

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

⊙ Химическая кинетика - это учение о скорости химических реакций, их механизме и закономерностях протекания во времени.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Содержание кинетики химических реакций составляют два основных раздела:

- формально-математическое описание скорости реакции без учёта действительного механизма самой реакции, так называемая формальная кинетика;
- учение о механизме химического взаимодействия.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В зависимости от того, в одной или нескольких фазах находятся компоненты реакции, различают:

- ⊙ кинетику гомогенных реакций
- ⊙ кинетику гетерогенных реакций.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

⊙ Гомогенной химической реакцией

называется процесс, протекающий в одной фазе.

⊙ Гетерогенной химической реакцией

называется процесс, протекающий на поверхности раздела фаз.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

⊙ Скоростью химической реакции

называется изменение количества одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице объема, а для реакций при постоянном объеме - изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

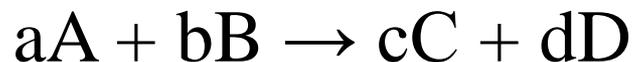
Средняя скорость

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

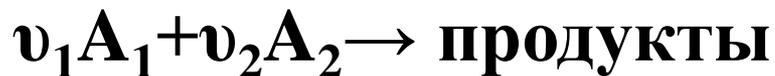
Истинная скорость

$$V = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \left(\pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \right) = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ



$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$



$$V = k C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2} = k \Pi C_{A_i}^{\nu_i}$$

Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости химической реакции и численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице

ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

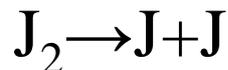
- Размерность k зависит от природы реагирующих веществ, равных единице. Размерность k зависит от природы реакции $[k] = \text{время}^{-1} \cdot \text{конц}^{1-r}$. Показатели степени (n , p), в которые возведены концентрации соответствующих веществ (C_A и C_B), называются порядком реакции по соответствующему веществу. Общий порядок равен сумме порядков реакций по каждому веществу или сумме показателей степеней

$$r = n + p.$$

МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

Молекулярность реакции – число молекул, вступающих в элементарный акт химической реакции. Известны моно-, би-, и, как редкое исключение, тримолекулярные реакции.

– мономолекулярными



– бимолекулярными



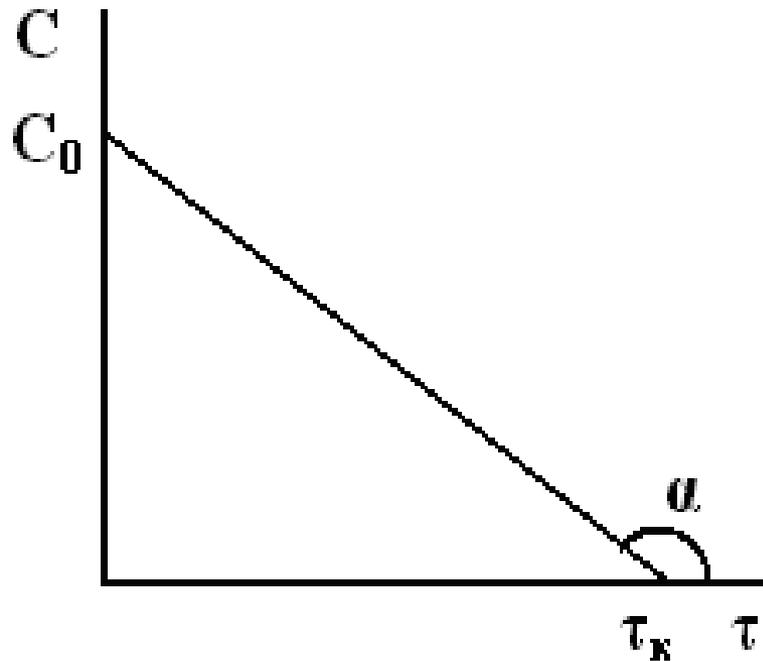
+ KBr

– тримолекулярными



РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

A → продукты реакции



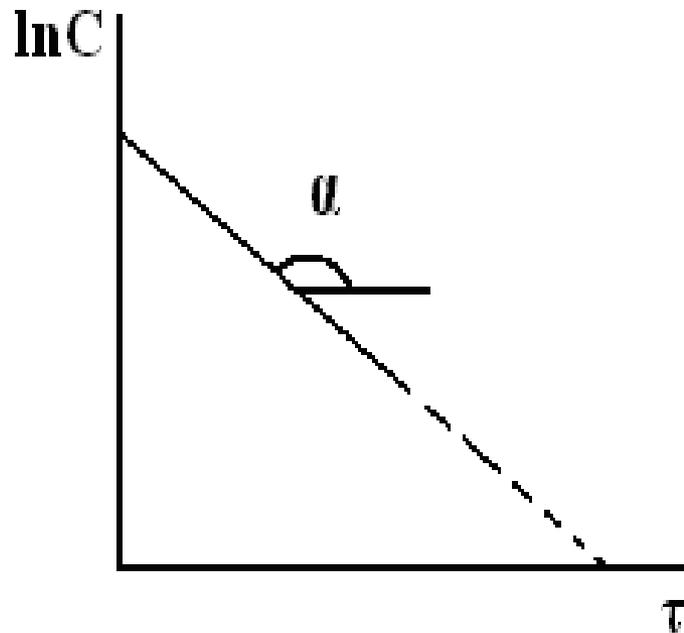
$$V = -\frac{dC_A}{d\tau} = k$$

$$k_0 = \frac{1}{\tau} (C^0 - C)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}$$

РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

$A \rightarrow$ продукты реакции



$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

2A → продукты

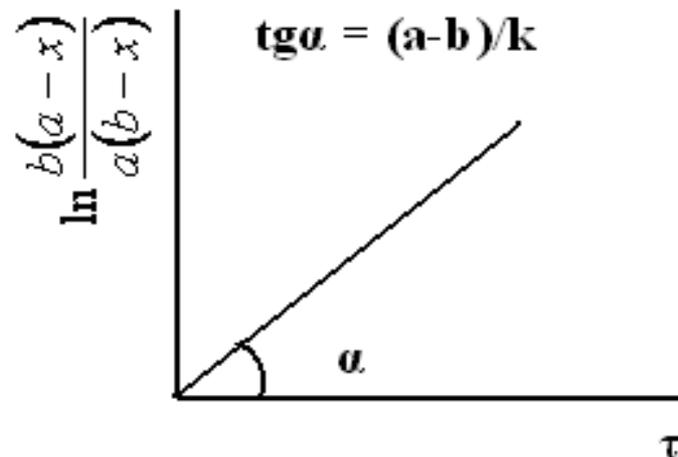
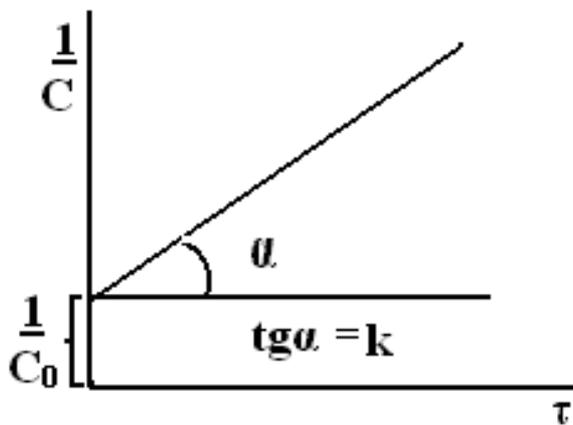
$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 \cdot C_A^2$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C \cdot C^0}; \{k\} = \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек.}}$$

A + B → продукты

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = k_2 C_A C_B$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau(C_A^0 - C_B^0)} \ln \frac{C_A C_B^0}{C_B C_A^0}$$



ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

○ Правило Вант-Гоффа: при
повышении температуры на
каждые 10 °С скорость химической
реакции возрастает в 2-4 раза.

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

⊙ Более точная зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

⊙ реакция есть результат столкновения активных частиц. Для каждой реакции существует своя величина энергии активации, которая называется энергетическим барьером реакции.

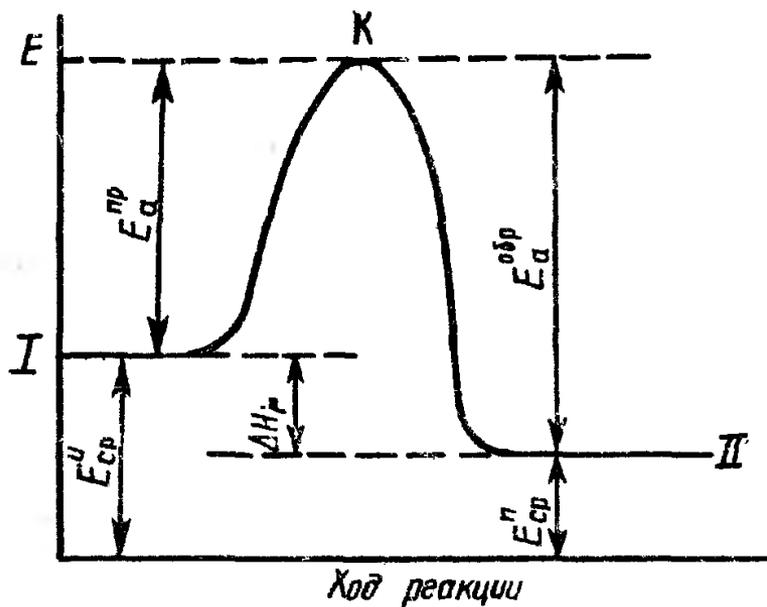
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

- ⊙ Энергия активации химической реакции — это минимальная энергия, которая необходима реагирующим частицам для того, чтобы произошёл элементарный акт реакции.
- ⊙ Чем больше энергия активации, тем больше скорость зависит от температуры, чем меньше энергия активации — тем меньше эта зависимость.

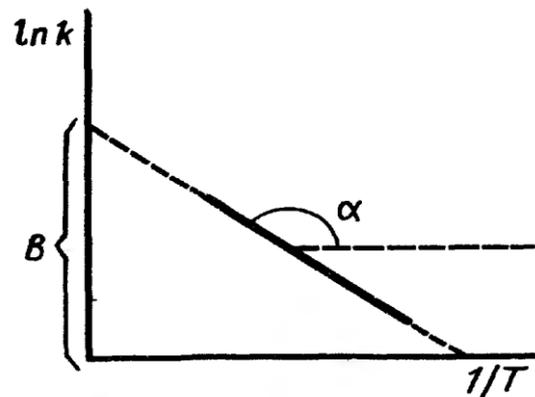
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$



$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



$$E_a = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

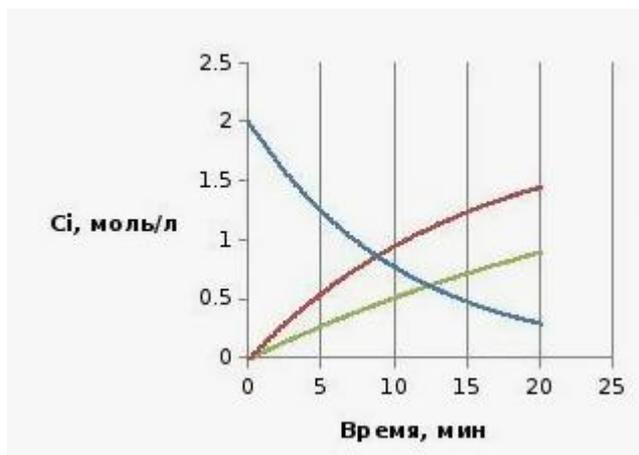
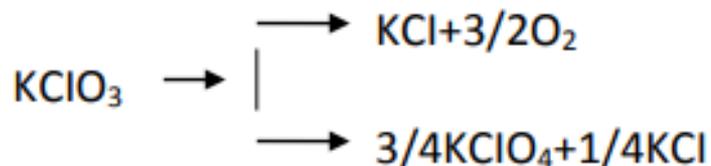
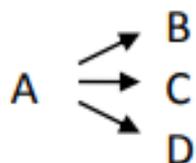
СЛОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Сложными химическими реакциями называются реакции, протекающие в две и более стадии. К ним относятся:

- Параллельные
- Последовательные
- Обратимые
- Сопряженные
- Цепные
- Фотохимические
- Гетерогенные

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

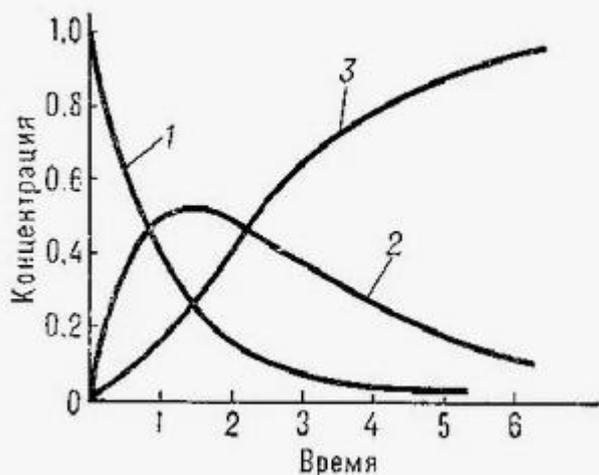
- Параллельными называются такие реакции, которые протекают одновременно в двух или более направлениях:



$$k_1 = \frac{C_B}{Xt} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A} \quad \text{и} \quad k_2 = \frac{C_D}{Xt} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

- Последовательные химические реакции - реакции, которые протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии.

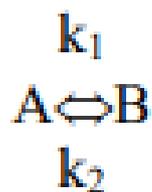


$$v_2 = k_2 C_B = \frac{k_2 k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}].$$

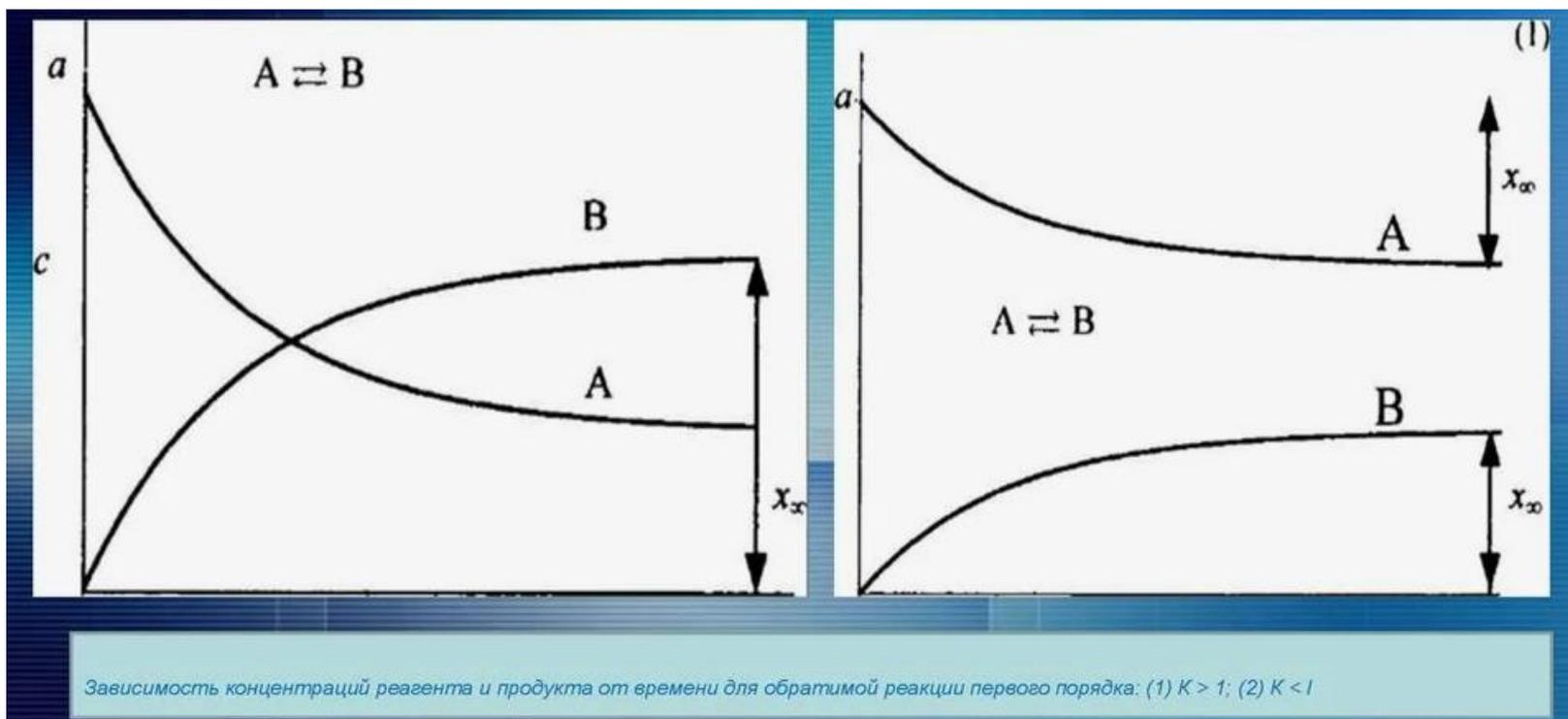
ОБРАТИМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

⊙ Обратимые химические реакции - это реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходное вещество. Такие реакции идут до достижения равновесия. Рассмотрим простейший случай обратимой реакции первого порядка:

ОБРАТИМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

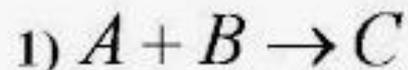


$$K_P C_A^0 = (1 - K_P) \check{C}_B$$



СОПРЯЖЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Сопряженными называют сложные реакции, протекающие таким образом:



когда одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой.

Вещество A , общее для обеих реакций, носит название *актор*,

вещество B – *индуктор*,

вещество D , взаимодействующее с A только при наличии первой реакции – *акцептор*.

ЦЕПНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

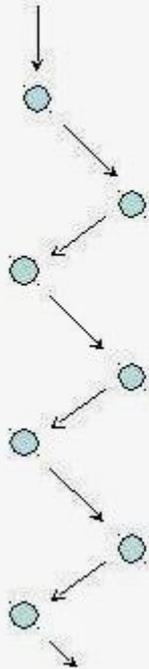
- ◎ Цепными процессами называются процессы, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляются путём регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов.

ЦЕПНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

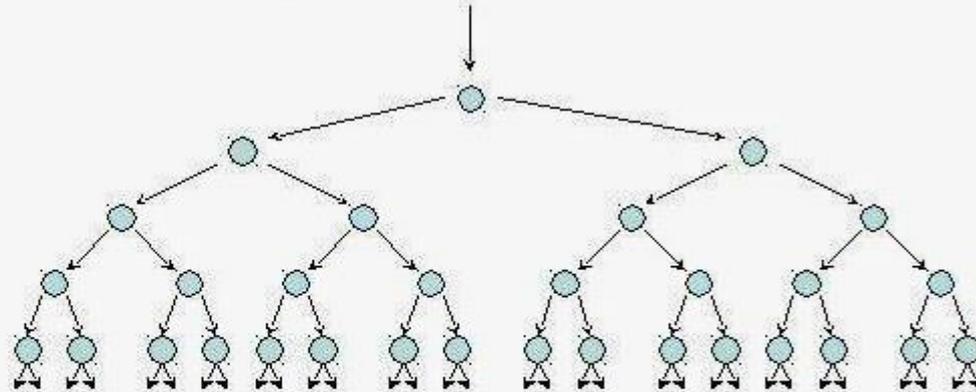
- ◎ Свободным радикалом называется нестойкая частица, образующиеся из молекулы в результате разрыва одной или нескольких связи. В частности, радикалом может быть атом. Характерной особенностью радикалов является наличие неспаренных электронов, что обуславливает их высокую активность.

ТИПЫ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

неразветвленные

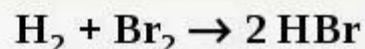


разветвленные

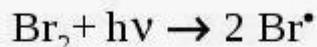


ЦЕПНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

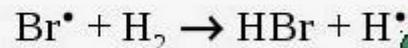
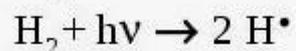
1. Неразветвленный цепной процесс



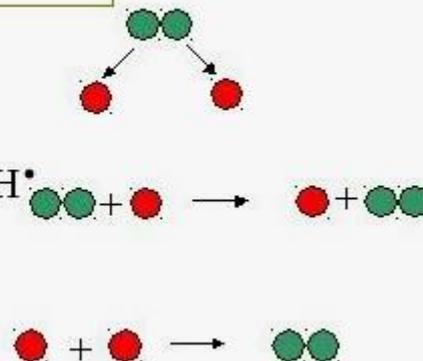
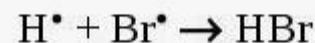
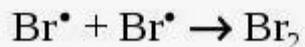
- зарождение цепи



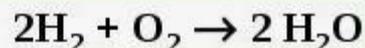
- развитие цепи



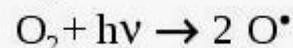
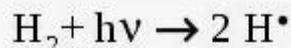
- обрыв цепи



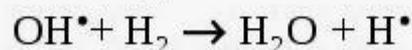
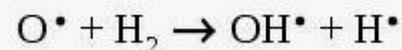
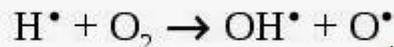
2. Разветвленный цепной процесс



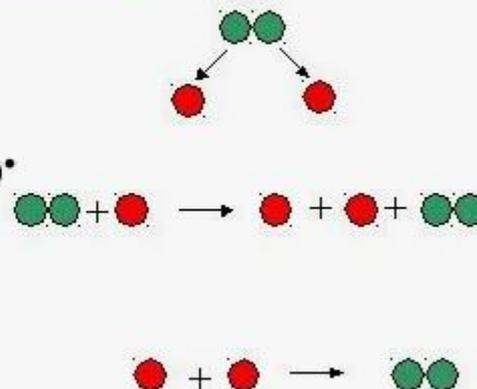
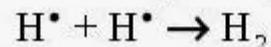
- зарождение цепи



- развитие цепи



- обрыв цепи



ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Фотохимические реакции — химические реакции, которые инициируются светом.

Примерами фотохимических реакций являются фотосинтез в растениях, распад бромида серебра в светочувствительном слое фотопластинки, превращение молекул кислорода в озон в верхних слоях атмосферы, фотоизомеризация и т.п.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

На первом этапе фотохимической реакции поглощение фотона приводит к возбуждению молекулы:



где A^* - молекула в возбужденном состоянии.

Следующий этап фотохимической реакции может протекать по одному из пяти возможных направлений.

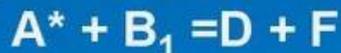
Молекула возвращается в первоначальное состояние в результате процесса флюоресценции:



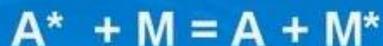
Молекула диссоциирует:



Молекула вступает в химическую реакцию:



Молекула отдает избыточную энергию в результате столкновения и дезактивации:



Молекула подвергается ионизации:



ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Первый закон фотохимии:

фотохимически активным является лишь поглощенный свет.

Второй закон фотохимии: каждый поглощенный фотон вызывает первичное фотохимическое изменение лишь одной молекулы.

Число молекул, прореагировавших при поглощении одного кванта света, называется квантовым выходом.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Это отношение числа квантов излучаемых веществом к числу поглощенных квантов возбуждающего света.

$$\eta = \frac{N_{\text{л.}}}{N_{\text{погл.}}}$$

если $\eta \geq 0,01$

то говорят о хорошей люминисценции вещества.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Гетерогенные реакции – реакции, в которых реагирующие вещества и продукты реакции находятся в разных агрегатных состояниях (в разных фазах):

- $FeO(m) + CO(g) \rightarrow Fe(m) + CO_2(g) + Q$
- $2Al(m) + 3CuCl_2(p-p) = 3Cu(m) + 2AlCl_3(p-p)$
- $CaC_2(m) + 2H_2O(ж) = C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2(p-p)$

$$U_{\text{гетерог}} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot S} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С} \cdot \text{СМ}^2} \right]$$

Δn — изменение количества вещества (моль)

Δt — интервал времени (с, мин)

КАТАЛИЗ

- ◎ Катализ - процесс, заключающийся в изменении скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами.
- ◎ Катализаторы - вещества, изменяющие скорость химической реакции, которые могут участвовать в реакции, входить в состав промежуточных продуктов, но не входят в состав конечных продуктов реакции и после окончания реакции остаются неизменными.

КАТАЛИЗ

- ⊙ Положительным называют катализ, при котором скорость реакции возрастает.
Отрицательным (или ингибированием) называют катализ, при котором скорость реакции убывает.
- ⊙ Вещество, в присутствии которого скорость уменьшается, называется ингибитором.

КАТАЛИЗ

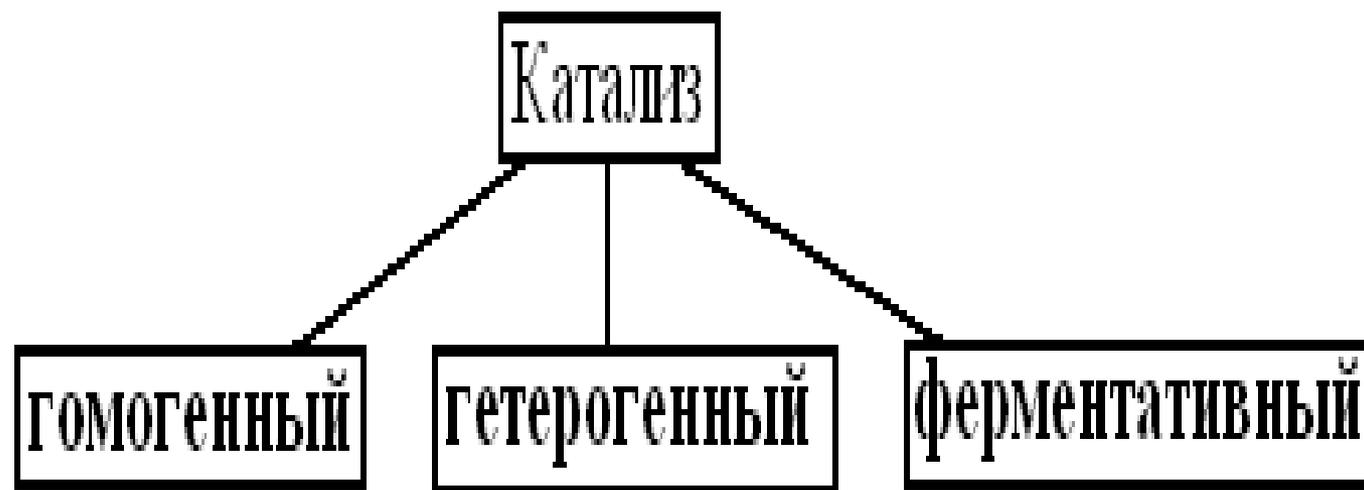
◎ Автокатализ.

В этом случае катализатором может быть один из продуктов реакции. Примеры автокаталитической реакции:

восстановление окиси железа водородом

$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ катализируется Fe.

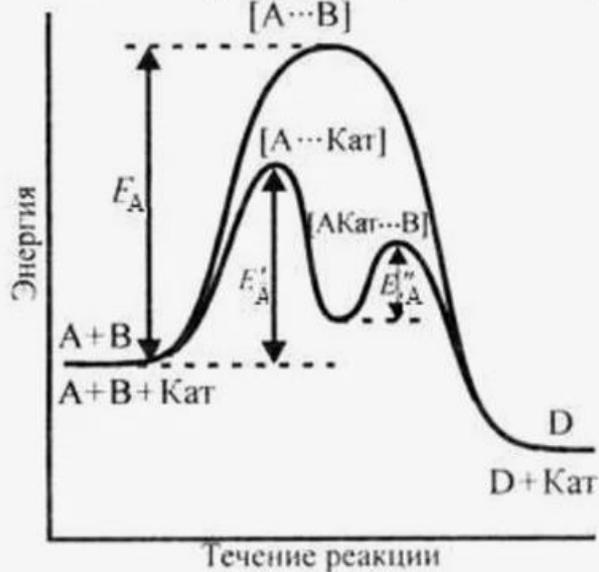
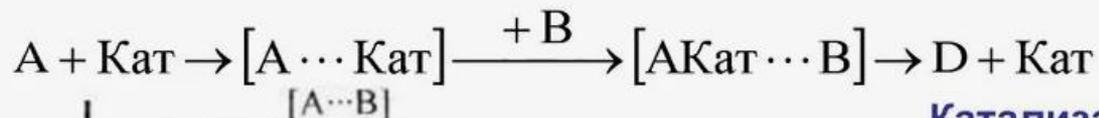
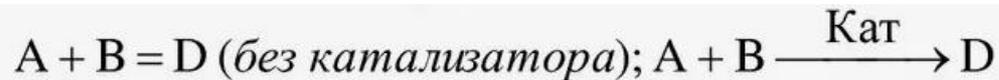
КАТАЛИЗ



ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

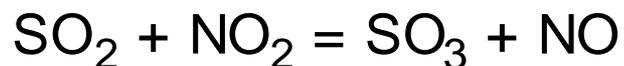
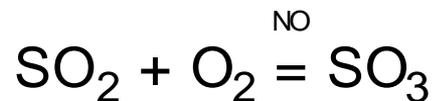
◎ Гомогенный катализ – процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор образуют гомогенную химическую систему (кислотно-основной, комплексными соединениями и окислительно-восстановительный катализ).

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ



Катализатор
вновь готов к работе

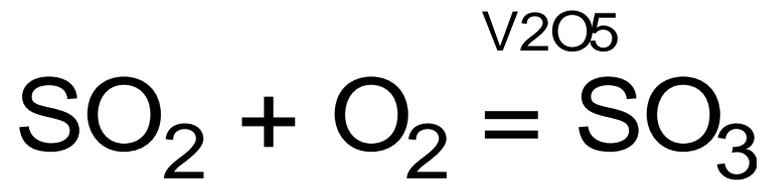
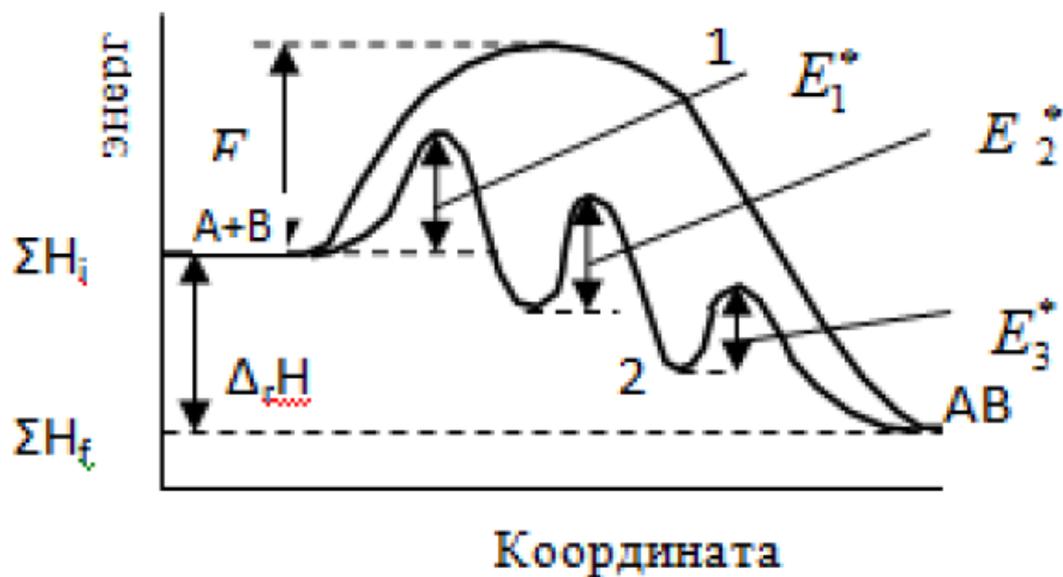
Из одного вещества
можно получить
различные продукты
в зависимости от
катализатора



ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

◎ Гетерогенный катализ — реакции протекают на поверхности раздела фаз (газ—твердое тело, жидкость—твердое тело, жидкость—газ). Катализаторами являются твердые тела — металлы, оксиды, соли, кислоты, нанесенные на носители.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ



СТАДИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

- Сближение молекул реагирующих веществ;
- Ориентация молекул на активных центрах катализатора;
- Адсорбция молекул реагирующих веществ и деформация связей в молекуле;
- Химическое превращение адсорбированных и активизированных молекул;
- Десорбция продуктов реакции;
- Удаление продуктов десорбции с поверхности катализатора.

ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

◎ Теория активных центров.

Активные центры возникают на поверхности катализатора в местах, где атомы слабее всего связаны с кристаллической решеткой (выступы, грани кристаллов, “пики” поверхности).
Активных центров ~ 0,1 %.

ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

⦿ Мультиплетная теория.

В основе этой теории лежит принцип структурного соответствия между расположением атомов на активных участках поверхности катализатора и строением реагирующего вещества. Она рассматривает адсорбционное взаимодействие отдельных атомов или атомных групп в молекуле реагирующего вещества (так называемых индексных групп) с определенными геометрически правильными группировками атомов или ионов поверхностного слоя катализатора. Активными центрами на поверхности катализатора являются отдельные участки (так называемые мультиплеты) кристаллической решетки катализатора, имеющие правильную геометрическую конфигурацию.

ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

○ Теория активных ансамблей.

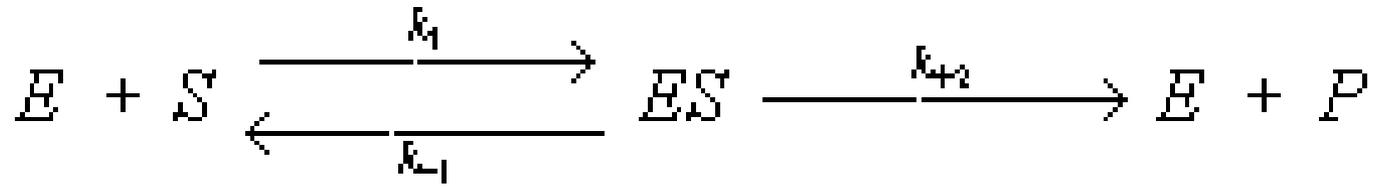
Согласно этой теории носителями каталитической активности являются аморфные (не кристаллические) образования из нескольких атомов на каталитически недействительной поверхности носителя. Эти атомы, собираясь в небольшие группы - ансамбли (по 2 - 3 атома), образуют активные центры.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

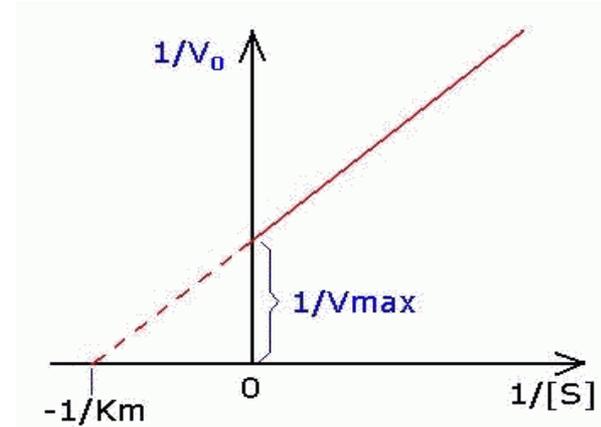
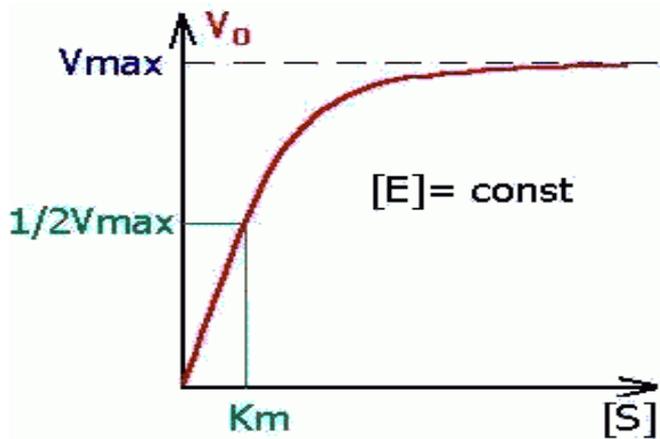
◎ Ферментативный катализ – реакции, катализируемые ферментами.

◎ Ферменты – биокатализаторы, они синтезируются в живом организме, отличаются высокой специфичностью и избирательностью.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

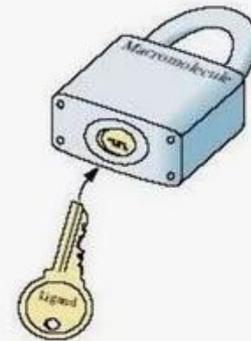
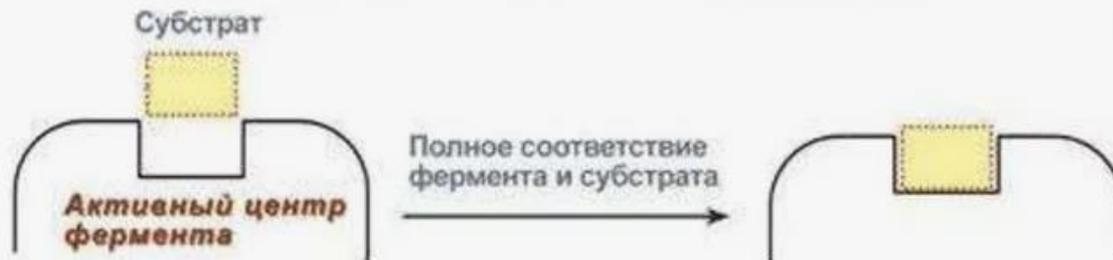


$$V = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$



ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

1. **Теория Фишера** (модель "жесткой матрицы", "ключ-замок") – активный центр фермента строго соответствует конфигурации субстрата и не изменяется при его присоединении. Эта модель хорошо объясняет абсолютную специфичность, но не групповую.



2. **Теория Кошланда** (модель "индуцированного соответствия", "рука-перчатка") – подразумевает гибкость активного центра. Присоединение субстрата к якорному участку фермента вызывает изменение конфигурации каталитического центра таким образом, чтобы его форма соответствовала форме субстрата.

