

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

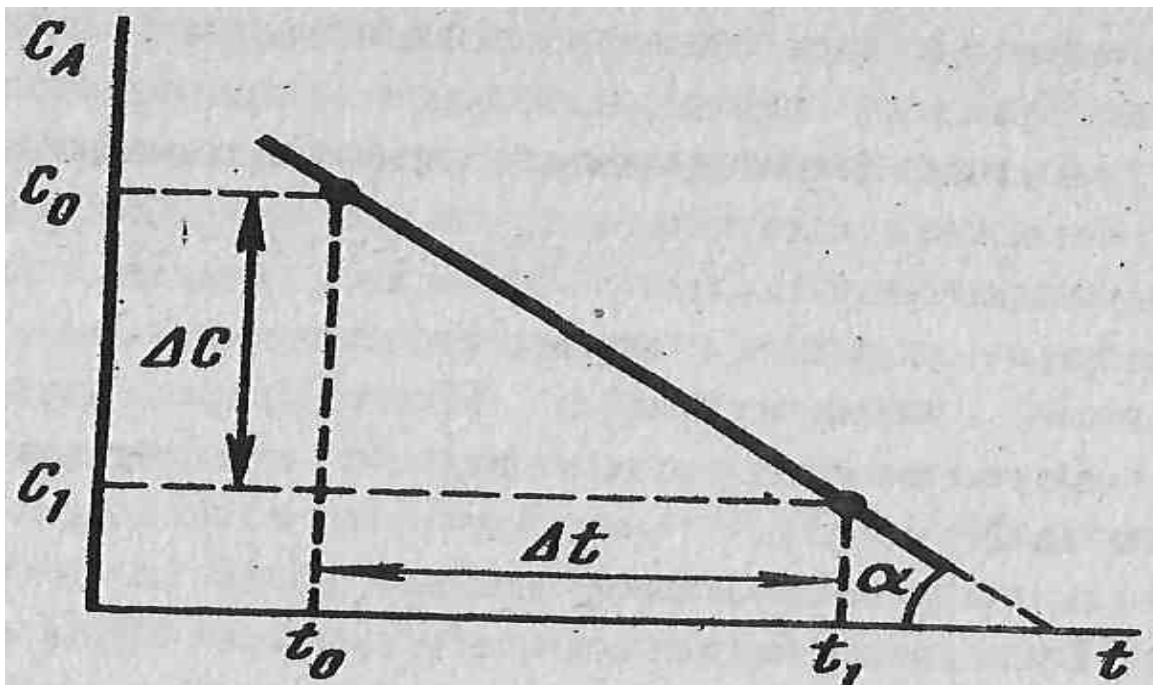
План

- 1. Предмет химической кинетики. Скорость химической реакции.**
- 2. Механизм химической реакции. Реакции простые и сложные.**
- 3. Факторы, влияющие на скорость химической реакции:**
- 4. Молекулярность и порядок реакций.**

Определение скорости химического процесса, измерение всех факторов влияющих на эту скорость, выяснение механизма процесса является предметом химической кинетики.

Скорость химической реакции - количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

В гомогенных реакциях все взаимодействующие вещества находятся в одной фазе (газовой, жидкой или твердой).



$$v = \frac{C_1 - C_0}{\tau_1 - \tau_0} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

где v - скорость реакции (моль/л · сек), ΔC - изменение концентрации (в моль/л), $\Delta \tau$ - интервал времени, в течение которого это изменение произошло, C_1 - концентрация веществ по истечению времени; C_0 - начальная концентрация реагирующих веществ; $\tau_1 - \tau_0$ - изменение во времени.

Гетерогенная химическая реакция протекает на границе раздела фаз.

$$v = \frac{\Delta n (x)}{S \cdot \Delta \tau}$$

где v - скорость реакции (моль/м² · с); S - площадь поверхности соприкасающихся фаз; n - количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции.

Суммарная скорость гетерогенных процессов зависит от скорости отдельных стадий и определяется в первую очередь скоростью самой медленной стадии.

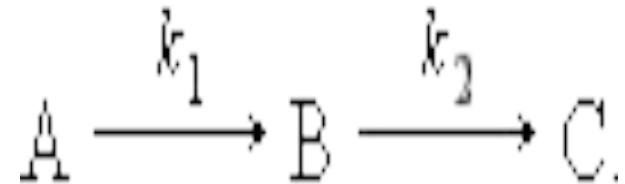
Элементарный акт реакции – либо распад одной частицы, либо одновременное взаимодействие двух (в очень редких случаях трех) частиц, приводящих к перераспределению химических связей.

Простая реакция - химическая реакция, происходящая в одну стадию (элементарный акт).

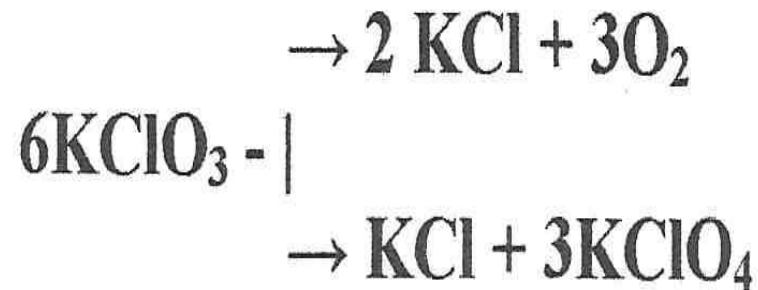
Сложная реакция - если конечный продукт получается в результате осуществления двух и более простых реакций, с образованием промежуточных продуктов.

Кинетический механизм сложной реакции - совокупность стадий, через которые осуществляется эта реакция.

Последовательные – это реакции, в которых из исходных веществ образуются вначале промежуточные продукты, а затем – конечные.



Параллельные - это реакции, когда одно или несколько веществ одновременно реагируют, образуя разные продукты.



Сопряженная – реакция, которая происходит только при условии одновременного протекания некоторой другой реакции.

Пример: окисление C_6H_6 и H_2O_2 , протекает медленно.

Вводим ион Fe^{2+} ($FeSO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$)

1) $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ – окисление идет

быстро.

2) $C_6H_6 + OH^- \rightarrow H_2O + C_6H_5$ – быстро

3) $C_6H_5 + OH \rightarrow C_6H_5OH$ – быстро

Влияние природы реагирующих частиц определяется их атомным составом, пространственным строением и молекулярными свойствами.

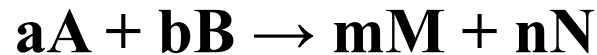
Скорость химической реакции определяется скоростью разрыва одних и образованием других химических связей, чем больше энергия связи в молекуле, тем она менее реакционноспособна.

1. Взаимодействие органических веществ с ковалентными малополярными связями протекает медленнее, чем неорганических и некоторых органических веществ с ионными и полярными ковалентными связями.

2. Гомогенные реакции (кроме твердофазных) протекают быстрее, чем гетерогенные.

ЗДМ установлен К. Гульдбергом и П. Вааге.

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$ - **кинетическое уравнение реакции:**

где k - константа скорости химической реакции; C_A и C_B - концентрации реагентов А и В; a и b - стехиометрические коэффициенты.

k определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

Гетерогенные процессы связаны с переносом вещества.

1 стадия - приближение реагентов к поверхности раздела фаз;

2 стадия - химическая реакция;

3 стадия - отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

Лимитирующая стадия определяет скорость протекания реакции.

В гетерогенных системах в кинетическое уравнение входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе.

Вещества, находящиеся в твердом состоянии не учитываются, т.к. реакция протекает на поверхности раздела фаз, которая остается неизменной.

Уравнения Клапейрона - Менделеева

$$p = CRT$$

Изменение давления каждого из компонентов газовой смеси, оказывает на скорость газовой реакции то же влияние, что и пропорциональное ему изменение концентрации этого же компонента.



$$v_1 = k_1 p^2(\text{NO})p(\text{H}_2) \rightleftharpoons k_2 p(\text{N}_2\text{O})p(\text{H}_2\text{O})$$

где $p(\text{NO})$, $p(\text{H}_2)$, $p(\text{N}_2\text{O})$, $p(\text{H}_2\text{O})$ – парциальные давления NO , H_2 , N_2O и H_2O соответственно.

Правило Вант-Гоффа:

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

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

γ - температурный коэффициент скорости реакции (число, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые 10°).

k - константа скорости химической реакции;

t - температура

В химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции.

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, - энергия активации (E).

Величина **E** - зависит от природы реагирующих веществ.

Уравнение Аррениуса:

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

k - константа скорости; **A** – предэкспоненциальный множитель, постоянный для данной реакции, отражает количественную взаимосвязь между константой скорости реакции, температурой и энергией активации; **e** – основание натуральных логарифмов (2,7); **E** – энергия активации (кДж/моль) ; **R** - газовая постоянная; **T** – абсолютная температура.

Катализ – изменение скорости химической реакции, благодаря присутствию в системе особых веществ (катализаторов), химический состав и масса которых в конце реакции остаются неизменными.



Катализ положительный - если катализаторы увеличивают скорость реакции, **отрицательный** - если скорость реакции уменьшается.

Химические ингибиторы - вещества, тормозящие различные химические процессы.

Если каталитическим действием обладает один из продуктов реакции, то процесс - **автокаталитический**.

Гомогенный катализ - реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе.



Гетерогенный катализ - если реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах.

Ферментативный катализ (биокатализ) - ускорение химических реакций под влиянием ферментов.

Ферменты - белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в биологических системах.

Белковые молекулы содержат один или несколько активных центров, где и происходит превращение субстратов.

Особенности ферментов:

- проявляют каталитическую активность в довольно мягких условиях температур, давлений и кислотности среды;

- обладают способностью ускорять реакцию только между определенными веществами - **субстратами**.

Математическая модель ферментативного катализа Л. Михаэлиса и М. Ментена.



E – фермент;

S – субстрат, подвергающийся ферментативной реакции;

P – образующийся в результате продукт;

ES – фермент-субстратный комплекс;

k_1 , k_2 – константы скорости индивидуальных реакций.

Уравнение имеет вид:

$$v = \frac{V_m S}{S + K_M}$$

V_m – максимальная скорость реакции, равная $k_{cat} E_0$;

K_M – константа Михаэлиса, равная концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину от максимальной;

S – концентрация субстрата.

Молекулярность реакции - количество частиц, принимающих участие в элементарном акте.

Мономолекулярная реакция



Бимолекулярная реакция



Тримолекулярные реакции



Порядок реакции определяется кинетическим уравнением реакции, выражающим зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, и равен сумме показателей степеней при концентрациях в этом уравнении.

Скорость реакций **нулевого порядка**

$$v = k$$

Скорость реакций **первого порядка**



$$v = k \cdot C^1\text{CH}_3\text{OCH}_3 \quad (\text{реакция первого порядка})$$

Скорость реакций **второго порядка**



(бимолекулярная реакция)

$$v = k \cdot C^1\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \cdot C^1\text{NaOH} \quad (\text{реакция второго порядка})$$

Скорость реакций **третьего порядка**



$$v = k \cdot C^2_{\text{NO}} \cdot C^1_{\text{O}_2} \quad (\text{реакция третьего порядка})$$

Порядок и молекулярность реакции совпадают только для простых реакций, протекающих в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением.



$$[\text{H}_2\text{O}] - \text{const}$$

$$v = k \cdot C \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14} \quad (\text{бимолекулярное уравнение})$$

(реакция первого порядка)

Размерность константы скорости первого порядка с^{-1} , второго – $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, третьего – $\text{л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.