

1. Предмет и методы химической кинетики.

Химическая кинетика подразделяется на следующие разделы: микрокинетика, макрокинетика, формальная кинетика.

Формальная кинетика – изучает зависимость скорости химической реакции от состояния системы (температуры, концентрации, степени раздробленности и т.д.).

Микрокинетика – изучает зависимость скорости реакции от механизма.

Макрокинетика – изучает зависимость скорости реакции от тепло- и массопередачи.

2. Основные понятия: скорость химической реакции, элементарный химический акт, механизм процесса, молекулярность реакции, реакции простые и сложные, гомогенные и гетерогенные.

Скоростью химической реакции называется число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных) реакций.

Элементарным химическим актом называется единичный акт взаимодействия частиц (молекул, радикалов, ионов, атомов и т.п.), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений.

Механизм процесса – совокупность физических и химических стадий, протекающих в определенной последовательности и рассматриваемых на атомно-молекулярном уровне.

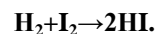
Молекулярность реакции – число молекул, вступающих в элементарный акт химической реакции. Известны моно-, би-, и, как редкое исключение, тримолекулярные реакции.

В химической кинетике реакции подразделяют на **простые** и **сложные**. Реакция называется **простой** (одностадийной), если она выражена одним стехиометрическим уравнением, раскрывающим ее механизм.

Реакция называется **сложной**, если она представляет суммарный результат нескольких простых процессов. Обычная запись этих реакций не отражает их механизма.

Например, при взаимодействии водорода с йодом при температуре 600–1000 К в системе могут протекать следующие реакции:

Суммарное уравнение запишется как:



Скорость реакции, состоящей из нескольких последовательных стадий, определяется скоростью самой медленной стадии. Такая стадия называется лимитирующей.

Все биохимические реакции – сложные. Типичной сложной реакцией является окисление глюкозы кислородом O_2 в процессе клеточного дыхания.

Скорость реакции обычно определяют по изменению концентрации какого-либо из участников реакции в единицу времени и чаще всего выражают в моль/см³·мин. В данной формуле V – средняя

скорость.

Часто бывает важно знать величину скорости реакции в данный момент времени, т.е. мгновенную скорость реакции:

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

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

3. Зависимость скорости от концентрации. Закон действующих масс для простых и сложных реакций. Порядок реакции.

Скорость химической реакции зависит от ряда факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, среды и присутствия катализаторов, для цепных и фотохимических реакций от наличия инициатора, характера и интенсивности облучения, для электрохимических – от потенциала и природы электродов, силы тока и т.д.

Зависимость скорости от концентрации

Основной закон кинетики – закон действия масс, сформулирован Гульдбергом и Ваге (1867г). Скорость простой реакции равна произведению концентраций реагентов, участвующих в химическом акте, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам реакции.

Для простой реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

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

Коэффициенты a , b – могут принимать только целые положительные значения 1, 2, 3 и т.д.

k – константа скорости реакции; она не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени, а зависит от природы реагирующих веществ и температуры. **Физический смысл константы** – это скорость реакции при равенстве единице концентраций реагирующих веществ.

Для сложных реакций общего вида $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \text{продукты}$ в общем виде закон записывается следующим образом:

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

ΠC_{A_i} – произведение концентраций реагентов
 ν_i – частные порядки реакций;
 $\Sigma \nu_i = n$ – общий порядок реакции. $n = \nu_1 + \nu_2$.

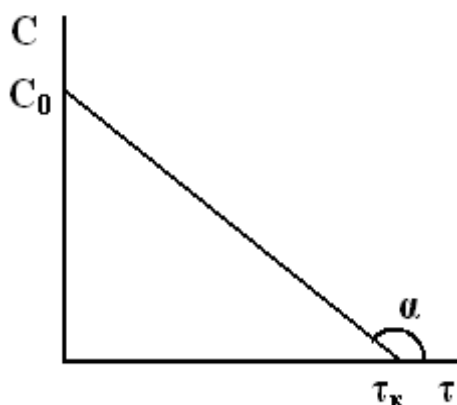
Кинетический порядок реакции по i -му компоненту не равен его стехиометрическому коэффициенту в химическом уравнении сложной реакции; общий порядок реакции отражает суммарную кинетическую зависимость скорости всей многостадийной реакции от концентрации реагирующих веществ, его определяют только опытным путем. Он может принимать целые, дробные и отрицательные значения, а также быть равным нулю. Только для простых реакций порядок совпадает с молекулярностью.

4. Уравнения кинетики реакций нулевого, первого, второго порядка. Период полупревращения.

Реакции нулевого порядка – их скорость не зависит от концентрации реагирующих веществ, т.к. она определяется не концентрацией, а другими факторами, например, количеством поглощенного света при фотохимических реакциях или количеством катализатора в каталитических и скоростью диффузии в гетерогенных реакциях. Реакций нулевого порядка очень мало, большая их часть является гетерогенными реакциями, протекающими на поверхности металла.

В общем случае реакции **нулевого порядка** имеют вид:

$A \rightarrow \text{продукты реакции}$



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

– дифференциальная форма кинетического уравнения.

$[k] = [\text{моль/л}]$ – константа скорости.

График зависимости концентрации вещества A от времени τ – прямая линия.

$$\text{tg } \alpha = k.$$

Концентрация реагента A в момент времени $\tau=0$ равна a моль/м³, в момент времени τ x моль/м³ реагента A превращается в продукты, следовательно, остается $(a - x)$ моль/м³ реагента A.

$$V = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = k$$

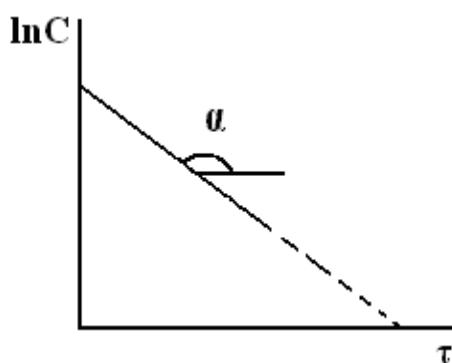
– дифференциальная форма кинетического уравнения

$$dx = k d\tau$$

$$x = k\tau$$

– интегральная форма кинетического уравнения

Реакции первого порядка. $A \rightarrow \text{продукты реакции}$.



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

– дифференциальная форма кинетического уравнения.

C_{A1}, a – исходная концентрация A;

x – количество прореагировавшего вещества A к моменту времени τ .

$(a - x)$ – концентрация A в момент времени τ ;

$$\text{tg } \alpha = -k$$

Для реакции первого порядка характерной величиной

является время **полупревращения**($\tau_{1/2}$) реакции, т.е. время, которое необходимо, чтобы концентрация реагирующих веществ уменьшилась вдвое по сравнению с исходным значением.

$$\text{Если } (a-x) = \frac{a}{2}, \text{ то } \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации.

$$\begin{array}{llll} \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC_A}{C_A} = - \int_{\tau_1}^{\tau_2} k \tau & \ln \frac{C_{A_2}}{C_{A_1}} = -k\tau & \text{или} & \ln \frac{(a-x)}{a} = -k\tau \\ \text{дифференциальная} & \ln C_{A_2} = \ln C_{A_1} - k\tau & \text{или} & \ln(a-x) = \ln a - k\tau \\ \text{интегральная} & C_{A_2} = C_{A_1} e^{-k\tau} & \text{или} & (a-x) = a e^{-k\tau} \\ \text{кинетического уравнения} & & & \end{array}$$

Реакции второго порядка. Реакции второго порядка – самый распространенный тип реакций. К ним относятся, например, реакции этерификации и омыления сложных эфиров.

В общем случае реакции **второго порядка** имеют вид $A + B \rightarrow \text{продукты}$.

$V = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A C_B$ – дифференциальная форма кинетического уравнения. Рассмотрим два типа реакций: $[A] = [B]$ и $[A] \neq [B]$.

а) Если $[A] = [B]$, то дифференциальная форма кинетического уравнения имеет вид

$$\begin{array}{ll} -\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A^2 & \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC_A}{C_A^2} = - \int_{\tau_0}^{\tau_1} k d\tau \\ \frac{1}{C_2} = \frac{1}{C_1} + k\tau & \text{или} \quad \frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k\tau \end{array} \quad \text{интегральное уравнение}$$

б) Если $[A] \neq [B]$, то интегральное кинетическое уравнение

$$\frac{1}{(C_{0A} - C_{0B})} \ln \frac{C_{0B} C_A}{C_{0A} C_B} = k\tau \quad \text{или} \quad \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k\tau$$

a – исходная концентрация А, b – исходная концентрация В, x – концентрация А в момент времени τ .

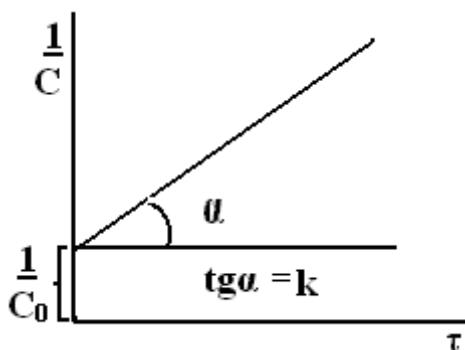
Время полупревращения для реакций второго порядка обратно пропорционально концентрации

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}.$$

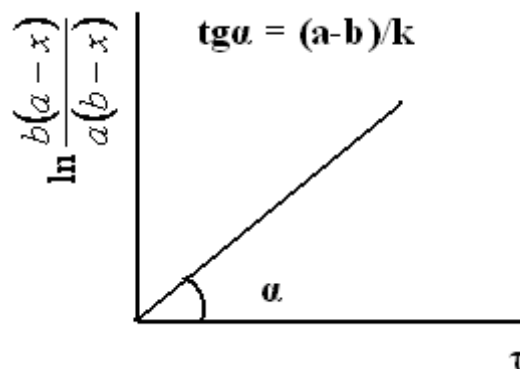
Кинетические уравнения для реакций различных порядков

Тип реакции	Порядок	Дифференциальное уравнение	Интегральное уравнение	Период полураспада	Размерность константы скорости реакции
$A \rightarrow B$	0	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_0$	$C = C_0 - k_0 \tau$ $k_0 = \frac{1}{\tau} (C_0 - C)$	$\tau_{\frac{1}{2}}^0 = \frac{a}{2k_0}$	$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$
$A+B \rightarrow C$ 2A $\rightarrow P$	1	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A$	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$	$\tau_{\frac{1}{2}}^1 = \frac{\ln 2}{k_1}$	с^{-1}

$A+B \rightarrow P$ $2A \rightarrow P$ $[A]=[B]$	2	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A^2$	$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0}$	$\tau_{\frac{1}{2}}^2 = \frac{1}{k_2 C_0}$	$\left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right] =$ $= [\tau^{-1} C^{-1}]$
$A+B \rightarrow P$ $[A] \neq [B]$	2	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A C_B$	$= \frac{1}{\tau (C_{0A} - C_{0B})} \ln \frac{C_{0B} C}{C_{0A} C}$	$\tau_{\frac{1}{2}}^2 = \frac{1}{k_2 C_0}$	$\left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right] =$ $= [\tau^{-1} C^{-1}]$
$A+B+C \rightarrow P$ $[A]=[B]=[C]$	3	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 C_A C_B C_C$	$k_3 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2 C_0^2 C^2}$	$\tau_{\frac{1}{2}}^3 = \frac{3}{2} \frac{1}{k_3 C_0^2}$	$\left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right) =$ $= \tau^{-1} C^{-2}$



а)



б)

Изменение концентрации от времени для реакции второго порядка. а – если $[A] = [B]$; б) если $[A] \neq [B]$.

5. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Скорость большинства реакций растет с температурой. Вант Гофф установил, что скорости простых реакций увеличиваются в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10 градусов.

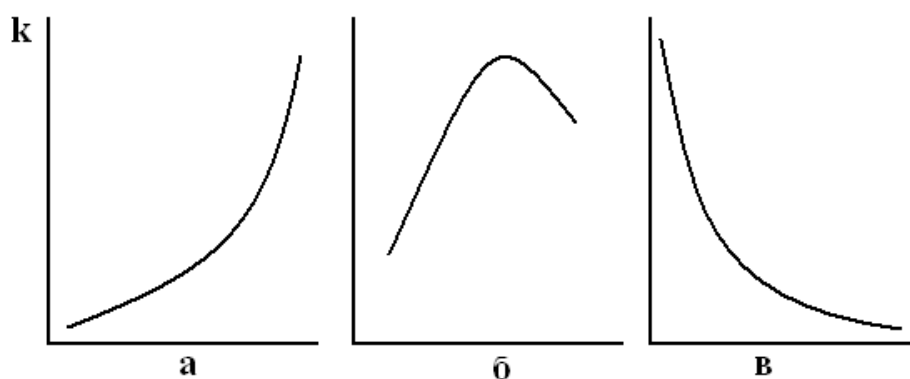
Математически это правило можно представить:

где γ – температурный коэффициент;

$k_{T_2} k_{T_1}$ – константы скорости реакции при температурах T_2 и T_1 .

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

Скорости сложных реакций зависят от температуры по-разному.



Температурная зависимость скорости реакции.

Тип (а) – обычные реакции, скорость которых повышается с ростом температуры. Тип (б) – соответствует случаю, когда скорость реакции сначала увеличивается с ростом температуры, затем достигает некоторого максимума и, наконец, при дальнейшем повышении температуры падает. Подобная зависимость наблюдается для **ферментативных** реакций, сопровождающихся деструкцией ферментов при повышении температуры. Температурная зависимость типа (в) встречается очень редко и известна только для нескольких систем, снижение скорости происходит из-за существования обратной реакции, скорость которой повышается с увеличением температуры быстрее, чем скорость прямой реакции. Тип (г)

наблюдается для цепных реакций. Сначала скорость постепенно увеличивается с ростом температуры, а затем, при некоторой определенной температуре скорость продолжения цепи резко возрастает, и реакция переходит во взрывной режим,

Аррениус открыл, что температурную зависимость скорости многих реакций можно описать уравнением:

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

k – константа скорости, k_0 – предэкспоненциальный множитель, который представляет собой частоту соударений между молекулами реагирующих веществ, E_A – энергия активации.

6. Энергия активации.

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

Чем больше в системе активных молекул (обладающих энергией активации), тем выше скорость реакции. Чем выше энергия активации, тем меньшее число молекул будет обладать этим избыточным

запасом энергии и тем ниже будет скорость реакции. Коэффициент $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ определяет долю молекул, обладающих избыточной энергией E_A (кДж/моль) по сравнению со средней энергией молекул.

Рассмотрим химическую реакцию $A + B \rightarrow C + D$ в виде диаграммы энергии.

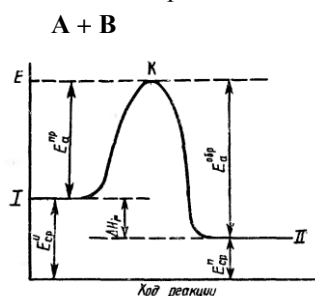


Рис. 5.5. Энергетический профиль реакции $A + B \rightarrow C + D$. E_A^{np} – энергия активации прямой реакции; $E_A^{обp}$ – энергия активации обратной реакции.

Диаграмма характеризует процесс взаимодействия реагентов A и B , обладающих некоторой средней энергией, с образованием более устойчивых продуктов C и D , средняя энергия которых меньше средней энергии реагентов A и B , т.е. энергия выделяется в процессе реакции и, значит, реакция экзотермична ($\Delta H < 0$). Энергия активации изображена в виде так называемого энергетического барьера. Столкновение молекул реагентов A и B будет эффективным, если молекулы реагентов достигнут вершины энергетического барьера. Если рассмотреть обратную реакцию, то тогда энергия активации $E_A^{обp}$ будет большей, т.к. средний уровень энергии молекул $C + D$ ниже, чем молекул $A + B$.

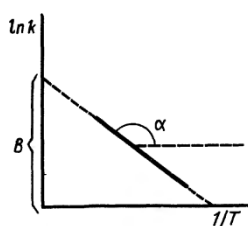
Очевидно, что разность энергий активации прямой и обратной реакций равна тепловому эффекту $\Delta H = E_A^{np} - E_A^{обp}$

Если $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), то $E_A^{np} > E_A^{обp}$, если $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), то $E_A^{np} < E_A^{обp}$.

Энергия активации для подавляющего большинства процессов находится в пределах от 50 до 250 кДж/моль.

7. Методы определения энергии активации.

Графический способ определения коэффициентов уравнения Аррениуса.



Значение энергии активации можно определить несколькими методами. Один из методов – **графический**, с использованием уравнения Аррениуса:

Строят график зависимости экспериментальных величин $\ln k$ от $1/T$. Полученная прямая отсекает на оси ординат отрезок B , равный $\ln k_0$, а

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

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

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

Аналитический метод. Чаще энергия активации определяется вторым методом: измеряется скорость реакции при двух различных температурах.

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

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

Делят первое уравнение на второе и логарифмируют:

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

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