

# Химическая кинетика

Предметами химической кинетики являются установление закономерностей, определяющих скорость химических процессов и выявление роли различных факторов, влияющих на скорость и механизм реакций.

Так как химическая реакция – это процесс, при котором происходит разрыв химических связей и образование новых, то для осуществления такого процесса необходимо:

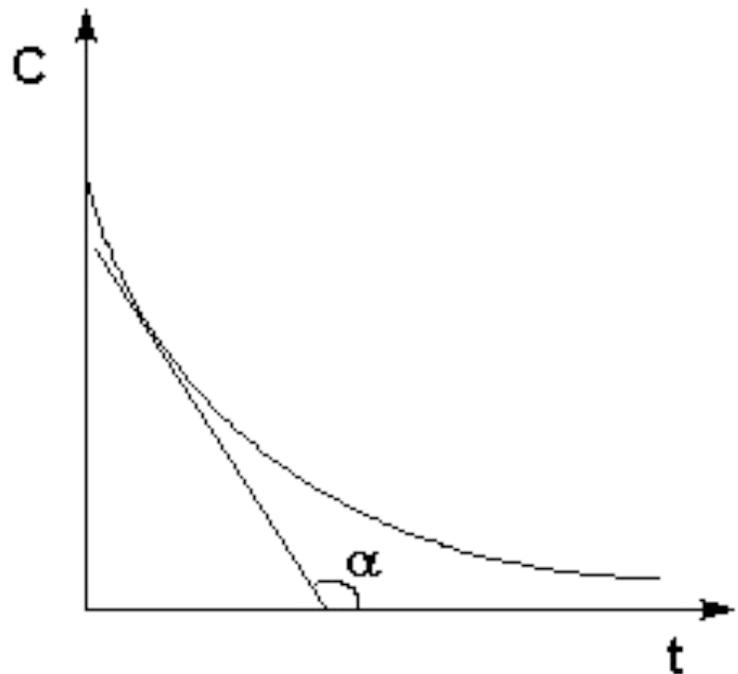
- ✓ Столкновение реагирующих частиц
- ✓ Наличие у этих частиц достаточного запаса энергии
- ✓ Оптимальное расположение частиц в пространстве относительно друг друга

**Скорость химической реакции** определяется числом соударений (*элементарных актов реакции*), приводящих к химическому превращению в единицы объема в единицу времени для гомогенных реакций или на единицу поверхности в единицу времени для гетерогенных реакций.

**Мгновенная скорость гомогенной реакции**, т.е. скорость реакции в данный момент времени и соответственно при данной концентрации (с), определяется как:

- изменение концентрации одного из реагирующих веществ или продуктов реакции в единицу времени ( t ) (моль/(л · с), моль/(л · мин) и т.п.).

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$



$$v = \pm \operatorname{tg} \alpha$$

**Средняя скорость гомогенной реакции** в промежутке времени от  $t_1$  до  $t_2$  рассчитывают следующим образом:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – концентрация вещества в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  соответственно.

Знак «–» ставится при расчете скорости по изменению концентрации исходного вещества, знак «+» - продукта реакции.

**Скоростью гетерогенной химической реакции** определяется как изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени ( $t$ ) на единице поверхности фаз ( $S$ ).

$$v = \pm \frac{1}{s} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t}$$

# Классификация химических реакций

**1. Простые (элементарные)** – реакции, которые осуществляются за однократное столкновение частиц.

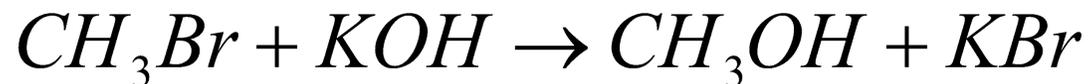


**Молекулярность** – число реагирующих частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов), одновременным столкновением которых осуществляется элементарная реакция:

□ **Одномолекулярные**



□ **Бимолекулярные**

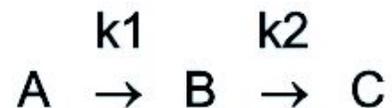


□ **Тримолекулярные**

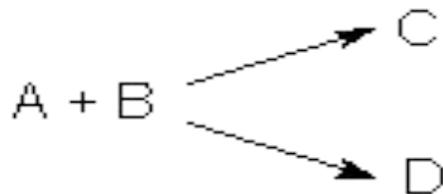


**2. Сложные** – реакции, протекающие более чем в одну стадию.

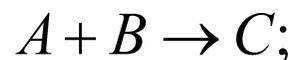
**Последовательные** – вещества, образующиеся в результате одной стадии (т.е. продукты этой стадии), являются исходными веществами для другой стадии.



**Параллельные** – реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции.



**Сопряженные** – одна реакция может протекать лишь совместно с другой. Вещество A, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество B – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с A только при наличии первой реакции – *акцептор*.



**Цепные** – реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии.

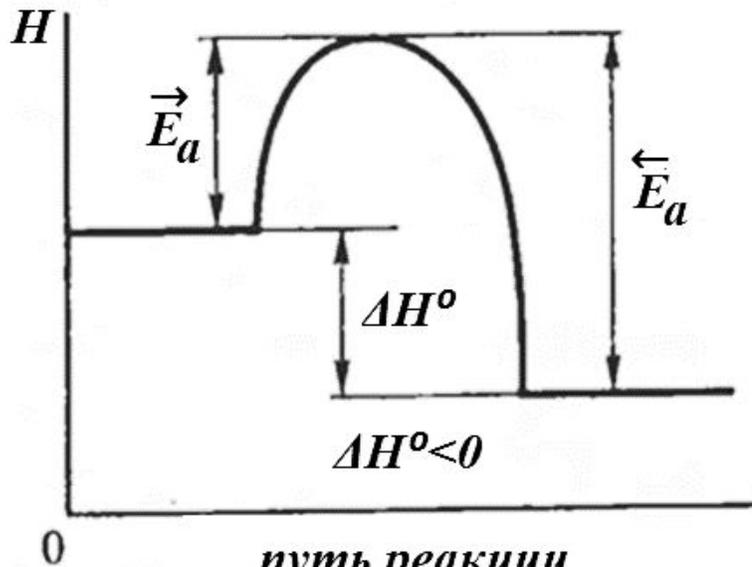
# Скорость химической реакции зависит от :

- Природы реагирующих веществ;
- Концентрации реагирующих веществ;
- Температуры;
- Наличия катализатора;
- Величины поверхности раздела фаз (*для гетерогенных реакций*).

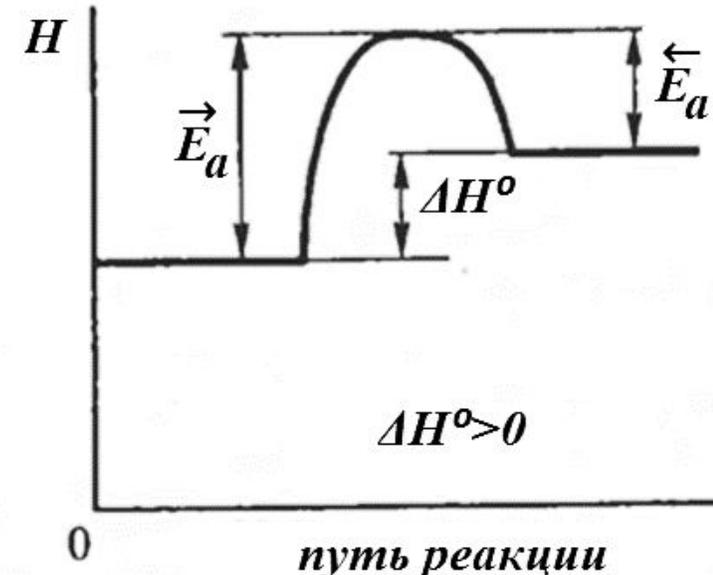
# Влияние природы реагентов на скорость реакции

**Необходимое условие осуществления реакции** – реагирующие частицы в момент столкновения должны обладать таким запасом энергии, чтобы преодолеть потенциальный (энергетический) барьер, разделяющий исходное и конечное состояние системы.

**Энергия активации ( $E_a$ )** – это энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества по пути превращения в продукты реакции.  $E_a$  важная характеристика химической реакции.



путь реакции  
а)



путь реакции  
б)

Энергетические (энтальпийные) профили реакций:  
а) экзотермической, б) эндотермической

# Зависимость скорости химической реакции от

## **Закон действующих масс (ЗДМ):** концентрации

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

$$v = k \cdot C_1^{\beta_1} \cdot C_2^{\beta_2} \cdot \dots \cdot C_i^{\beta_i}$$

где  $k$  – константа скорости

$C_1, C_2, \dots, C_i$  – концентрация 1, 2, ...  $i$ -го реагента

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i$  – порядок реакции по 1, 2, ...  $i$ -му веществу

**Общий порядок реакции** – сумма показателей степеней в законе действующих масс (сумма частных порядков).

**Константа скорости химической реакции ( $k$ )** является характеристикой каждой конкретной реакции, зависит от температуры и **не зависит от концентраций.**

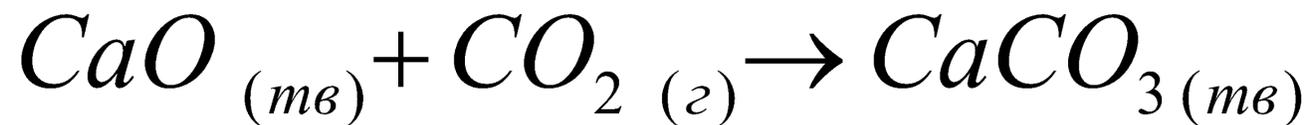
## Зависимость скорости химической реакции от концентрации

для простой реакции:



$$v = k \cdot C^2(SO_2) \cdot C(O_2)$$

Для газообразных веществ в закон действующих масс вместо концентраций могут быть подставлены давления.



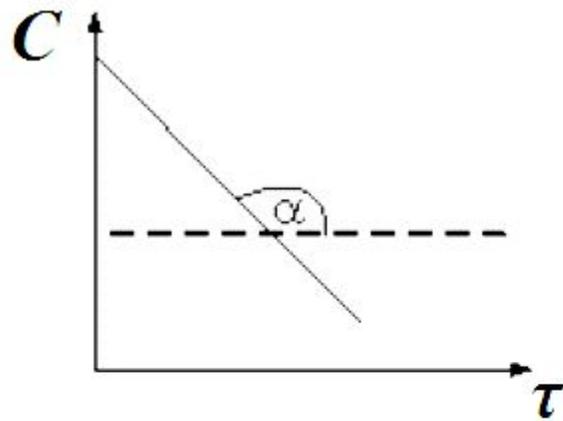
$$v = k \cdot p(CO_2)$$

Уравнения, связывающие скорость химической реакции с концентрациями, а также выражающие зависимость концентраций от времени, называются кинетическими уравнениями.

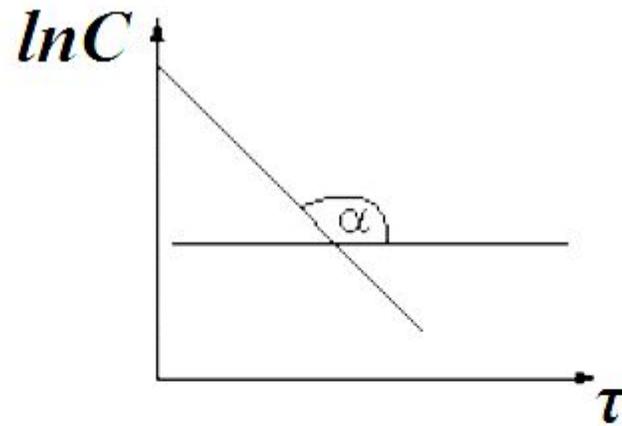
**Кинетические уравнения реакций первого, второго и**

Порядок реакции	Выражение ЗДМ	Единица измерения константы скорости	Зависимость концентрации от времени	Период полураспада
<b>1</b>	$v = k \cdot C$	$C^{-1}$	$C = C_0 \cdot e^{-kt}$ или $kt = \ln \frac{C_0}{C}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
<b>2</b>	$v = k \cdot C^2$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$
<b>0</b>	$v = k$	$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$C = C_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$

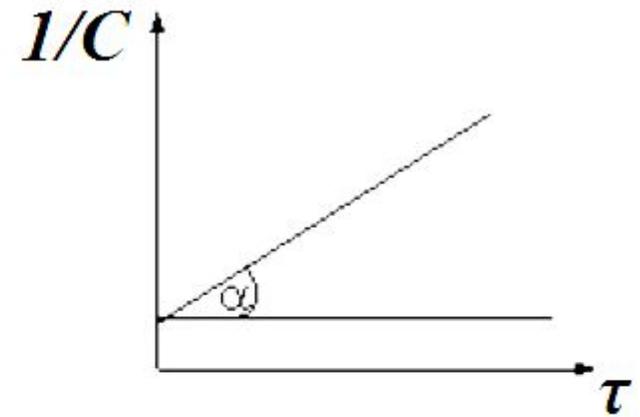
# Определение порядка реакции графическим методом



*0-й порядок*



*1-й порядок*



*2-й порядок*

$$\boxed{\operatorname{tg} \alpha = k}$$

# Зависимость скорости химической реакции от температуры

*При повышении температуры скорость реакции, как правило, возрастает.*

*Это обусловлено не столько увеличением скорости движения частиц, сколько **увеличением числа частиц, энергия которых превышает энергию активации**, необходимую для протекания реакции.*

***Правило Вант-Гоффа:***

*При повышении температуры на каждые  $10^{\circ}$  скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза.*

Математическое выражение правила Вант-Гоффа:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{t_1}{t_2} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}}$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – скорости химической реакции,  $k_2$  и  $k_1$  – константы скоростей,  $t_1$  и  $t_2$  – время, за которое реакция протекает при температурах  $t_2^0$  и  $t_1^0$ , соответственно;  $\gamma$  – температурный коэффициент химической реакции (обычно его значения находятся в интервале от 2 до 4).

**уравнение Аррениуса:**

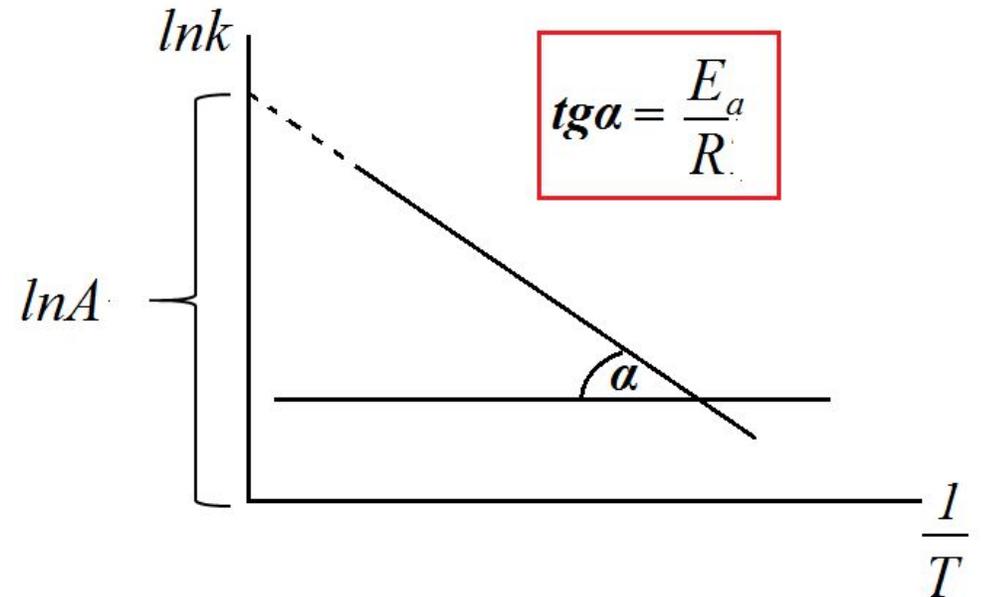
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где  $k$  - константа скорости при температуре  $T$  (в К),  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)),  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации (Дж/моль).

## Расчет энергии активации

- **Графический способ**

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



# Расчет энергии активации

## • Аналитический способ

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$k_2$  и  $k_1$  - константы скоростей при температурах  $T_2$  и  $T_1$ , соответственно.

Если известны значения энергии активации и константы скорости реакции при какой-либо температуре, можно рассчитать значение константы скорости при другой температуре:

$$k_2 = k_1 \cdot e^{\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}}$$

# Катализ

**Катализ** – явление изменения скорости реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

**Катализаторы** – это вещества, которые способны изменять скорость реакции, сами по завершении процесса оставаясь химически неизменными.

Различают катализ:

- *положительный* – катализатор увеличивает скорость реакции,
- *отрицательный* - катализатор уменьшает скорость реакции;

а также:

- *гомогенный* – катализатор и реагенты находятся в одной фазе,
- *гетерогенный* – катализатор и реагенты в разных фазах.

## **Свойства катализатора**

- *Специфичность* – способность катализатора ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций.
- *Селективность* катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций.

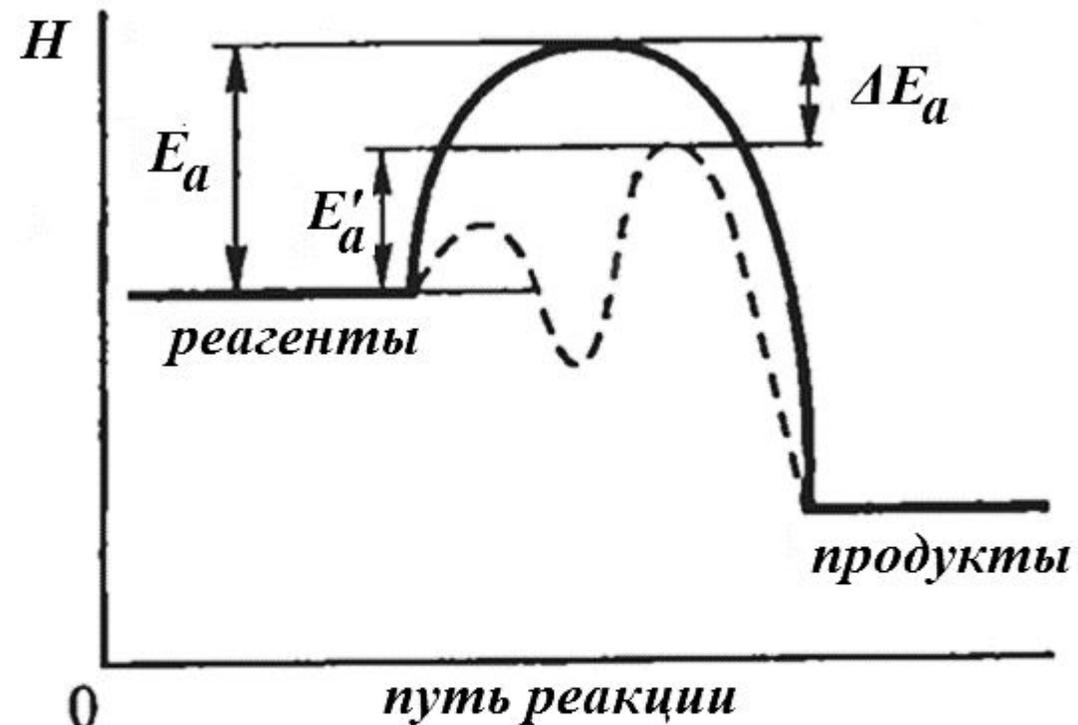
## **Закономерности катализа**

- Катализатор активно, за счет химических связей или электростатического взаимодействия участвует в элементарном акте реакции. После каждого акта он регенерируется.
- Участие катализатора в реакции не отражается на ее стехиометрии.
- Катализатор обладает избирательностью действия.

# Закономерности катализа

- *Механизм действия катализатора* заключается в изменении пути процесса превращения реагентов в продукты. Новый путь в случае положительного катализа характеризуется меньшим энергетическим барьером, то есть меньшей энергией активации ( $E_a$ ).

- **Катализатор** в одинаковой мере ускоряет как прямую, так и обратную реакции. **Не сдвигает положение равновесия** в



Энергетически профиль реакции

— некаталитической

---- каталитической

## *Простейший механизм гомогенной каталитической реакции*

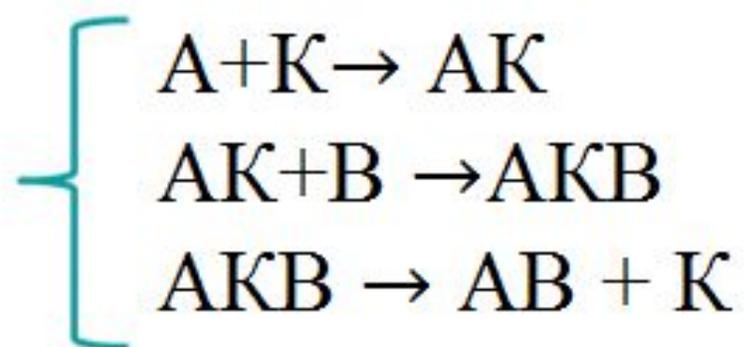


*где A и B - исходные реагенты*

*AB - продукт реакции*

*K - катализатор*

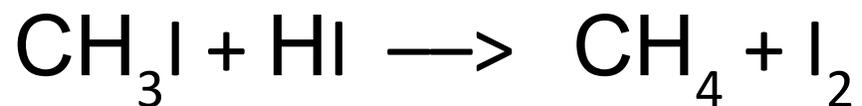
Отдельные  
стадии  
реакции



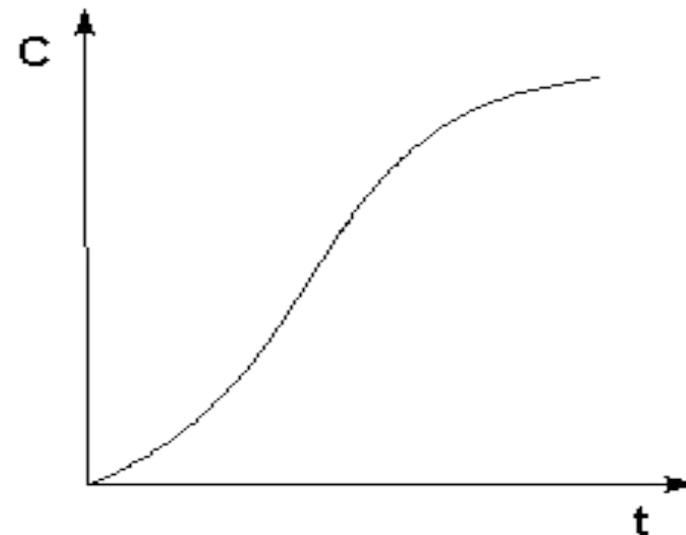


∴

В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии



**Автокатализ** – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов. Реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора.



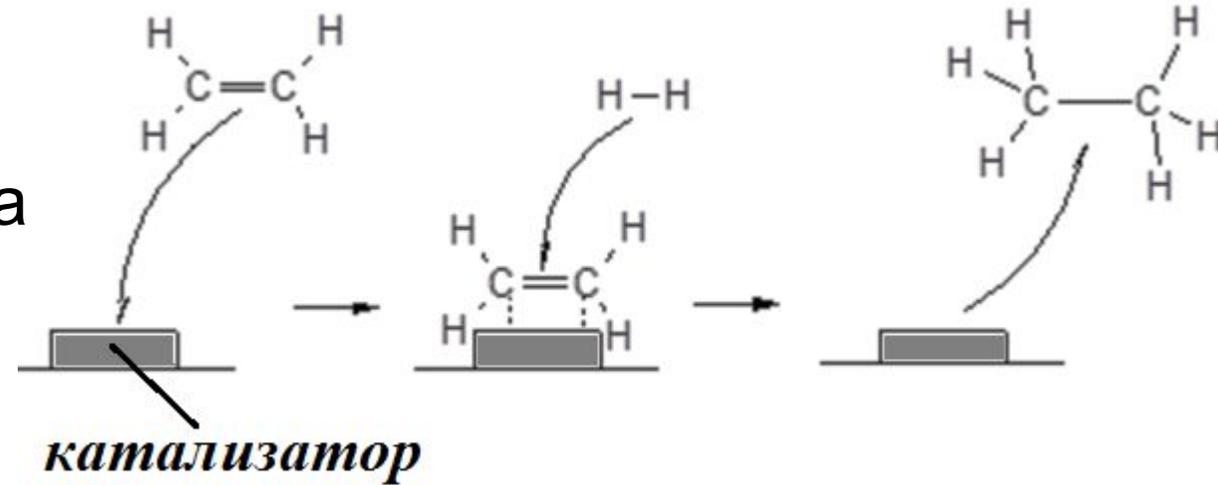
Кинетическая кривая  
продукта

# Гетерогенный катализ

Гетерогенная реакция протекает на поверхности раздела фаз.

Выделяют следующие стадии гетерогенной каталитической реакции:

1. Подвод реагентов к границе раздела фаз
2. Адсорбция
3. Собственно химическая реакция
4. Десорбция
5. Отвод продуктов от границы раздела фаз

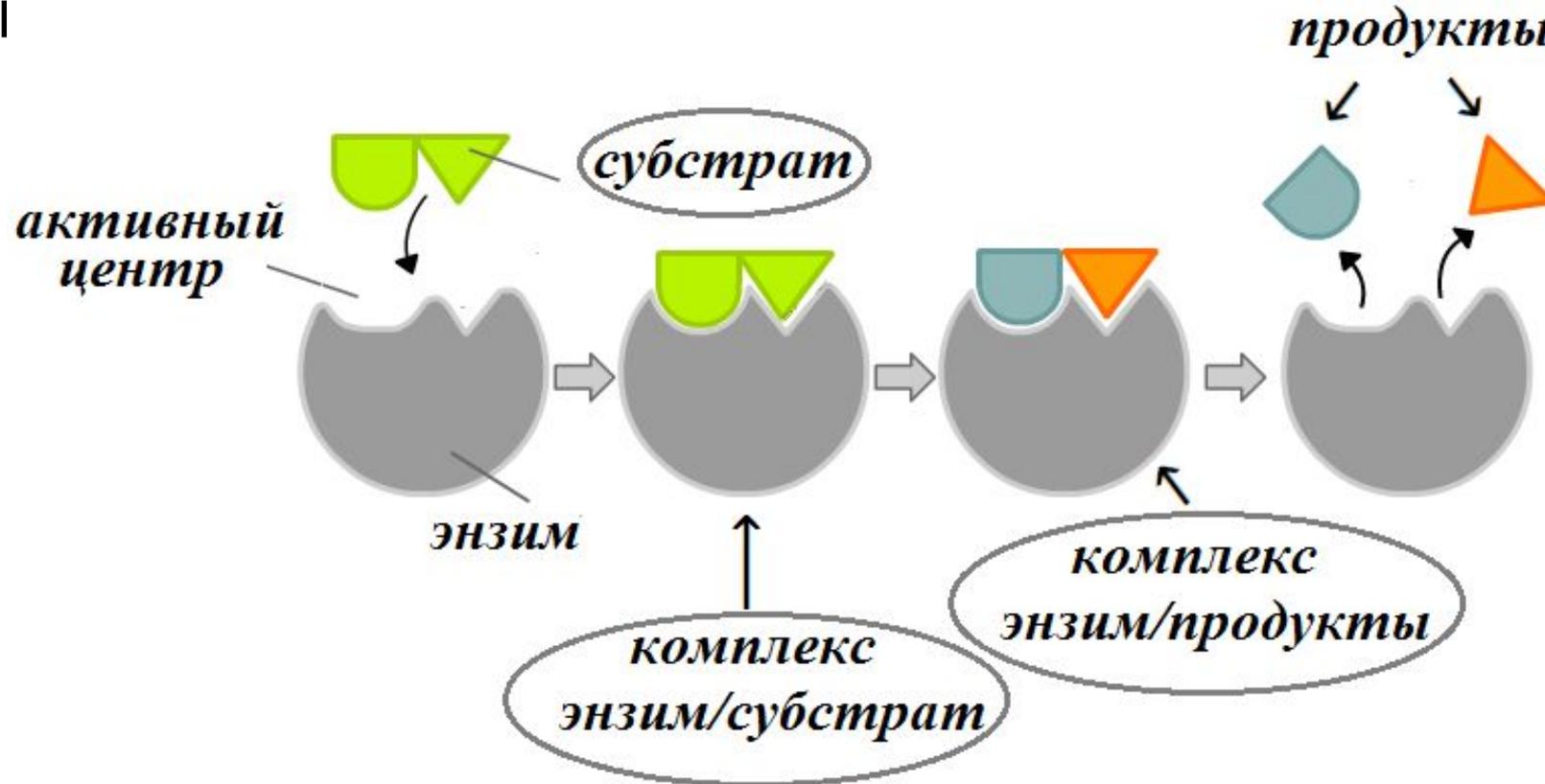


**Промотеры** – вещества, которые сами не являются катализаторами, но повышают активность катализатора данной реакции. Например, добавление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$  повышает активность железного катализатора в ходе синтеза  $\text{NH}_3$ .

**Каталитические яды** – вещества, снижающие активность катализатора. Попадая на поверхность катализатора, они отравляют его, т.е. «выводят из строя». Например, платиновые катализаторы отравляются соединениями S, Se, Te.

# Ферментативный катализ

**Ферменты** – вещества, катализирующие биохимические реакции в организмах. Ферменты являются полимерами (белками), или комплексами полимеров с низкомолекулярными соединениями



# Ферментативный катализ

## Особенности ферментативных реакций

- Высокая селективность, комплементарность
- Чувствительность к pH
- Значительное уменьшение энергии активации
- Зависимость от наличия в системе коферментов

уравнение Михаэлиса–Ментен

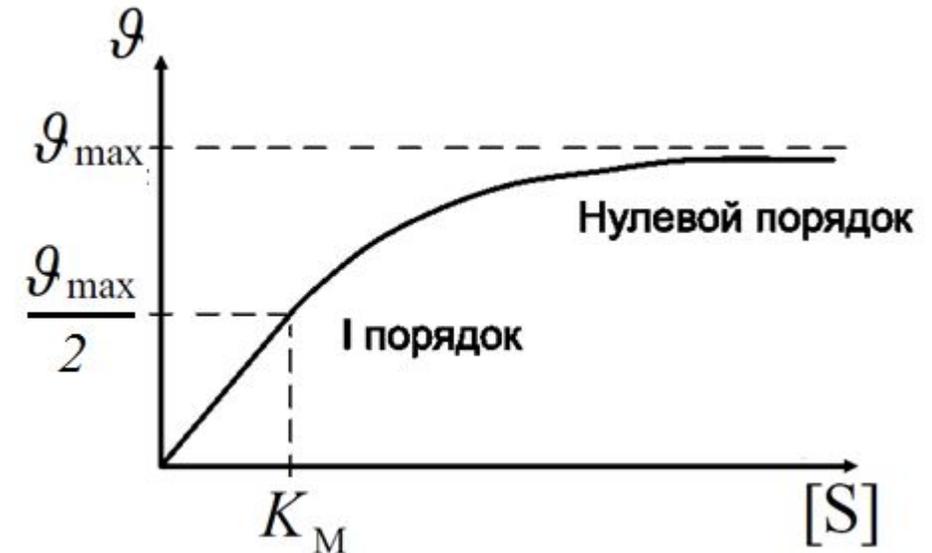
$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

и зависимости

При увеличении концентрации субстрата скорость реакции стремится к предельному значению:  $v_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$

константа Михаэлиса

$$K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$



# ФОТОХИМИЯ

**Фотохимические реакции** - реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами электромагнитного излучения видимой области спектра.

Закономерности поглощения оптического излучения веществами определяются объединенным законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c l}$$

где  $I_0$  и  $I$  – начальная интенсивность светового потока и его интенсивность после прохождения слоя вещества толщиной  $l$ ,  
 $c$  – концентрация поглощающего свет вещества,  
 $\varepsilon$  - мольный коэффициент поглощения.

Отношение величин  $I/I_0$  в литературе называют пропусканием  $T$ ,  
выражение  $-\lg(I/I_0)$  – оптической плотностью  $D$ ,  $D = \lg(1/T)$

# Законы фотохимии

1. **Закон Гротгуса (1817)-Дрепера (1843)**: Химические изменения в системе может вызывать только поглощаемый ею свет. Этот закон определяет необходимое, но не достаточное для протекания фотохимической реакции условие.

2. **Закон Вант-Гоффа (1904)**: Количество превратившегося в фотохимической реакции вещества пропорционально количеству поглощенной энергии света.

3. **Закон Штарка-Эйнштейна (закон фотохимической эквивалентности) (1912)**: Каждый поглощенный квант света в первичном акте вызывает активацию только одной молекулы.

Квантовый выход фотохимической реакции, есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.

$\Phi = \Delta N / \Delta I_a$  определяется отношением количества образовавшегося продукта  $\Delta N$  к количеству света, поглощенного исходным веществом  $\Delta I_a$

*При химических исследованиях количества вещества выражают в грамм-молекулах, содержащих  $6.023 \times 10^{23}$  молекул. Соответственно этому в фотохимии один моль квантов ( $6.023 \times 10^{23}$ ) обозначают как один эйнштейн.*