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.

$$2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{2\,(г)}$$

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

$$S_{(тв)} + O_{2\,(г)} \rightleftharpoons SO_{2\,(г)}$$

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

A B C D

-параллельно

B

A C

D

-последовательно-параллельно

C

A B

D

-циклически

B

I A

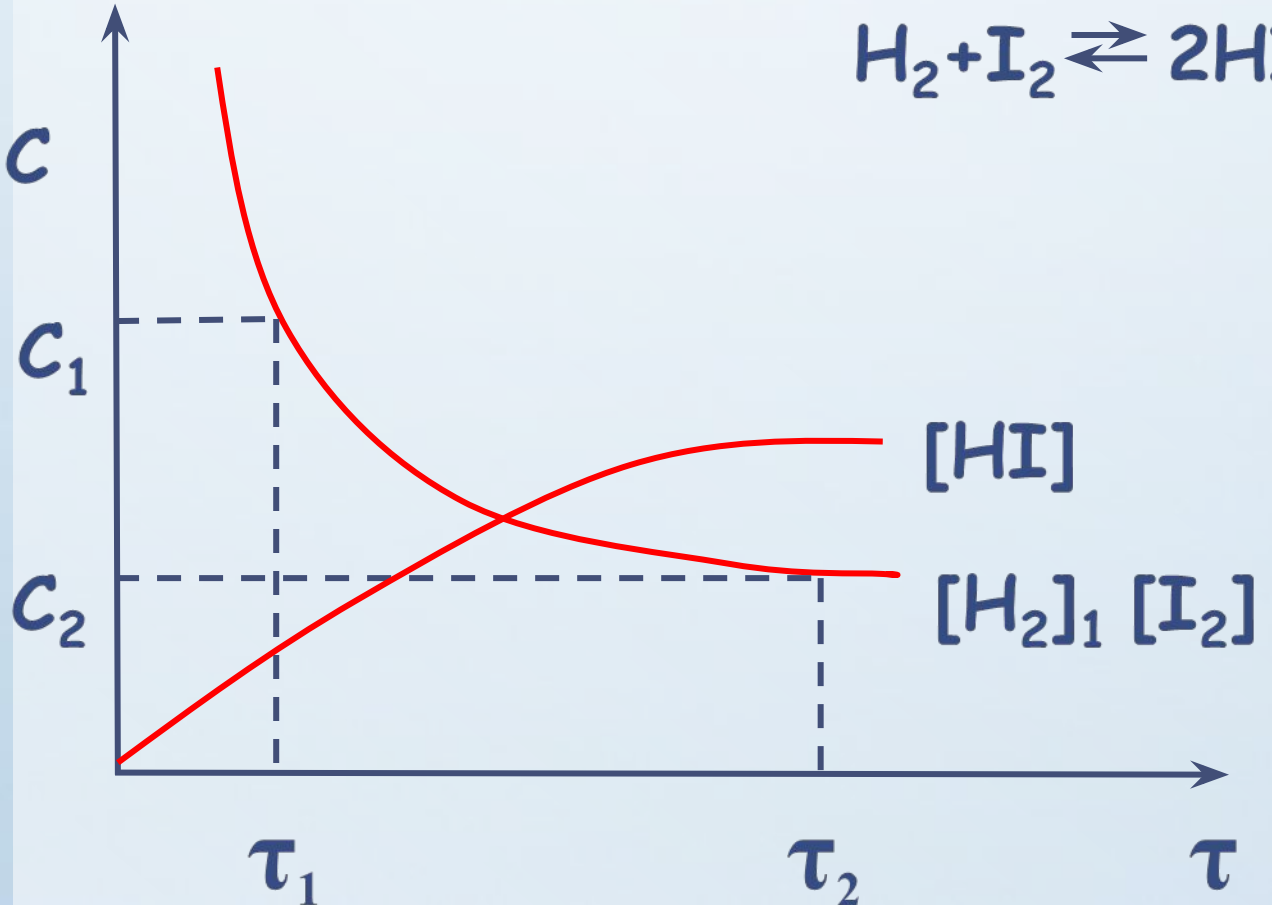
F C

D

X

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

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



$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

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

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

$$\vartheta_{ист} = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Закон действующих масс

$mA+nB=pAB$

$\vartheta=K[A]^m\cdot[B]^n$ – кинетическое уравнение

$C_{(гратит)}+O_{2(г)} \longrightarrow CO_{2(г)}$ $\vartheta=K[O_2]$

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 К следует из уравнения закона действующих масс: К численно равна скорости реакции ($\upsilon = K$) 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.

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

Порядок и механизм реакции

Молекулярность:

моно - $I_2=2I$

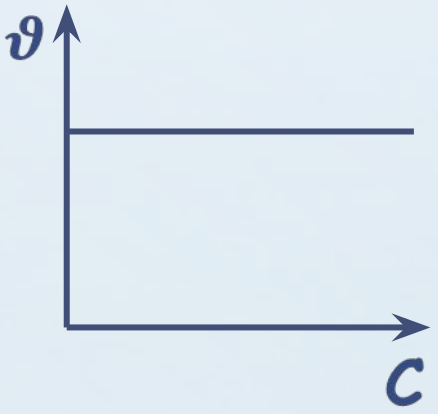
би - $H_2+I_2=2HI$

тримолекулярные реакции

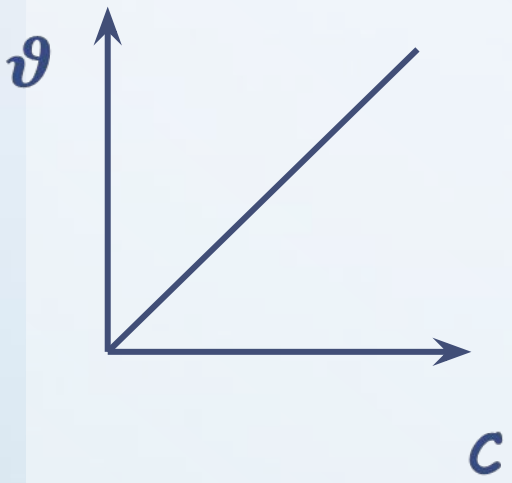
$$\vartheta = C_A^P \cdot C_B^{\vartheta} \qquad n=p+q$$

реакции нулевого порядка $\vartheta = K_0$ (n=0)

Ферментативные процессы в организме



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



$A \longrightarrow$ продукт

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow C_2H_4+H_2$$

Превращение в организме лекарственных веществ, распад радиоактивных веществ.

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

$H_2+I_2=2HI$ $\vartheta = K \cdot C^2$

Сложные реакции

$$\cancel{2HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2H_2O}$$

$$\vartheta = K[HI]^2 \cdot [H_2O_2]$$

$$1.\ HI + H_2O_2 \xrightarrow[\text{медл.}]{K_1} [HO] + H_2O$$

$$2.\ HOI + HI \xrightarrow{K_2} I_2 + H_2O$$

$$K_1 << K_2$$

$$\vartheta = K[HI]\,[H_2O_2] \quad h=2$$

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)	$K = \frac{C^\circ - C}{\tau}$	$K = \frac{1}{\tau} ln \frac{C^\circ}{C^1}$	$K = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{C^1} - \frac{1}{C^\circ}\right)$
Размерность К	моль $\cdot$ л$^{-1}$ с$^{-1}$	с$^{-1}$	л $\cdot$ моль$^{-1}$ $\cdot$ с$^{-1}$
Период полупревращения	$\tau_{0,5} = \frac{C}{2K}$	$\tau_{0,5} = \frac{ln2}{K} = \frac{0,69}{K}$	$\tau_{0,5} = \frac{1}{K \cdot C^\circ}$

Ферментативные реакции

$$E+S \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ES \overset{K_3}{\rightleftharpoons} E+P$$

Уравнение Михаэлиса - Ментен

$$\vartheta = \frac{\vartheta_{max}}{1 + KM/[S]} = \frac{\vartheta_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$, где

$K_M=(K_2+K_3)/K_1$, K_M – константа Михаэлиса

Зависимость скорости реакции от температуры.

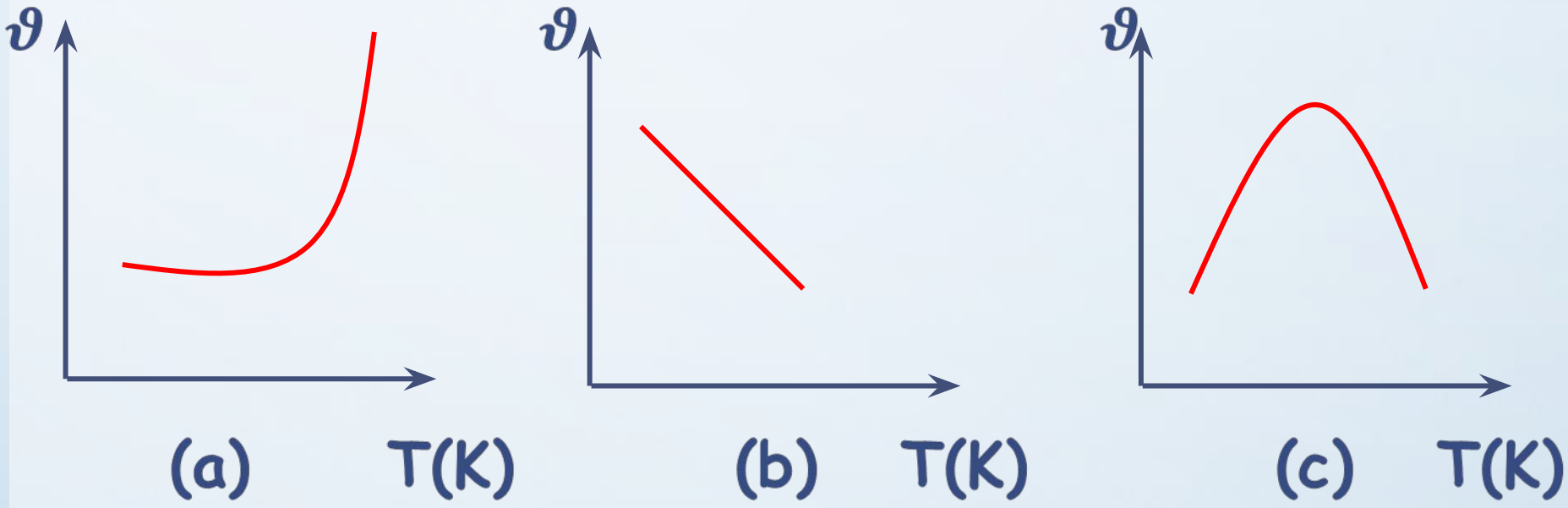
Уравнение Аррениуса

$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$ **(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)

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



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.

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

где ϑ_1 - скорость реакции при температуре T_1,

ϑ_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°С. 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:

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

Температурную зависимость скорости реакции более корректно описывает уравнение Аррениуса.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

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

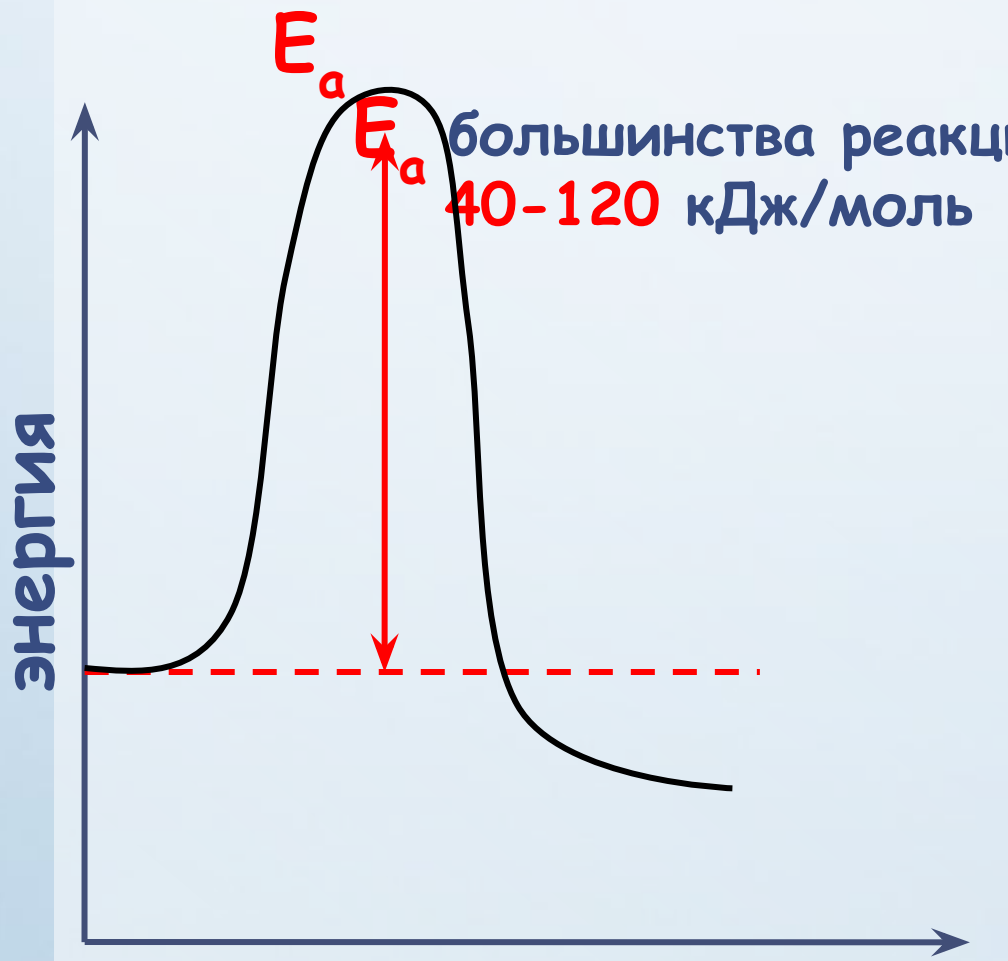
R - универсальная газовая постоянная.

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

$$SO_2 \xrightarrow[NO_2,\ NO]{+O_2} SO_3$$

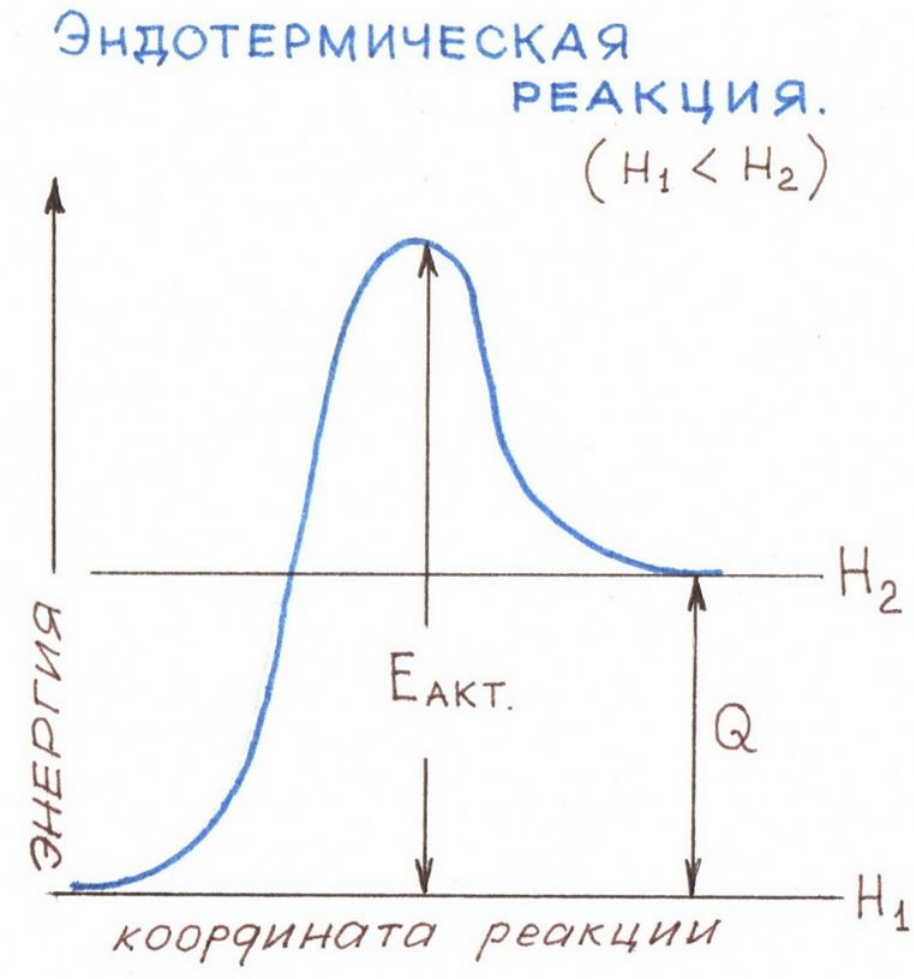
Гетерогенный катализ

$$SO_2 \xrightarrow[\vartheta_2\ O_5]{+O_2} SO_3$$

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, $\frac{кДж}{моль}$
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	184
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	163
$Cl\cdot + HCl + H\cdot$	23
$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$	10

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


Эндотермическая реакция.
(H1 < H2)
H2
Eакт.
Q
H1
энергия
координата реакции

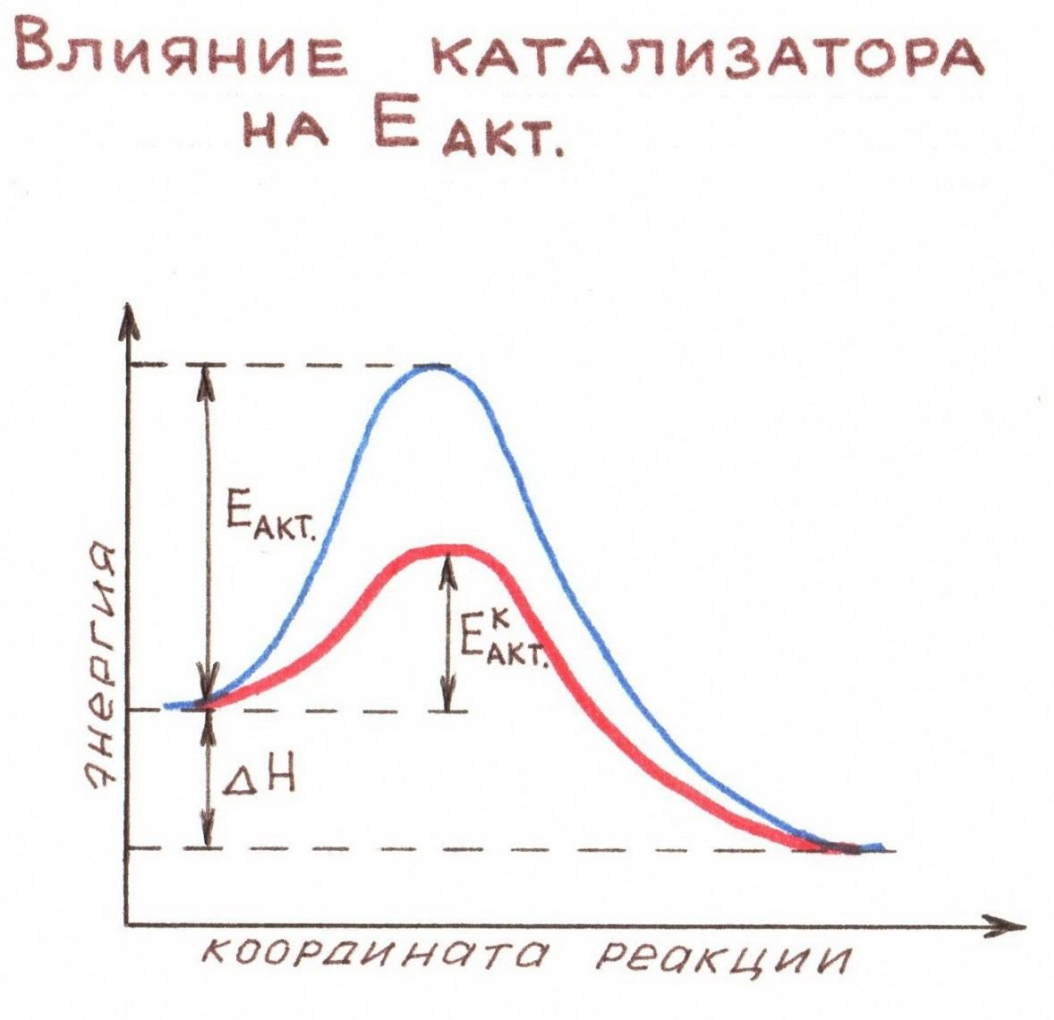
Экзотермическая реакция.
(H1 > H2)
Eакт.
H1
Q
H2
энергия
координата реакции

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.



$A+B \overset{K}{=} AB$ $\quad A+K=AK$

$AK+B=AB+K$ $\quad E_a^K < E_a$

$2C_2H_5OH \rightarrow$

ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ	КАТАЛИЗАТОР
$2C_2H_4 + 2H_2O$	Al_2O_3; конц. H_2SO_4
$2CH_3C{<}^{O}_{H} + 2H_2$	Cu (восст.)
$C_4H_9OH + H_2O$	мет. Na (и другие щелоч. мет.)
$C_4H_8 + 2H_2O$	$ZnO \cdot Al_2O_3$
$CH_3C{<}^{O}_{OC_2H_5} + 2H_2$	медные кат. с добавками.

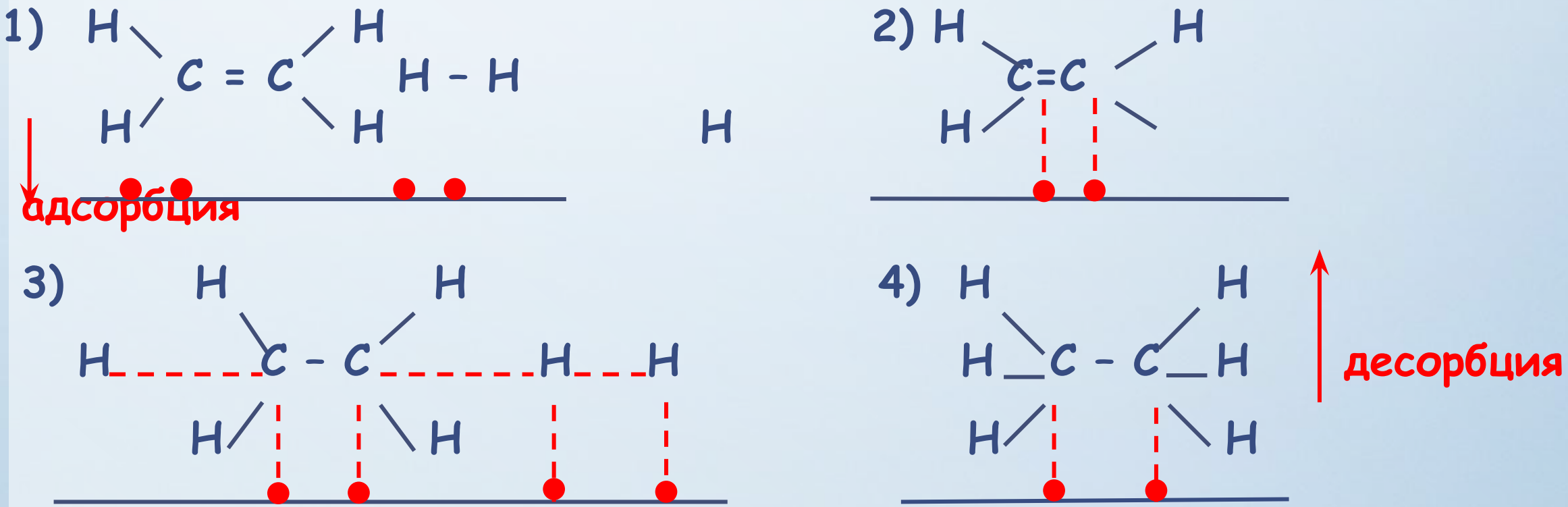
$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$$

КАТАЛИЗАТОР	$E_{акт.}$ $\frac{ккал}{моль}$	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

$$N_2 + 3H_2 \overset{Fe}{\rightleftarrows} 2NH_3$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt(Ni)} CH_3{-}CH_3$$



$$SO_2 + 2NO_2 + H_2O \longrightarrow [NO]^+[SO_4H]^- + HNO_2$$

$$+HOH \quad 50°C \qquad \downarrow$$

$$H_2SO_4 + HNO_2$$