатных состояниях (фазах). Реакции между двумя газами, двумя жидкостями или двумя твердыми веществами.



Гетерогенные реакции (неоднородные) - это реакции между веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях. Такие реакции идут на поверхности раздела фаз.



Кинетика гомогенных и гетерогенных реакций различна.

Реакции, проходящие в одну стадию, являются **простыми**;

сложные реакции протекают в несколько последовательных стадий.

По числу молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения, различают моно-, би-, тримолекулярные реакции.

Сложные реакции

Могут протекать:

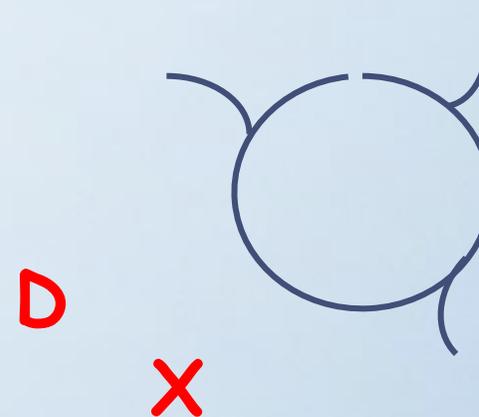
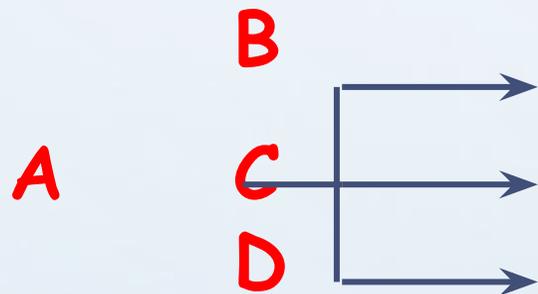
- последовательно друг за другом

- циклически

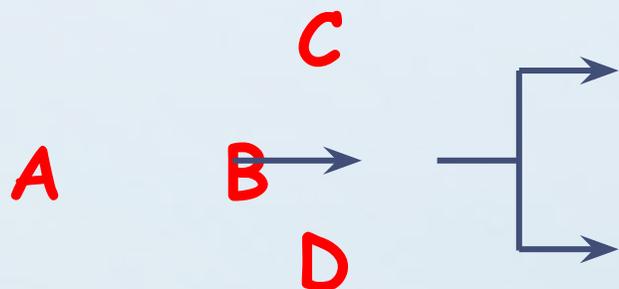


B

- параллельно

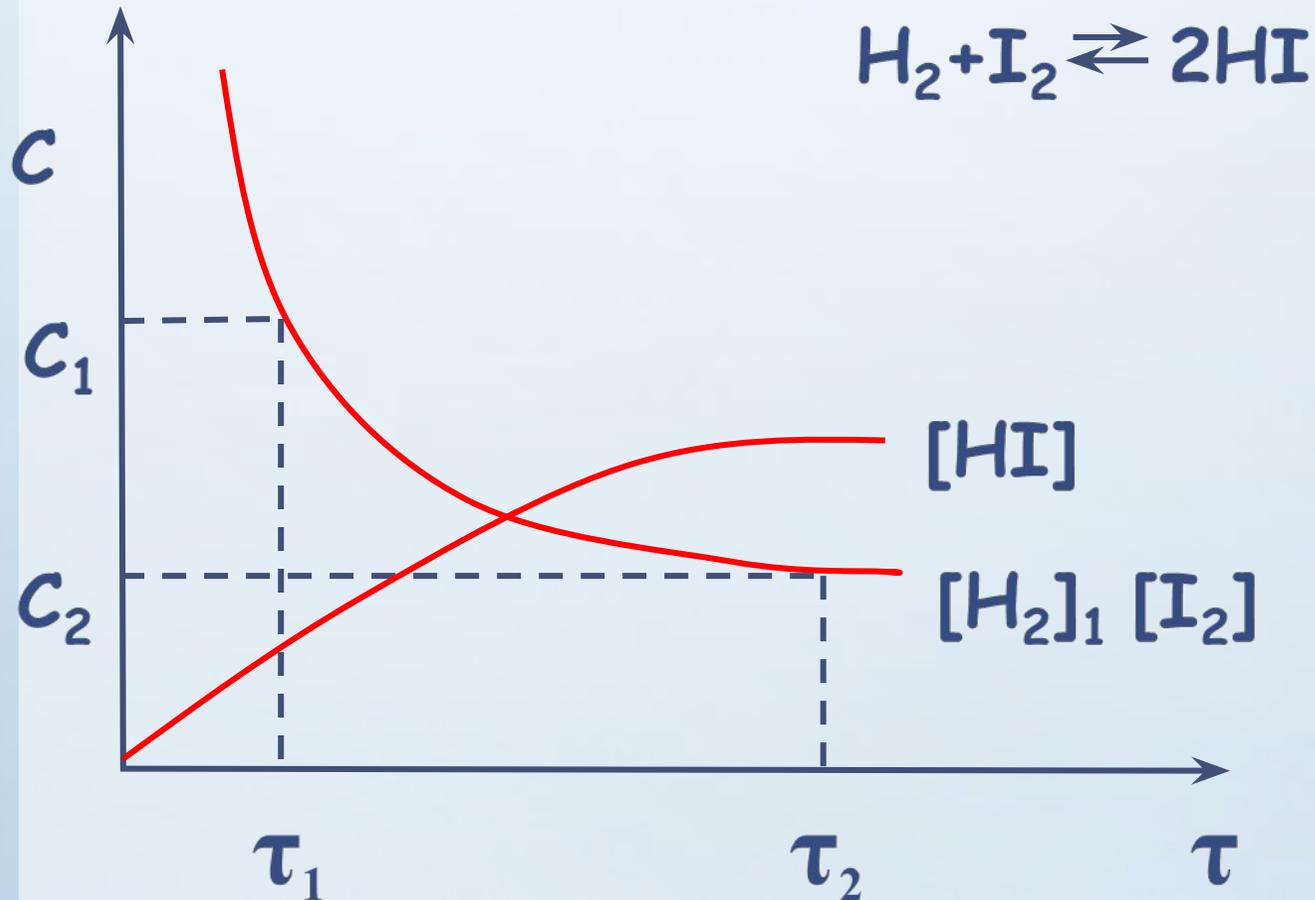


- последовательно-параллельно



Скорость химической реакции (v) – это изменение концентраций реагирующих веществ за единицу времени в единице объема.

$$v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$



$$\frac{\Delta C}{\Delta \tau} (H_2) < 0$$

$$\frac{\Delta C(HI)}{\Delta \tau} > 0$$

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Закон действующих масс



$v = K[A]^m \cdot [B]^n$ - кинетическое уравнение



Закон действующих масс - в кинетической форме (основное уравнение кинетики) гласит, скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции ($C(X)$ - молярная концентрация вещества). (Гульдберг и Вааге, 1867год).

Физический смысл константы скорости реакции K следует из уравнения закона действующих масс: K численно равна скорости реакции ($v = K$) при концентрации ($C(X)$) каждого из реагирующих веществ равной 1 моль/л. Константа скорости реакции зависит от температуры, от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

K - константа скорости, постоянная при данной температуре величина.
Закон справедлив для простых (элементарных) процессов.

Порядок и механизм реакции

Молекулярность:

моно - $I_2 = 2I$

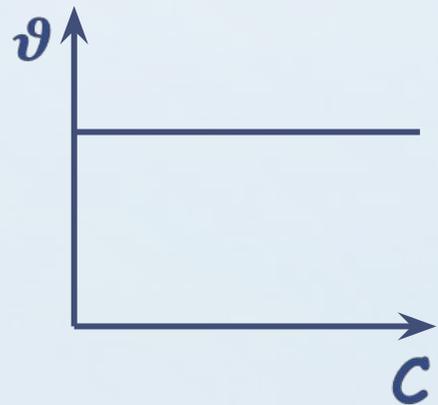
би - $H_2 + I_2 = 2HI$

тримолекулярные реакции

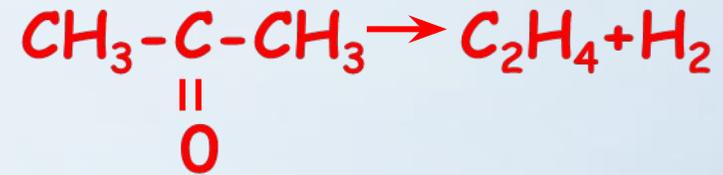
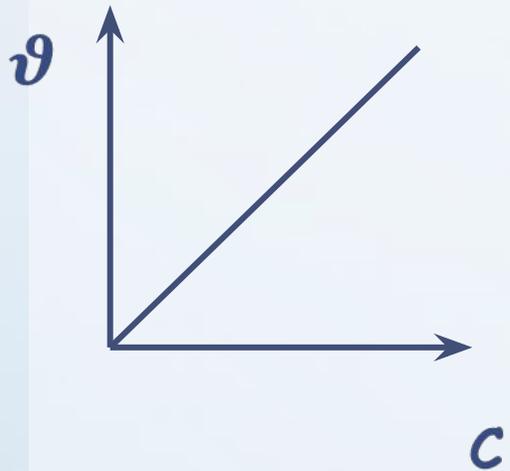
$$v = C_A^p \cdot C_B^q \quad n = p + q$$

реакции нулевого порядка $v = K_0$ ($n=0$)

Ферментативные процессы в организме



Реакции первого порядка ($n=1$) $v = K_1 \cdot C$



Преобразование в организме лекарственных веществ, распад радиоактивных веществ.

Реакции второго порядка ($n=2$) $v = K \cdot C_1 \cdot C_2$

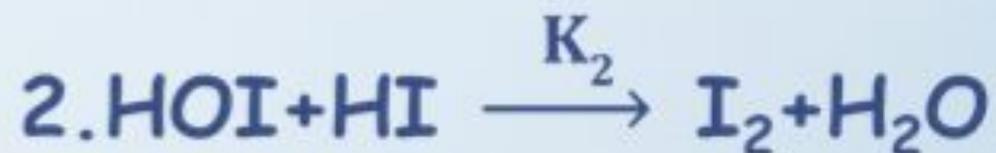


$$v = K \cdot C^2$$

Сложные реакции



$$v = K[\text{HI}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$



$$K_1 \ll K_2$$

$$v = K[\text{HI}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad h=2$$

Некоторые кинетические характеристики реакций

Характеристики	Порядок реакции		
	Нулевой	Первый	Второй
Кинетическое уравнение (диф.)	$V = \pm \frac{dc}{d\tau} = K \cdot C^0 = K$	$V = \pm \frac{dc}{d\tau} = K \cdot C^1$	$V = \pm \frac{dc}{dt} = K \cdot C^2$
Кинетическое уравнение (интегральное)	$K = \frac{C^0 - C}{\tau}$	$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C^0}{C^1}$	$K = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C^1} - \frac{1}{C^0} \right)$
Размерность K	моль · л ⁻¹ с ⁻¹	с ⁻¹	л · моль ⁻¹ · с ⁻¹
Период полупревращения	$\tau_{0,5} = \frac{C}{2K}$	$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,69}{K}$	$\tau_{0,5} = \frac{1}{K \cdot C^0}$

Ферментативные реакции



Уравнение Михаэлиса - Ментен

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/[S]} = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}, \text{ где}$$

$$K_M = (K_2 + K_3)/K_1, \quad K_M - \text{константа Михаэлиса}$$

Зависимость скорости реакции от температуры.

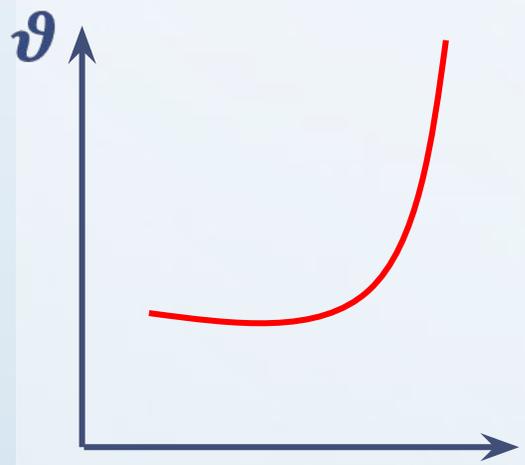
Уравнение Аррениуса

$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$ (интегральная форма) (при неопределенном интегрировании)

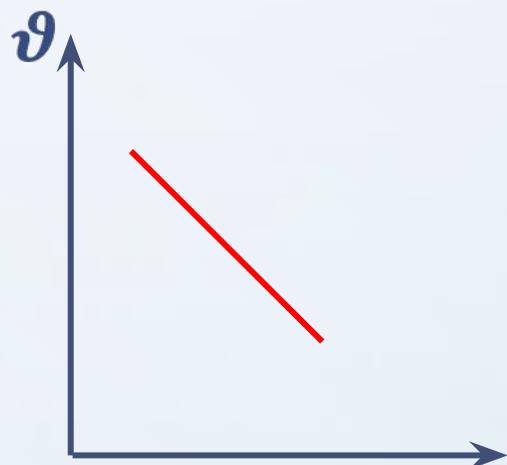
$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ (дифференциальная форма)

$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ (Интегральная форма при определенном интегрировании: в интервале температур от T_1 до T_2)

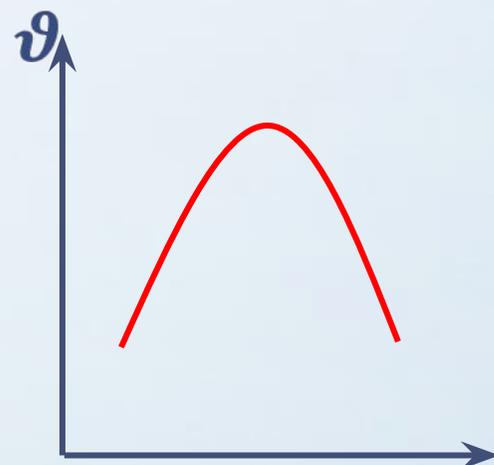
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$



(a) T(K)



(b) T(K)



(c) T(K)

Виды зависимости скорости от температуры.

Влияние температуры на скорость реакции.

Правило Вант - Гоффа: при увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad \gamma = \frac{K_2}{K_1}$$

где v_1 - скорость реакции при температуре T_1 ,

v_2 - скорость реакции при температуре T_2 ,

γ — температурный коэффициент реакции.

Правило Вант-Гоффа применимо только для реакций с энергией активации 60-120 кДж/моль в температурном диапазоне 10-400°C. Правилу Вант-Гоффа также не подчиняются реакции, в которых принимают участие громоздкие молекулы, например белки в биологических системах.

Из уравнения Вант-Гоффа температурный коэффициент вычисляется по

формуле:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Температурную зависимость скорости реакции более корректно описывает уравнение Аррениуса.

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

где A - (предэкспоненциальный множитель) характеризует частоту столкновений реагирующих молекул.

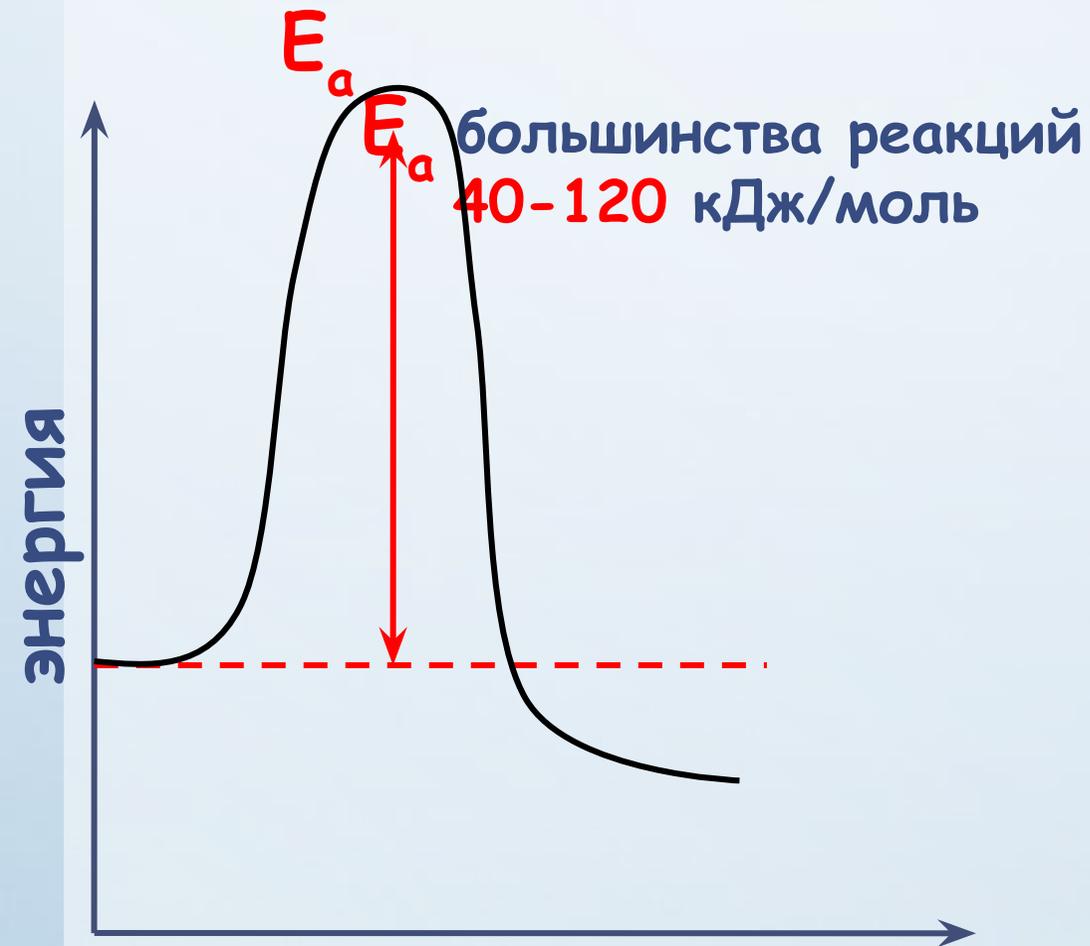
R - универсальная газовая постоянная.

E_a - энергия активации.

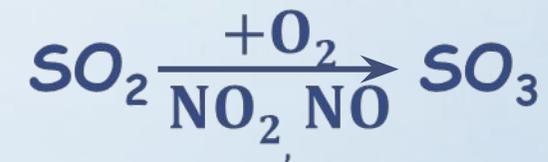
T - температура.

Энергии активации -

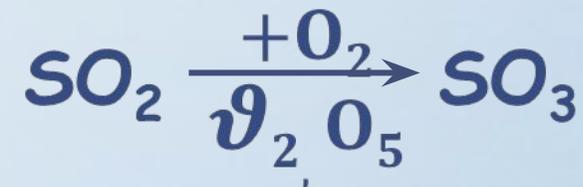
это та энергия, которую необходимо сообщить одному молю вещества, чтобы все молекулы в нём содержащиеся, стали активными.



Гомогенный катализ



Гетерогенный катализ



Из уравнения Аррениуса следует, что чем больше E_a , тем меньше константа скорости реакции, тем медленнее идет реакция.

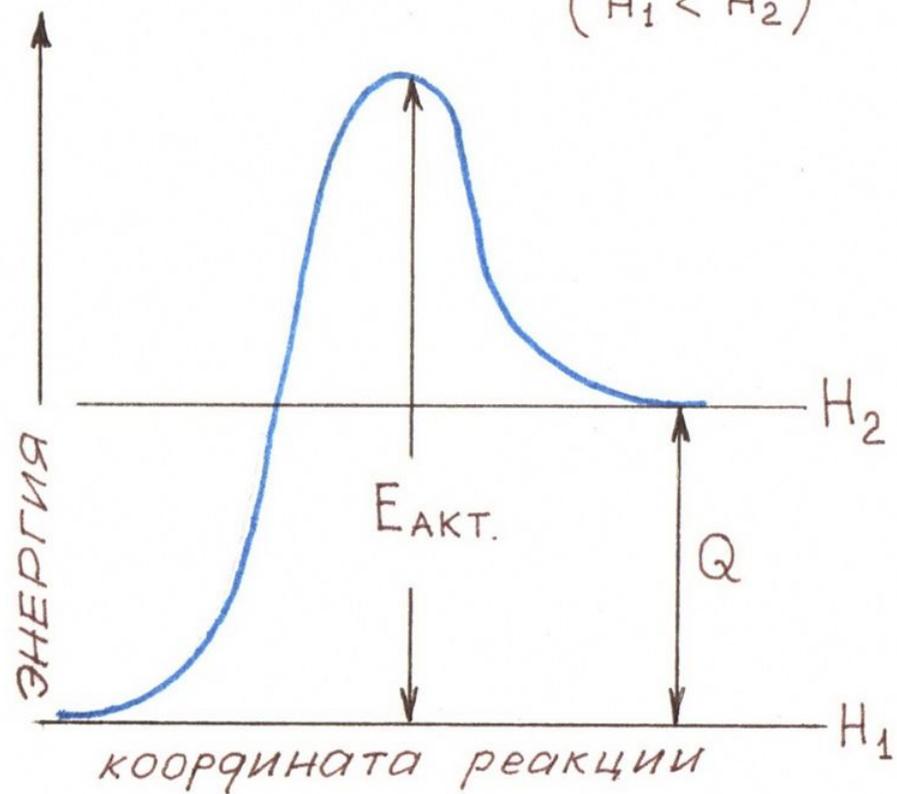
Снижение энергии активации вызывает увеличение скорости реакции. E_a определяется характером частиц, вступивших в реакцию. Молекулы значительно менее реакционно способны, чем свободные атомы, радикалы и ионы.

Реакция	E_a , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	163
$\text{Cl}\cdot + \text{HCl} + \text{H}\cdot$	23
$\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$	10

Источником энергии активации может быть энергия в различных формах: тепловая, лучистая, электрическая, энергия радиоактивных частиц.

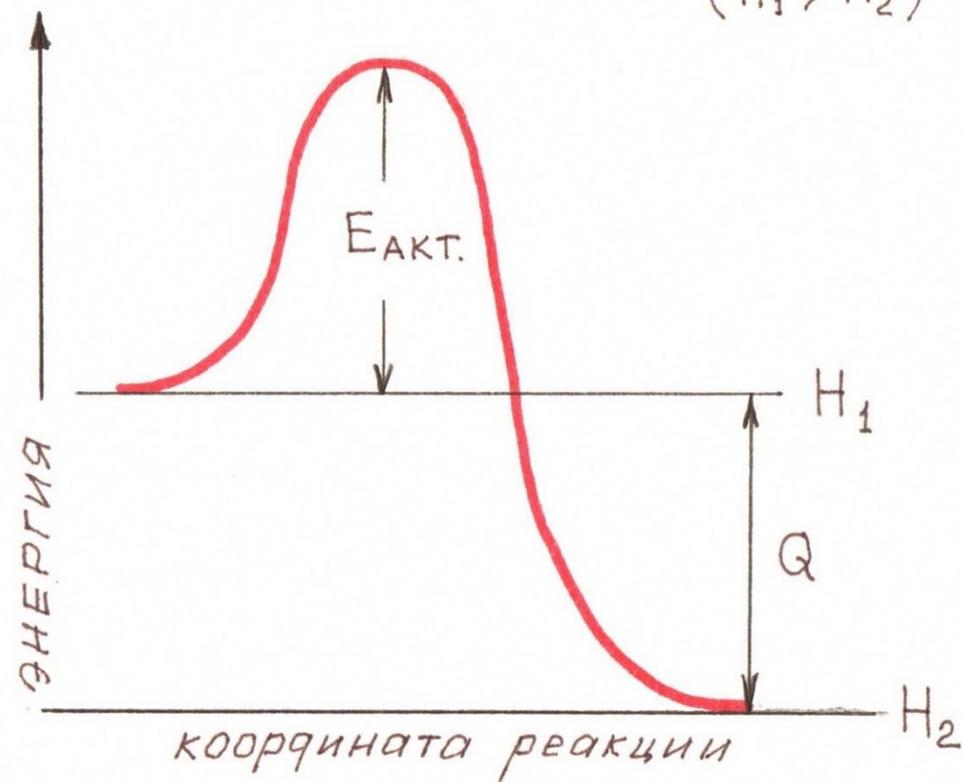
ЭНДОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ.

$$(H_1 < H_2)$$



ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ.

$$(H_1 > H_2)$$



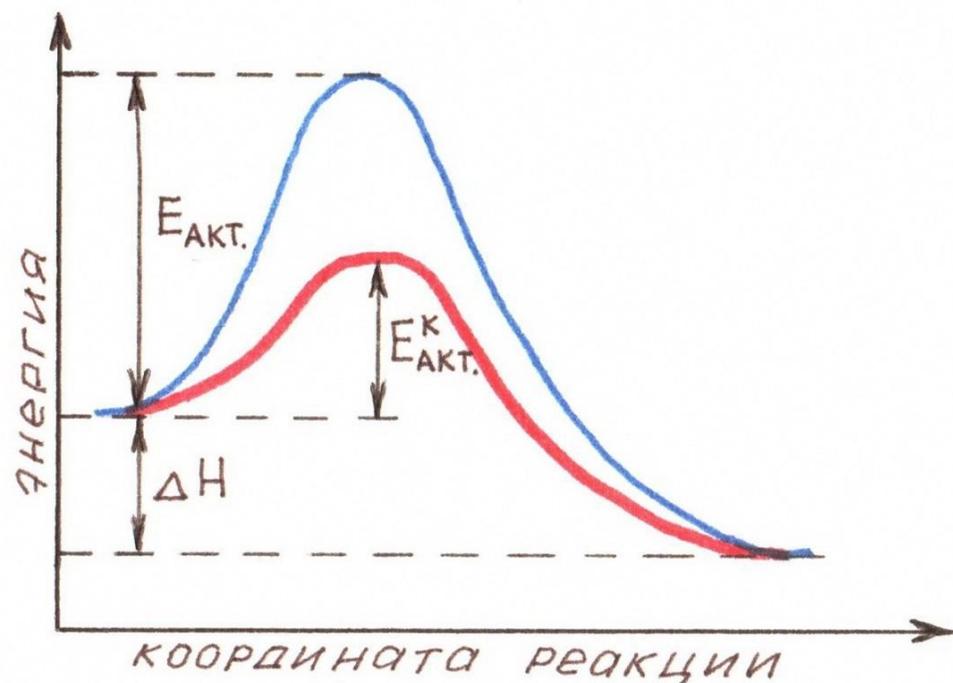
Третий фактор, влияющий на скорость реакции, катализ

Катализ – явление изменения скорости реакции под влиянием катализаторов. Различают положительный и отрицательный катализ.

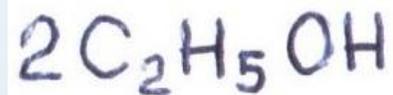
Катализатор — химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции. Катализаторы уменьшают значение энергии активации.

Катализаторы подразделяются на **гомогенные** – катализаторы находящиеся в одной фазе с реагирующими веществами и **гетерогенные** – образует самостоятельную фазу, отделённую границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества.

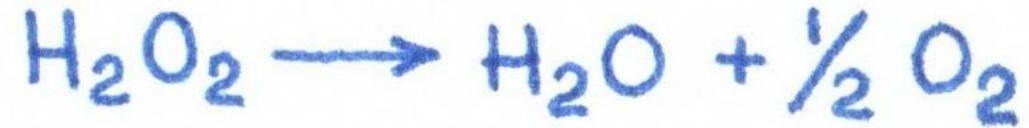
Влияние катализатора на $E_{\text{акт.}}$.



$$E_a^{\text{к}} < E_a$$

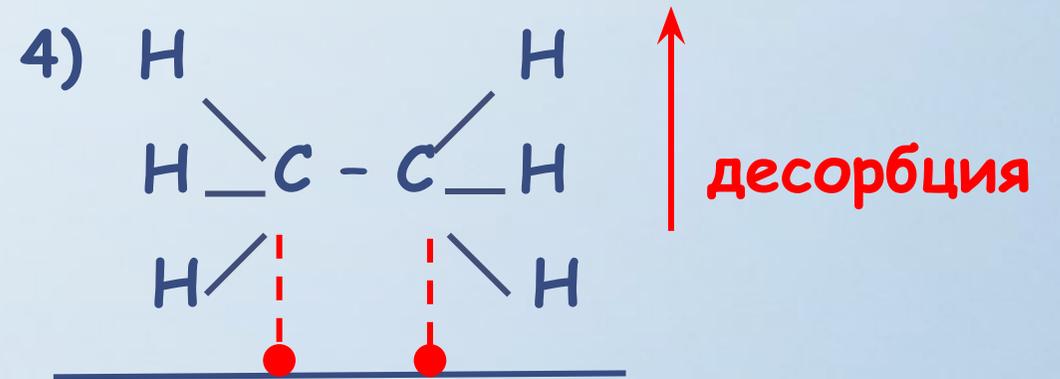
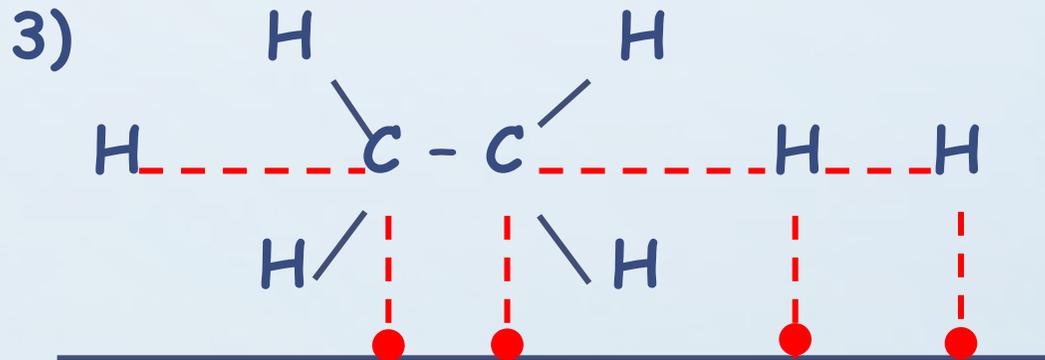
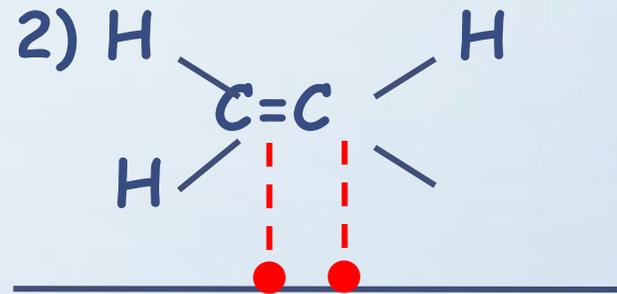
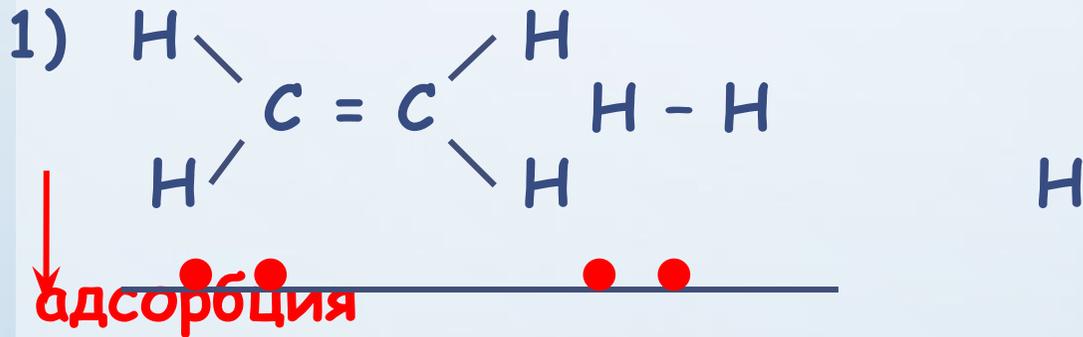
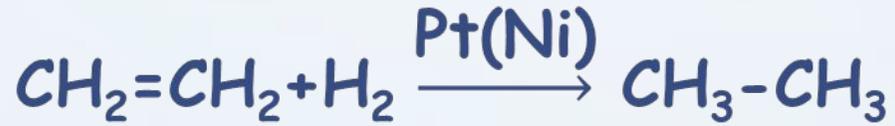


ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ	КАТАЛИЗАТОР
$2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 ; конц. H_2SO_4
$2\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} + 2\text{H}_2$	Cu (восст.)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	мет. Na (и другие щелоч. мет.)
$\text{C}_4\text{H}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2$	медные кат. с добавками.



КАТАЛИЗАТОР	$E_{\text{АКТ.}}$ $\frac{\text{ККАЛ}}{\text{МОЛЬ}}$	УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОЦ-СА
БЕЗ КАТАЛИЗАТОРА	18	1
ИОДИД КАЛИЯ	14	$8 \cdot 10^2$
ПЛАТИНА	12	$2 \cdot 10^4$
КАТАЛАЗА	2	$3 \cdot 10^{11}$

Гетерогенный катализ





+HOH 50°C

