

Предмет и основные понятия химической кинетики.

Молекулярность реакции

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

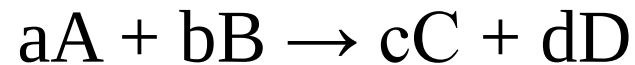
- мономолекулярными $\text{J}_2 \rightarrow \text{J} + \text{J}$
- бимолекулярными $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$
- тримолекулярными $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Скорость химической реакции

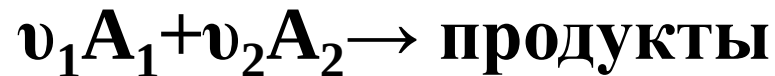
$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

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

Зависимость скорости от концентрации



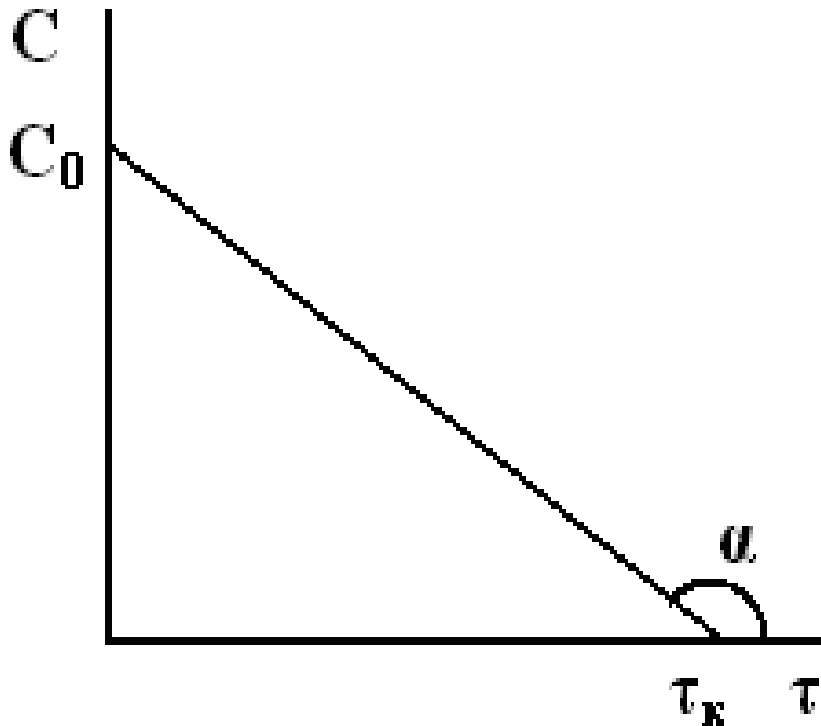
$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$



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

Реакции нулевого порядка

A → продукты реакции



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

$$-dC_A = k_0 d\tau$$

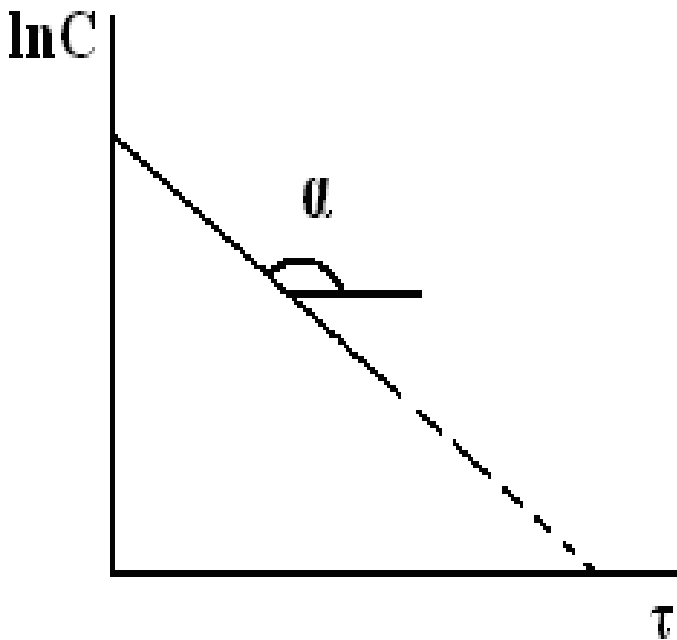
$$-\int_{C_0}^C dC = k_0 \int_0^{\tau} d\tau$$

$$C^0 - C = k_0 \tau$$

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

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

Реакции первого порядка



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

$$-\frac{dC}{C} = k_1 d\tau;$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k_1 \int_0^\tau d\tau$$

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

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

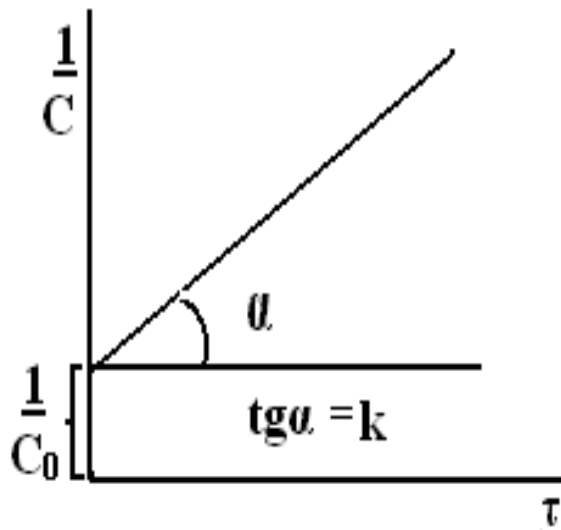
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Реакции второго порядка

2A → продукты

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

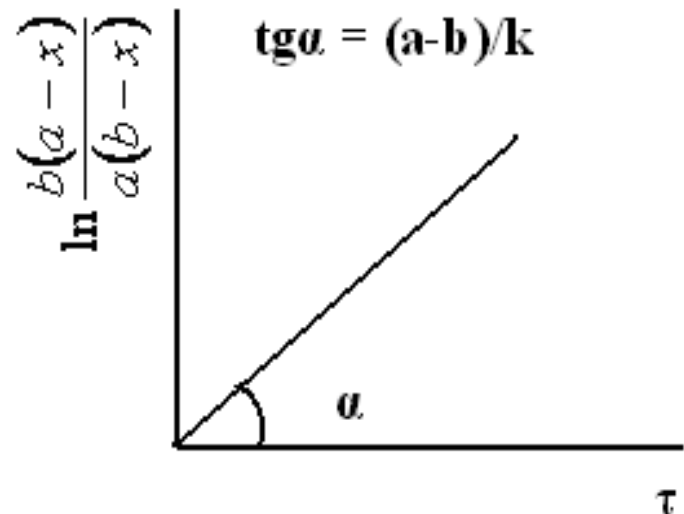
$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C \cdot C^0}; \{k\} = \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек.}}$$



A + B → продукты

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

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

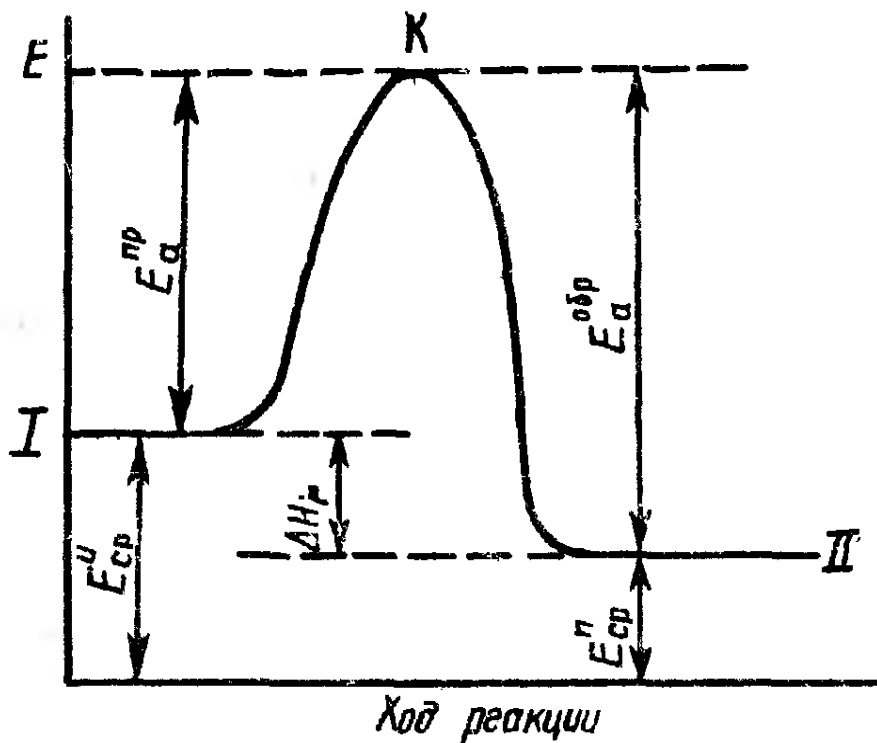
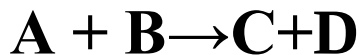


Зависимость скорости реакции от температуры

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

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

Энергия активации – это избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы вступить в химическую реакцию.



$E_A^{пр}$ – энергия активации прямой реакции;

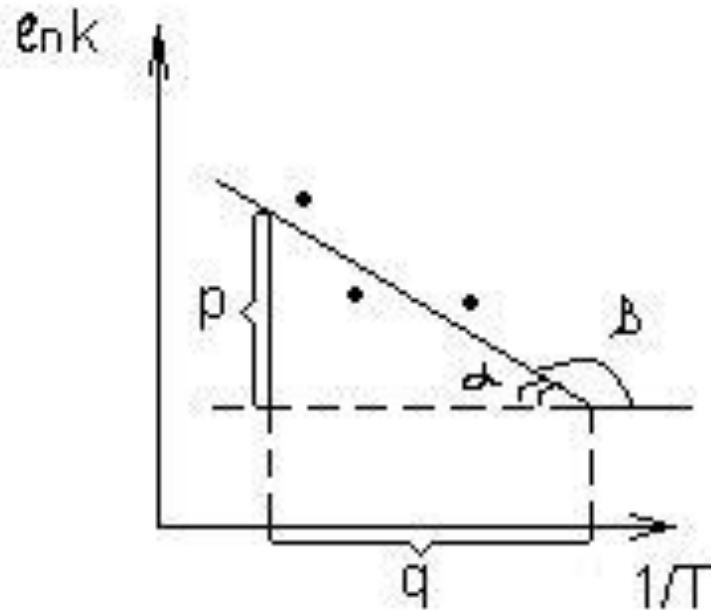
$E_A^{обр}$ – энергия активации обратной реакции.

Методы определения энергии активации

Графический

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

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



$$E_A/R = \operatorname{tg} \beta = - \operatorname{tg}$$

$$E_A = R^* \operatorname{tg} \alpha$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p}{q}$$

Аналитический метод

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT_1}} \qquad k_2 = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

Делят первое уравнение на второе и логарифмируют:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_A}{RT_2}}} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \longrightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \longrightarrow$$

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

Катализ

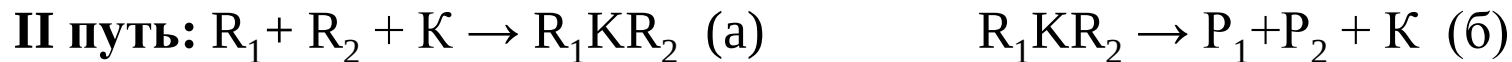


Гетерогенный катализ – реакции протекают на поверхности раздела фаз (газ–твердое тело, жидкость–твердое тело, жидкость–газ). Катализаторами являются твердые тела – металлы, оксиды, соли, кислоты, нанесенные на носители.

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

Ферментативный катализ – реакции, катализируемые ферментами. **Ферменты** – биокатализаторы, они синтезируются в живом организме, отличаются высокой специфичностью и избирательностью.

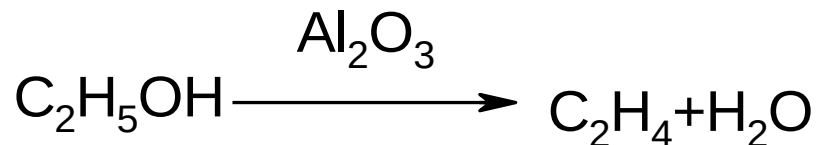
Общие законы катализа



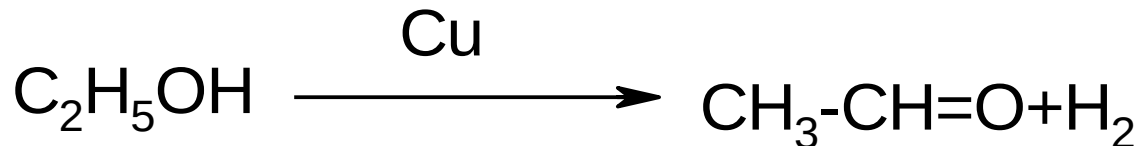
2. Катализаторы обладают **специфичностью (избирательностью)**

3. Селективность

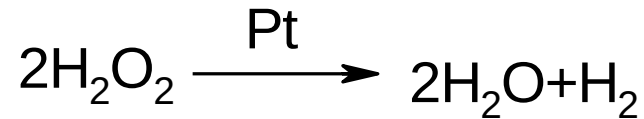
На оксиде алюминия при 350 – 360 °С происходит дегидратация этанола:



В присутствии меди при 200 – 250 °С – его дегидрирование:

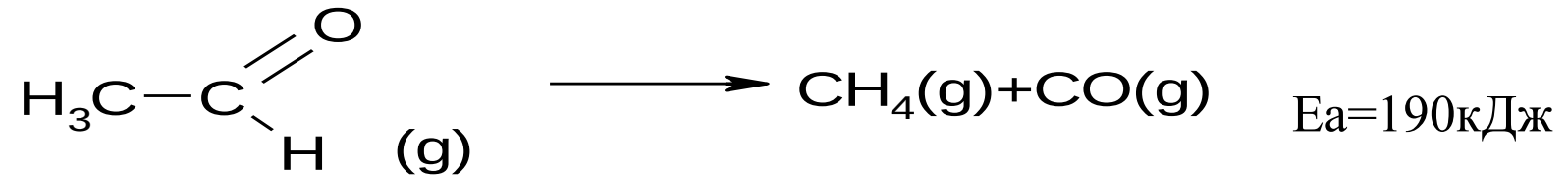


4. Малые количества катализаторов на несколько порядков увеличивают скорость химической реакции. Например, одна частица мелкодисперсной платины способна в 1 секунду разложить 10^5 молекул пероксида водорода H_2O_2 .

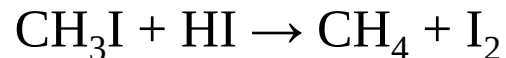
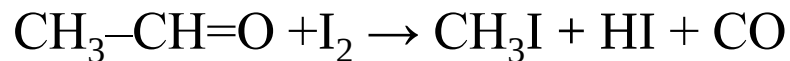


Это обусловлено значительным снижением энергии активации.

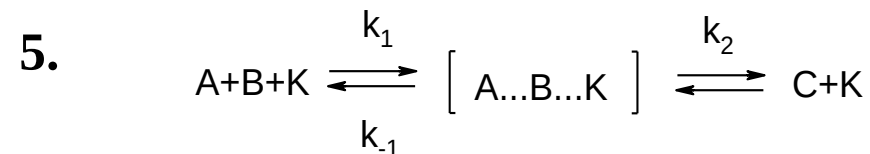
Примером может служить реакция разложения уксусного альдегида



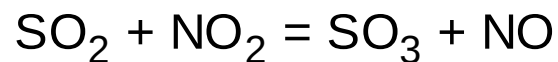
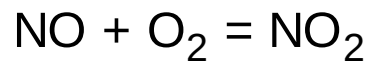
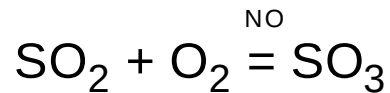
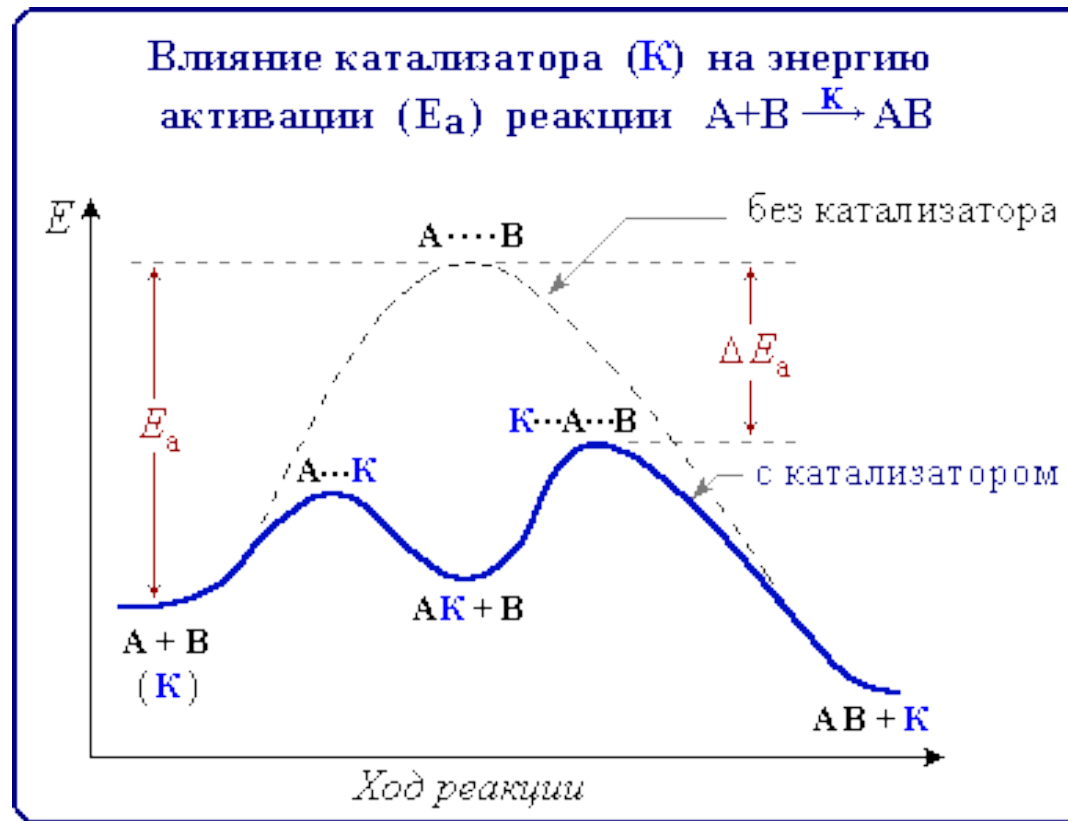
В присутствии паров йода этот процесс протекает в 2 стадии:



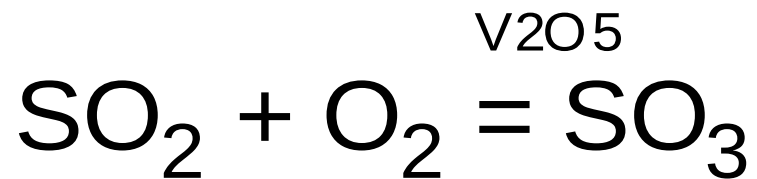
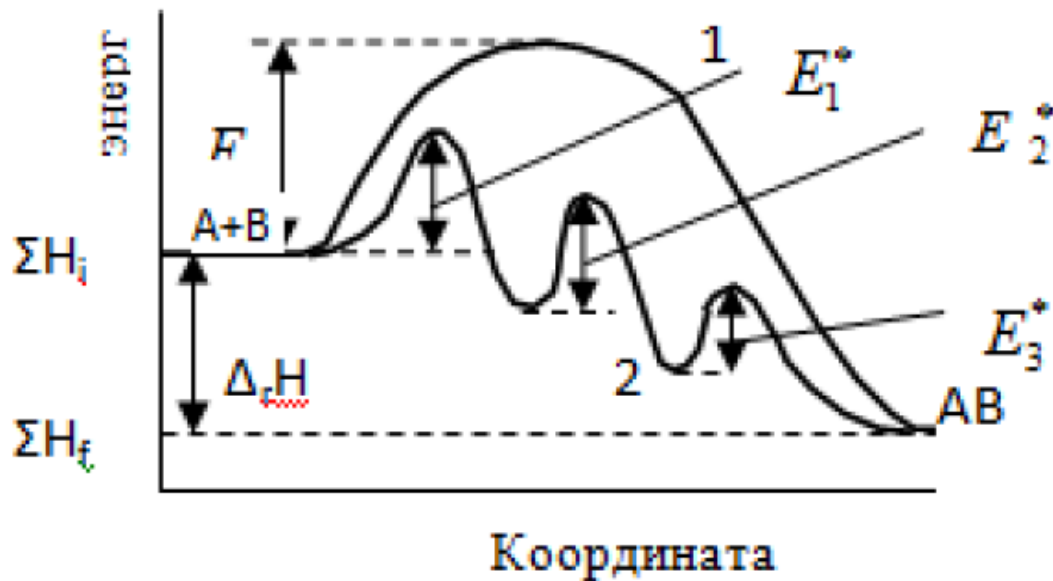
Уменьшение энергии активации этой реакции $\Delta E_{\text{кат}} = 54 \text{ кДж/моль}$, что вызывает ускорение в 10^5 раз.



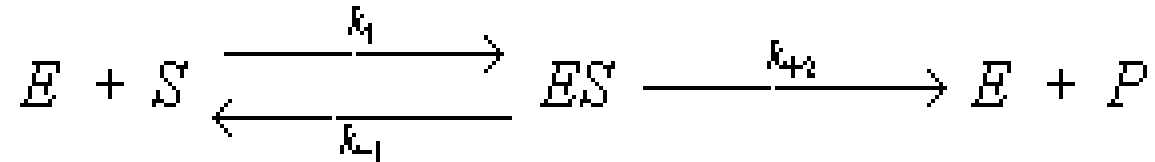
Гомогенный катализ



Гетерогенный катализ



Ферментативный катализ



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

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad \text{константа Михаэлиса}$$

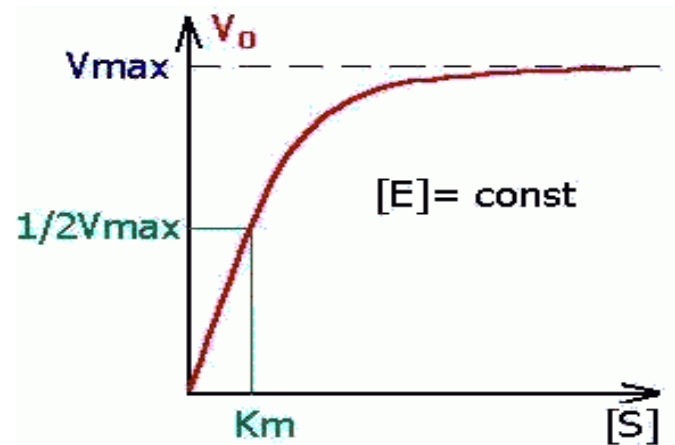
Порядок реакции по ферменту – первый, а порядок по субстрату меняется в зависимости от его концентрации от первого до нулевого. При низких концентрациях субстрата $K_M \gg [S]$:

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

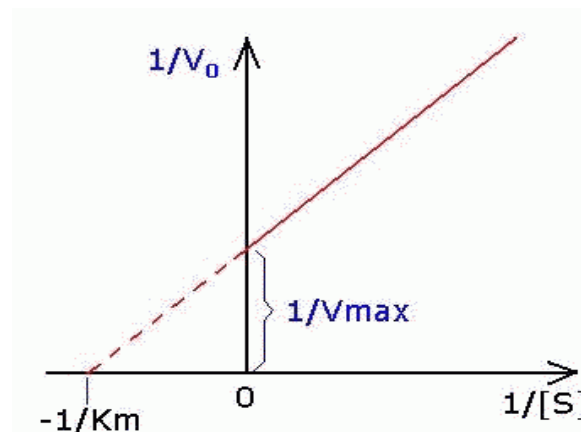
При высоких $K_M \ll [S]$:

$$V = k_2 [E]_0$$

Физический смысл последнего уравнения состоит в том, что при больших концентрациях субстрата весь фермент входит в состав промежуточного фермент-субстратного комплекса, концентрация его достигает максимального значения. Поскольку лимитирующей стадией является распад промежуточного соединения, то при этом достигается максимальная скорость реакции.



Графическое выражение для скорости реакции в координатах Лайнуивера-Бэрка имеет вид прямой линии, отсекающей на оси X значение $-1/K_m$, а на оси Y — значение $1/V_{max}$:



Механизм ферментативного катализа

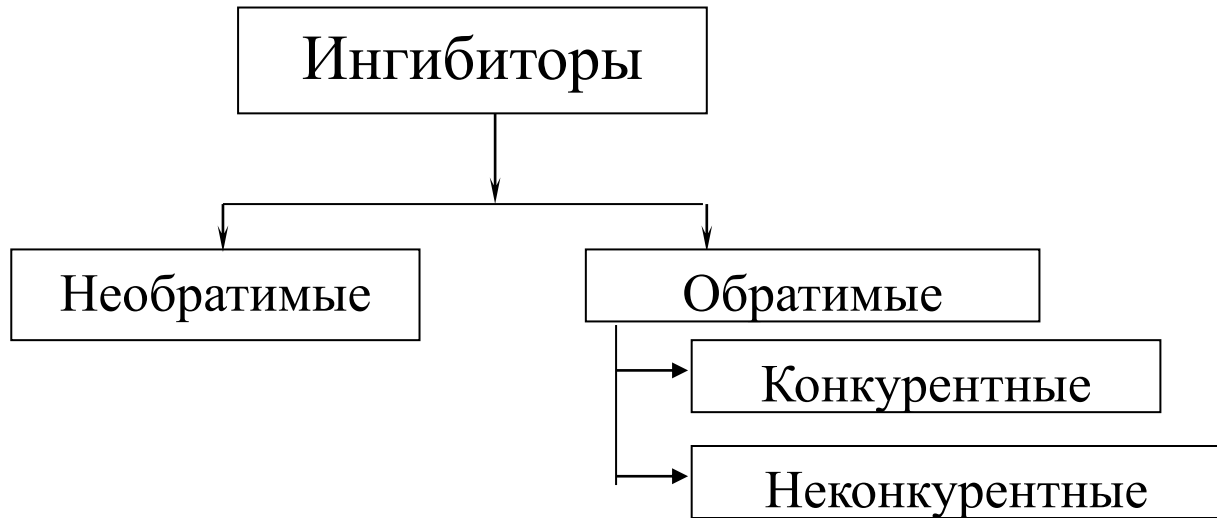
Модель «ключ-замок»



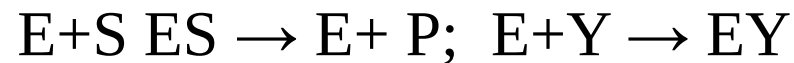
Модель индуцированного соответствия



Ингибиторы



Конкурентные ингибиторы



Неконкурентные ингибиторы



Благодарю за внимание!