

## **Лекция 5**

**Химическая кинетика. Основные закономерности протекания химических реакций.**

**Закон действующих масс.**

**Влияние температуры на скорость химической реакции.**

# 1. Основные понятия и представления

**Термодинамика** изучает только состояния систем, она не прослеживает подробно путь реакции, поэтому она определяет лишь потенциальную **возможность ее протекания** в определенном направлении.

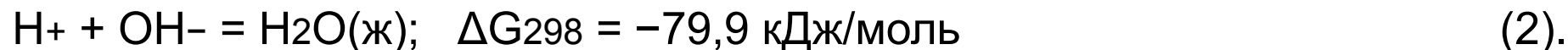
В уравнениях термодинамики нет величины **Времени** и она не описывает скорости процессов.

**Скорость реакции** прямо не связана со значением **энергии Гиббса ( $\Delta G$ )**.

Н-р, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды



чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды



Однако (1) реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а (2) реакция протекает мгновенно.

# **Основные понятия химической кинетики**

- **Химическая кинетика** – наука, изучающая скорости и механизмы химических процессов, а также факторы, влияющие на них
- **Скорость химической реакции ( $V_{x.p}$ )** - это изменение концентрации какого-либо реагента или продукта в единицу времени
- **Элементарный акт** - каждое непосредственное взаимодействие частиц, приводящее к изменению их химического строения
- **Элементарная стадия** химического превращения - сумма всех однотипных элементарных актов
- **Механизм химической реакции** - совокупность элементарных стадий, из которых складывается данная реакция

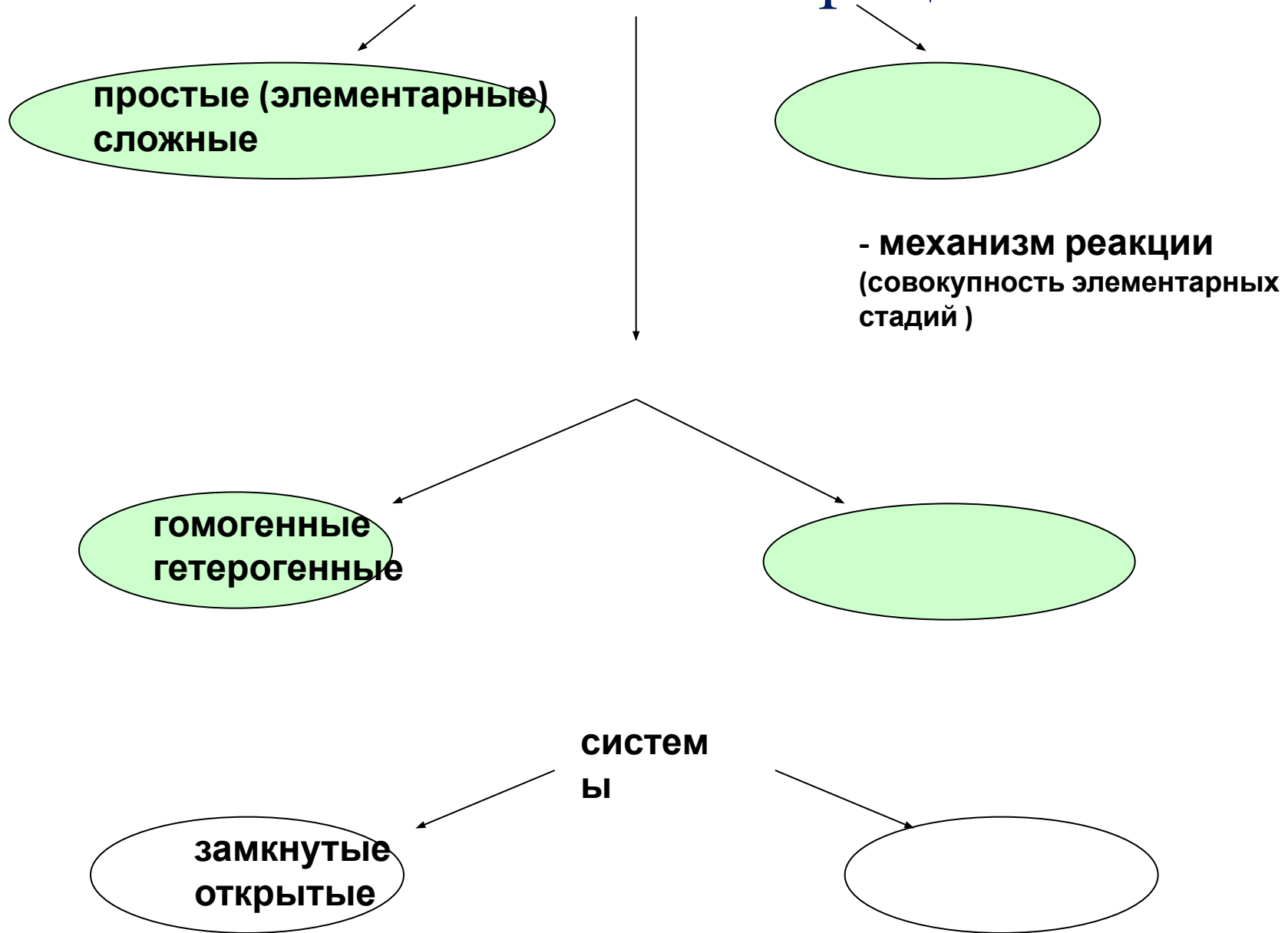
# КИНЕТИКА

*Исследование количественных закономерностей развития биологических процессов во времени на **молекулярном** уровне*

Химическая кинетика - основа биокинетики



# Химические процессы



# Химическая кинетика. Время в химии

Характерные времена химических реакций:

- $10^{-14}$  –  $10^{-11}$  с – **элементарные реакции** образования и разрыва химических связей
- $10^{-6}$  с – **взрывные реакции** и реакции ионного обмена в растворе
- $10^0$  –  $10^4$  с – **органические** реакции
- $> 10^{12}$  с – образование и разрушение горных пород

Время в химии изучает **химическая кинетика** – наука о скоростях и механизмах химических реакций

# От чего зависит скорость реакции?

- От **концентрации (поверхности)** – закон действующих масс
- От **времени**: уменьшается в ходе реакции
- От **температуры**: увеличивается при нагр.
- От **катализатора**: увеличивается

## Способы активации реагентов:

1. Нагревание
2. Измельчение (для тв.) или увеличение конц-ии
3. Использование катализатора
4. Освещение
5. Подбор растворителя

## Скорость химической реакции

$$w = -\frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dN_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\nu'_j} \frac{1}{V} \frac{dN_{B_j}}{dt}$$

$$V = \text{const} \quad \longrightarrow \quad w = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\nu'_j} \frac{d[B_j]}{dt}$$

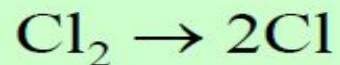
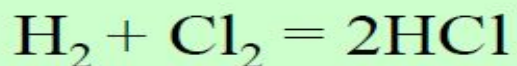
**Элементарная реакция:**  $w$  = число элементарных актов реакции в единице объема в единицу времени.



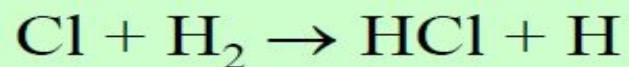
# Механизм реакции

**Механизм химической реакции** - совокупность элементарных реакций, которые протекают в реакционной системе и реализуют превращение исходных веществ в продукты

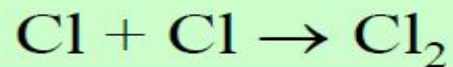
Элементарная реакция – одна стадия (один максимум на энергетической кривой)



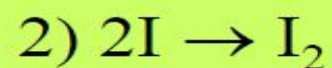
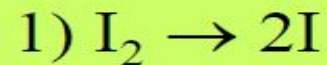
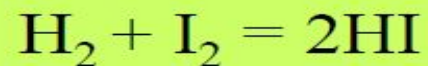
зарождение цепи



развитие цепи



обрыв



Под **механизмом реакции в кинетике** понимают путь реакции, т. е. подробное изменение координат всех частиц в ее ходе, сближение и удаление атомов и радикалов, повороты молекул и их частей, разрыв и образование новых химических связей.

В ходе изменения координат атомов происходит изменение энергии.

**Механизм химической реакции** удобно описывать с помощью **кривых потенциальной энергии (КПЭ)** в координатах энергия (E) – путь реакции (q) (на самом деле реакция описывается **поверхностью потенциальной энергии – ППЭ** в многомерном пространстве координат всех атомов системы).

На рис. 1 показана схематично **КПЭ** (кривые потенциальной энергии) для реакции **реагент** → → **продукт** (кривая 1).

На КПЭ есть минимумы (реагенты и продукты) и максимум – для промежуточного переходного состояния. Такие максимумы – энергетические барьеры ( $E_a$ ) на пути реакции, причем они разные для прямой и обратной реакции:

$$E_{a \text{ макс.}} - E_{a \text{ мин.}} = \Delta H_{\text{на реакции}} \quad (1.3),$$

где  $E_{a \text{ макс.}}$  и  $E_{a \text{ мин.}}$  – величины энергетических барьеров (энергии активации).

*Это выражение дает связь между кинетикой ( $E_a$  – кинетический параметр) и термодинамикой ( $\Delta H$ ) реакции.*

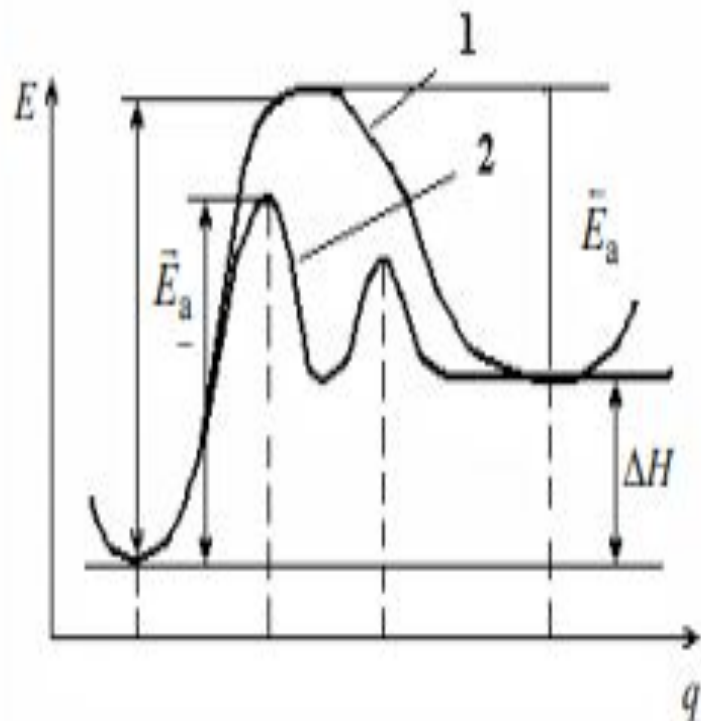


Рис. 1. Кривая потенциальной энергии для элементарной (1) и сложной (2) химической реакции

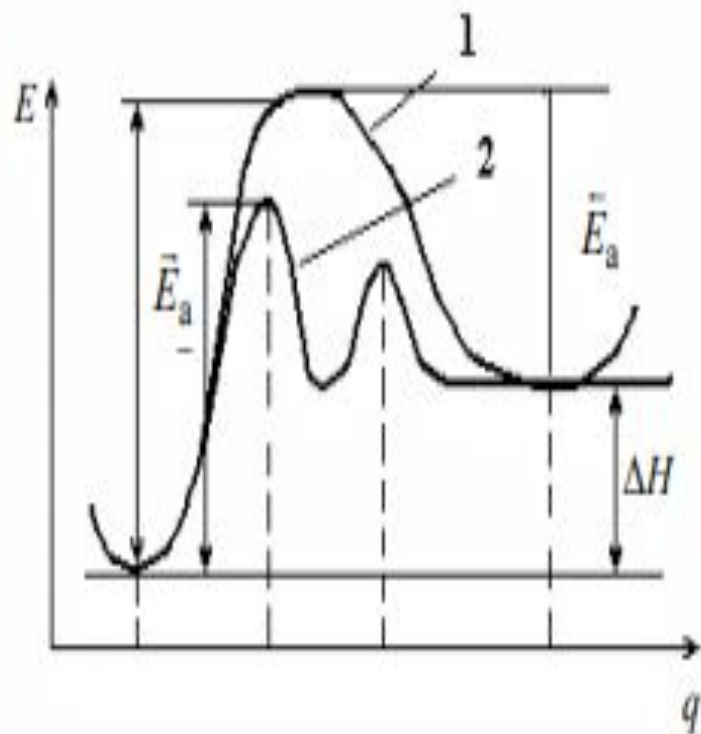


Рис. 1. Кривая потенциальной энергии для элементарной (1) и сложной (2) химической реакции

**Химическая кинетика** объясняет, что реакции происходят в результате столкновений атомов или молекул реагентов.

Кривая 1, изображенная на рис.1, относится к случаю простой (элементарной) реакции (протекает в одно столкновение) и в которой не образуются промежуточные устойчивые соединения.

Кривая 2 соответствует сложной реакции, протекающей через две стадии (два барьера) и через один промежуточный устойчивый продукт (минимум в середине кривой).

**На скорость реакции** влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, давление, катализаторы, внешние воздействия, например излучения.

## 2. Влияние концентрации на скорость химической реакции

Т.к. скорость химической реакции зависит от столкновений, а количество столкновений в единице объема (пропорционально концентрации сталкивающихся молекул), то можно предположить, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов, т. е. для необратимой простой реакции



$$V = k[A]^a \cdot [B]^b. \quad (1.4)$$

**(Закон действующих масс для кинетики),**

где  $k$  – константа скорости, т. е. скорость реакции при  $[A] = [B] = \text{моль/л}$

# Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов

■ **Закон действующих масс гласит:** при постоянной температуре скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

■ **Элементарные реакции** - реакции, протекающие в одну стадию

■ **Кинетическое уравнение** - математическая зависимость скорости реакции от концентрации

■ Кинетические уравнения элементарных реакций:  $v = kC_A C_B$

бимолекулярной  $A + B = C$   $\longrightarrow$   $v = kC_A^2 C_B$

тримолекулярной  $2A + B = D$

$k$  – константа скорости;  $C_A$ ,  $C_B$  – концентрации веществ, моль/л

# Кинетический закон действующих масс

Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций каждого из реагентов в степенях, равных молекулярности по данному веществу  $aA + bB \rightarrow zZ$

$$r = kc_A^a c_B^b$$

Кинетическое уравнение

Константа скорости,  $k(T)$

Скорость сложной реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в некоторых степенях

$$r = k_{\text{эксп}} c_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

Порядки реакции по веществам –  $n_A, n_B$  (могут быть положительными, отрицательными, нулевыми, дробными)

Общий порядок реакции:  $n_A + n_B$

# Закон действующих масс

$$w = k(T) [A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2} \dots [A_n]^{v_n}$$

порядок реакции по  $n$ -му реагенту

константа скорости

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

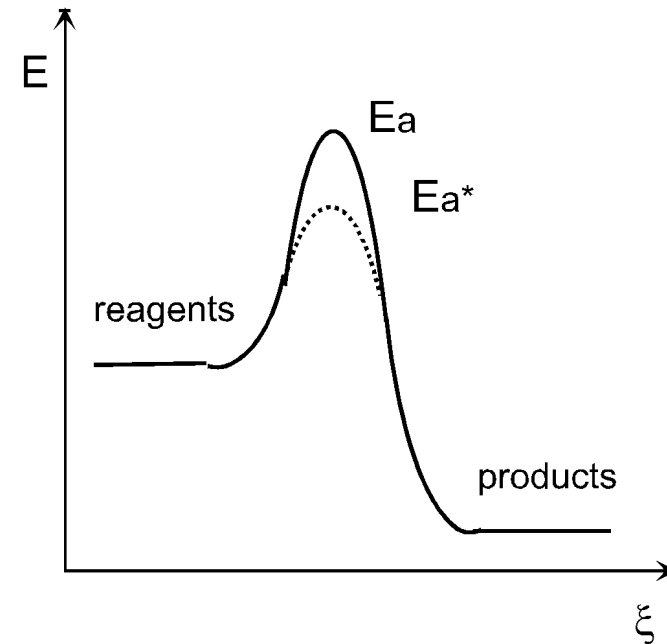
энергия активации

(Аррениус, 1889)

предэкспонент

Аррениусовские координаты:

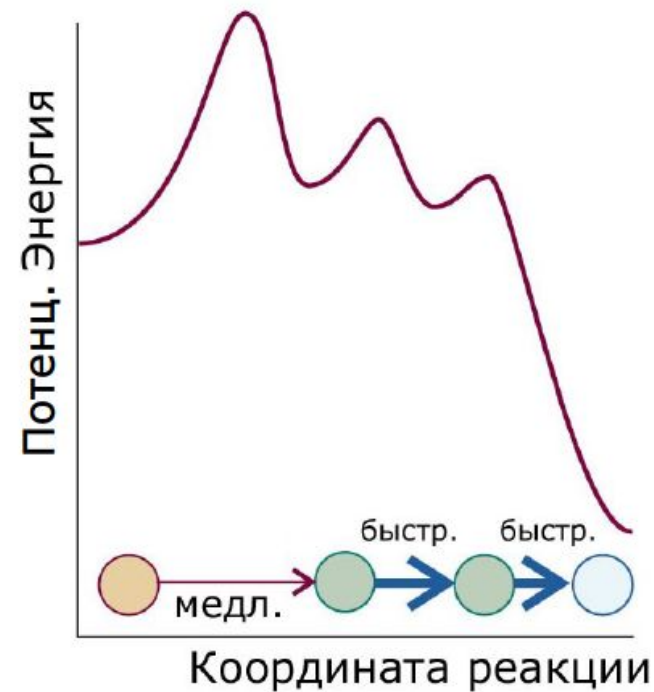
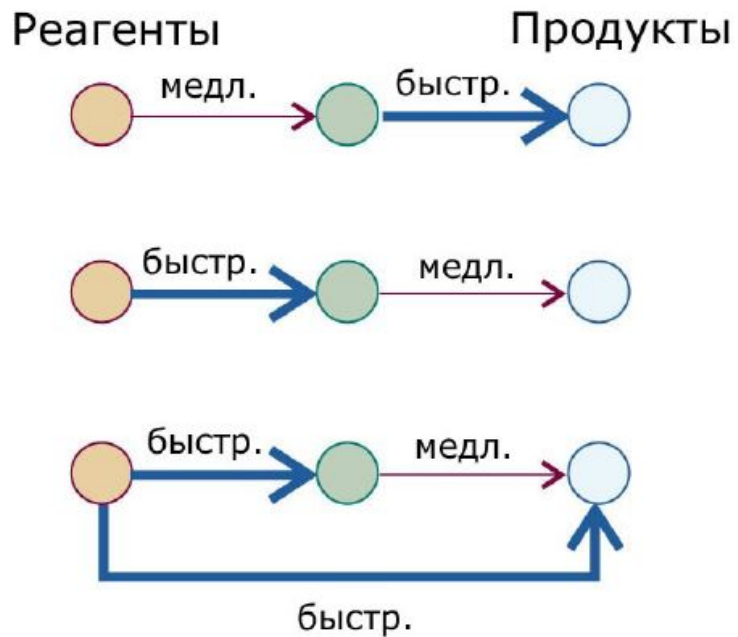
$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$



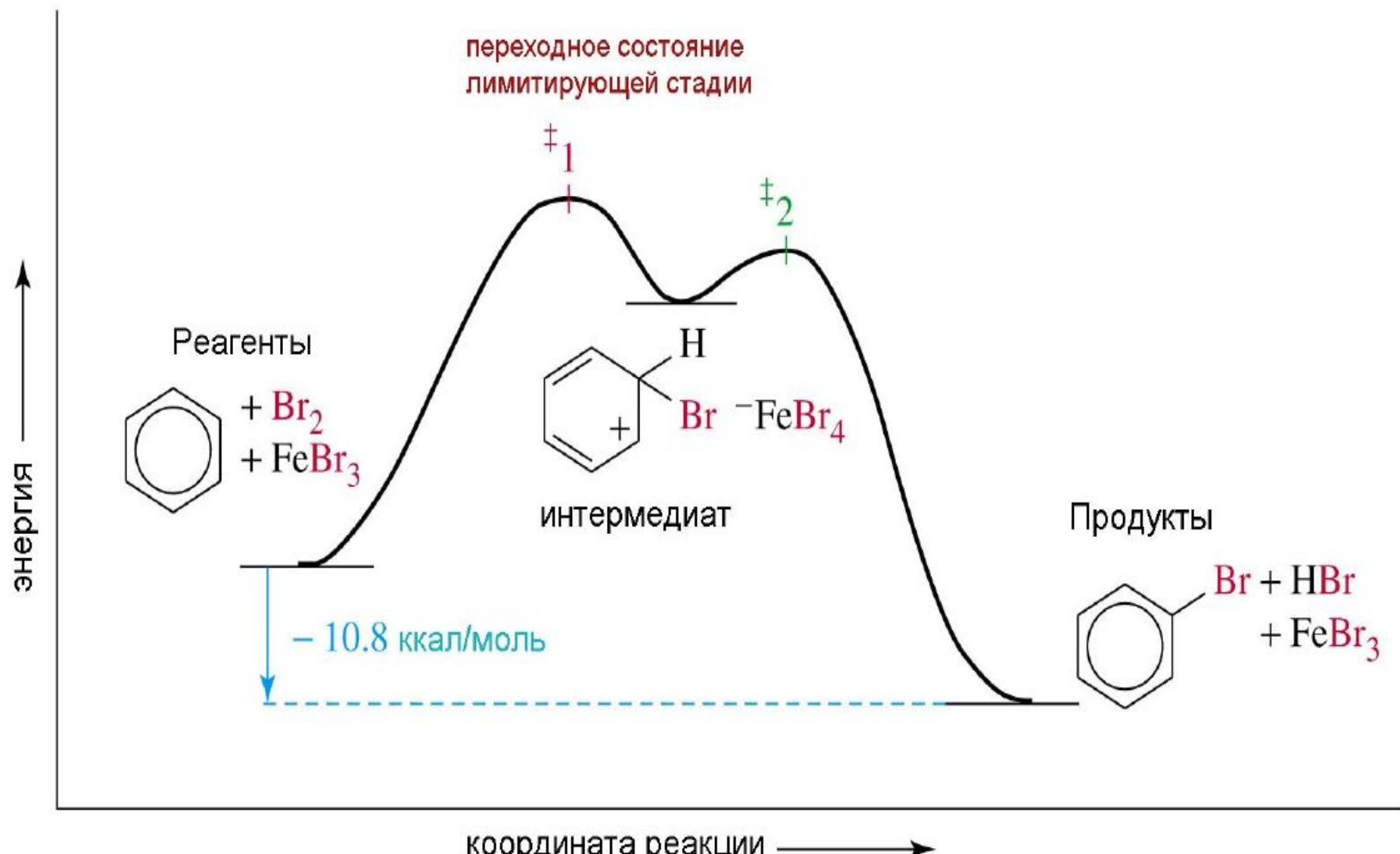


# Принцип лимитирующей стадии

В последовательных реакциях общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии, а в параллельных – скоростью самой быстрой стадии



# Двухстадийная реакция



# Особенности гетерогенных реакций

Стадии гетерогенных реакций :

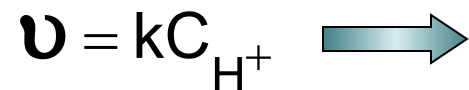
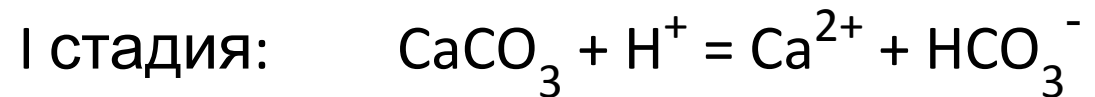
- подвод вещества к реакционной поверхности
- химическое взаимодействие
- отвод продукта реакции от поверхности

Для реакции  $C + O_2 = CO_2$

лимитирующая стадия - подвод вещества

Скорость реакции  $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$

определяется скоростью химического взаимодействия



I стадия лимитирующая

### 3. Влияние давления на скорость химической реакции

Влияние давления существенно влияет на реакции с участием газообразных веществ, так как концентрация реагентов меняется пропорционально давлению ( $T = \text{const}$ )

**Пример.** Реакции  $2\text{NO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{N}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$   
соответствует кинетическое уравнение

$$v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$$

$$V = k[A]^a \cdot [B]^b.$$

При увеличении давления в 3 раза константа скорости не изменяется, а концентрации реагирующих веществ увеличиваются в 3 раза

$$v_2 = k(3C_{\text{NO}})^2 3C_{\text{H}_2} = 27kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2} = 27v_1$$

скорость увеличивается в 27 раз

# Правило Вант-Гоффа

При повышении температуры на каждые  $10^0$  скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$$

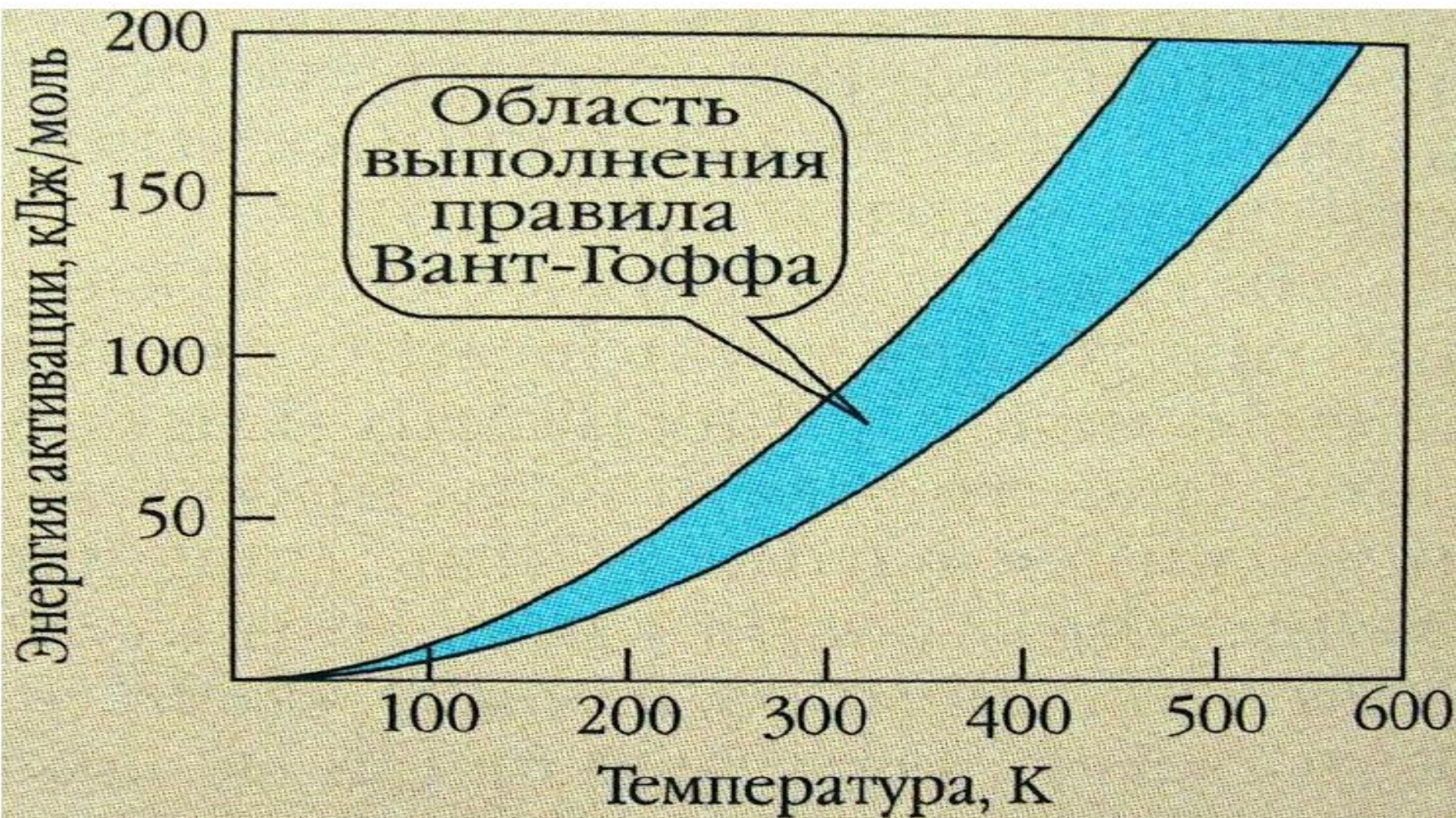
$v_1$  и  $v_2$  - скорость реакции при температурах  
 $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )

$\gamma$  - температурный коэффициент скорости, равный  $2 \div 4$

---

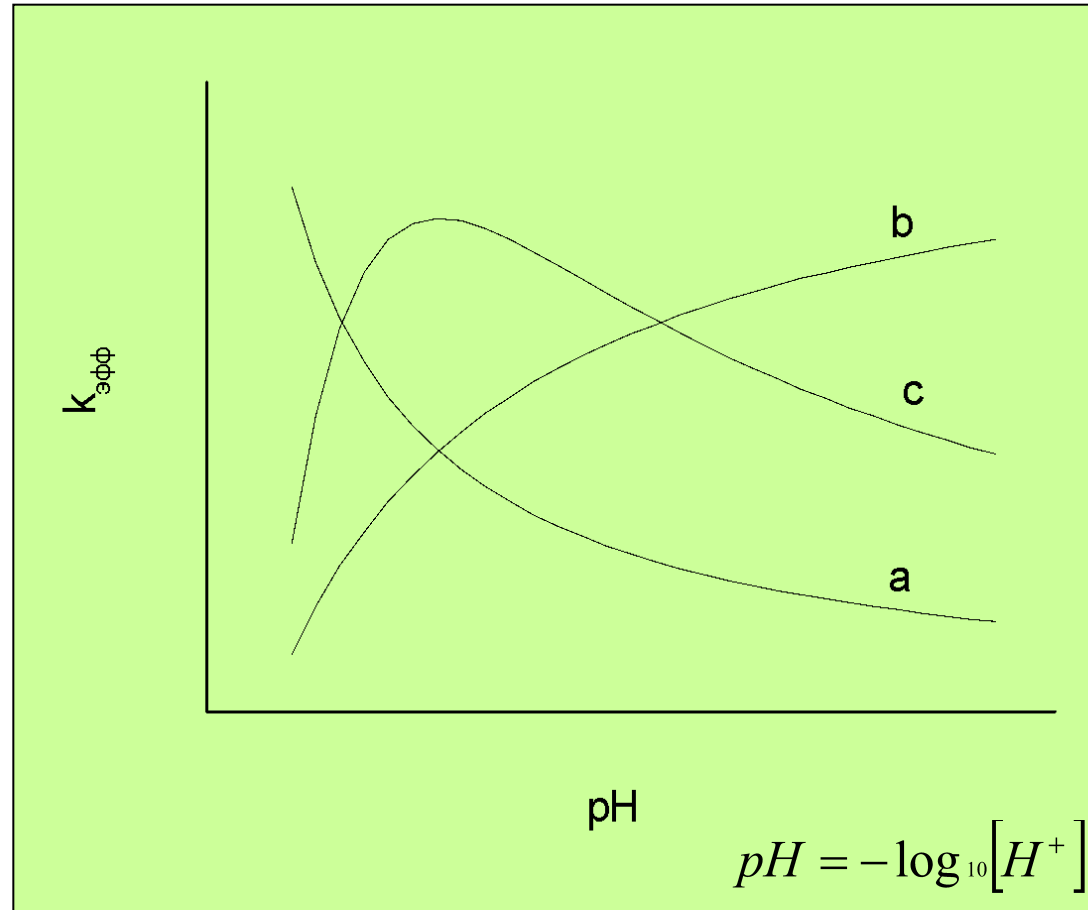
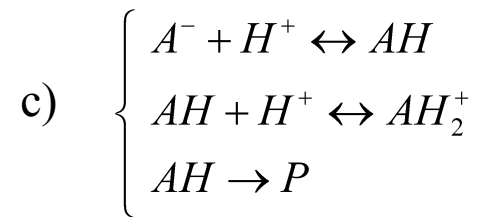
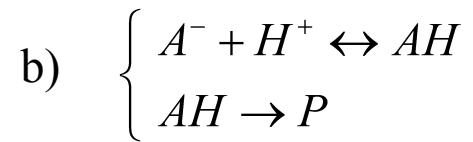
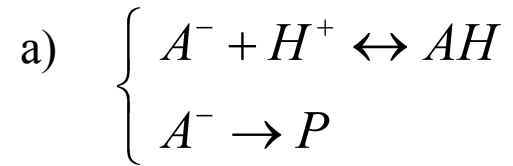
Например, при повышении температуры с  $20$  до  $40^0\text{C}$  скорость реакции ( $\gamma = 2$ ) увеличивается в 4 раза:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2^{\frac{40-20}{10}} = 2^2 = 4$$



Соотношение между энергией активации и температурой, при котором выполняется правило Вант-Гоффа.

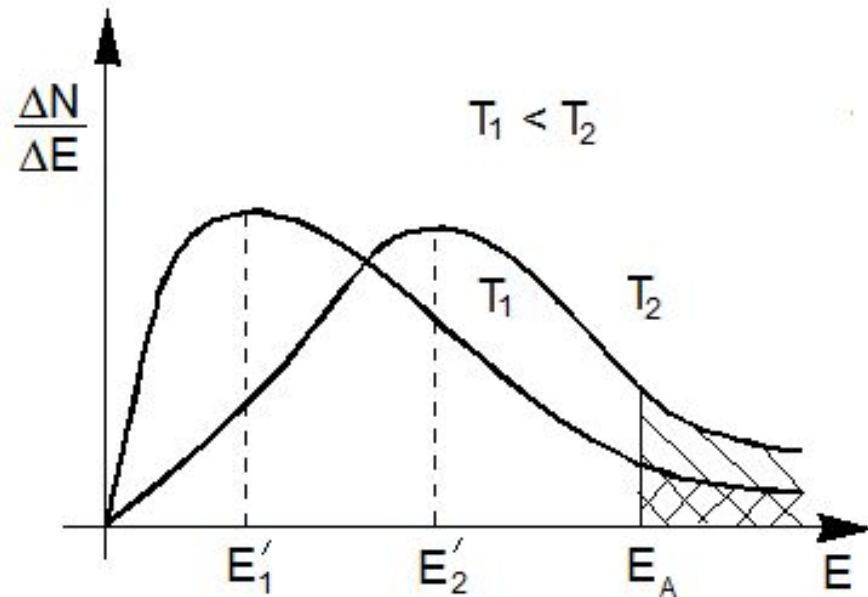
# Влияние pH на скорость химической реакции



$$W = k_{\text{эфф}} A_0$$

# Влияние температуры на скорость химической реакции

Распределение частиц по энергиям при температурах  $T_1$  и  $T_2$   
(распределение Максвелла-Больцмана):





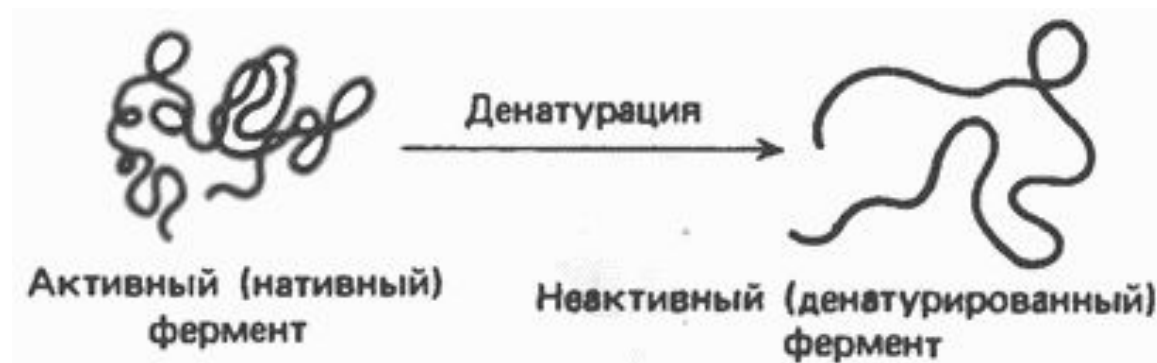
# Влияние T на скорость химической реакции

$$k = A(T)e^{-\frac{E}{RT}} \quad - \text{закон Аррениуса}$$

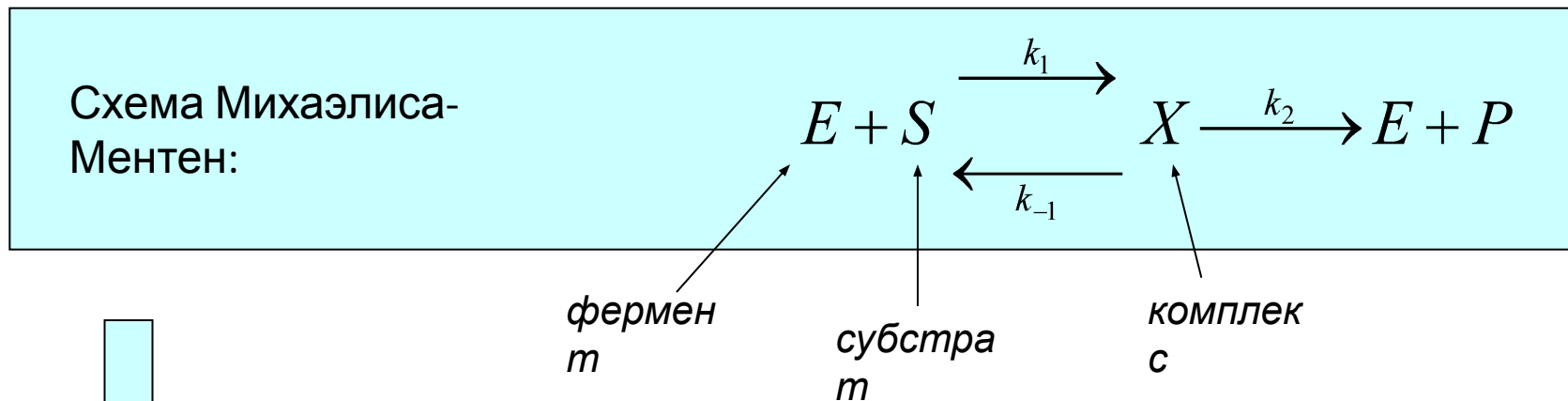
$A(T)$  - слабая функция от T для химических реакций

$A(T)$  - резкая функция от T для биохимических реакций

Причина – конформация белков значительно зависит от T



# Ферментативный катализ



$$\frac{dX}{dt} = k_1 E S - (k_{-1} + k_2) X$$

$$S = const$$

$$W_0 = \frac{dP}{dt} = k_2 X$$

$$E_0 = E + X$$

# Ферментативный катализ

$$P(t) = \frac{k_2 E_0 S}{K_m + S} t + \frac{k_2 E_0 S}{(K_m + S_0)(k_1 S + k_{-1} + k_2)} (\exp[-k_1(S + K_m)t] - 1)$$

стационарная  
скорость

$$W = \frac{W_m S}{K_m + S}$$

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

константа  
Михаэлиса

$$W_m = W_{\max} = k_2 E_0$$

максимальная  
скорость

# Зависимость константы скорости от температуры

## Уравнение Аррениуса

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

$E_a$  - энергия активации, кДж/моль

$R$  - универсальная газовая постоянная, равная  
 $8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж / (моль · К)

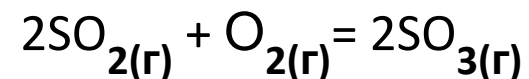
$T$  - абсолютная температура, К

$A$  - коэффициент пропорциональности, отражающий вероятность столкновения активных частиц; величина постоянная для данной реакции

# Влияние катализаторов на скорость химической реакции

- Катализаторы - вещества, увеличивающие скорость реакции и остающиеся в конце реакции химически неизменными
- Катализаторы применяют для изменения скорости термодинамически возможных процессов ( $\Delta G < 0$ )
- Ингибиторы - вещества, снижающие скорость реакции
- Промоторы – вещества, добавки которых к катализатору усиливают эффективность его действия
- Автокатализ – увеличение скорости реакции под действием одного из продуктов

- Выделяют гомогенный и гетерогенный катализ

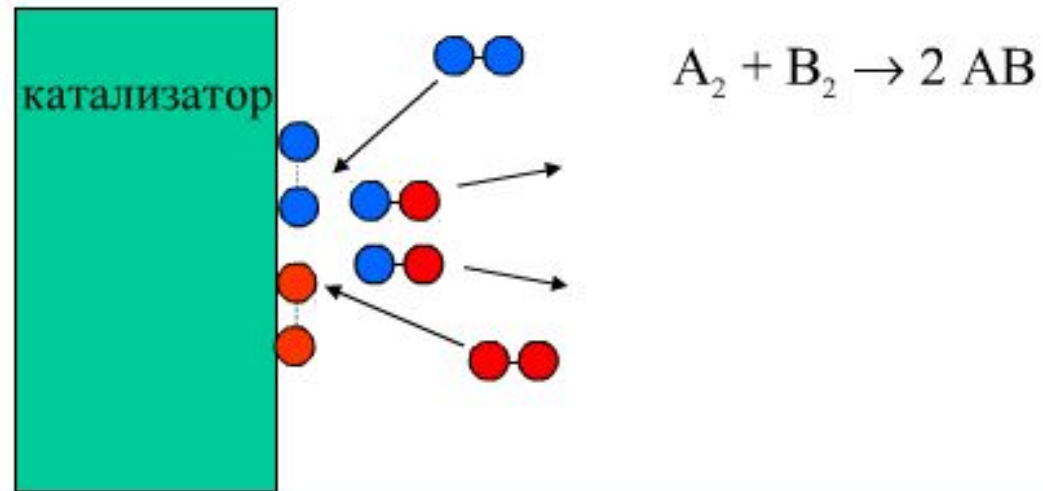


катализатор  $\text{NO}(\text{г})$  -

катализатор  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{к})$  или  $\text{Pt}(\text{к})$  -

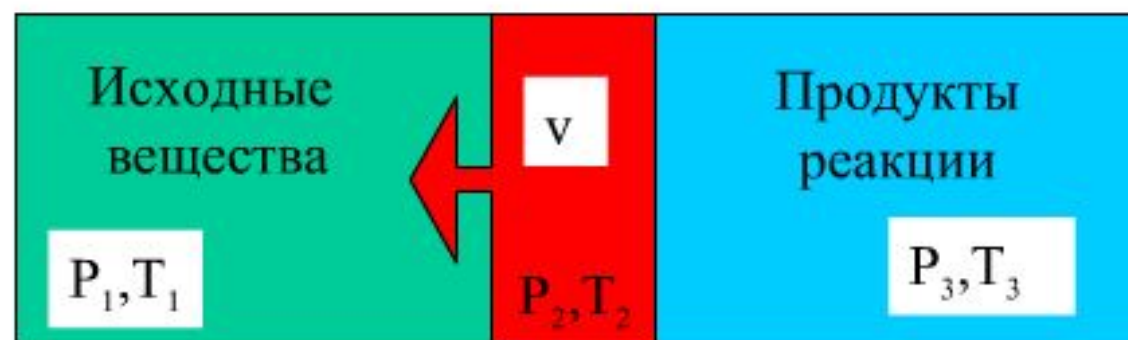
## Гетерогенный катализ

Реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах



- увеличение вероятности встречи молекул (их концентрирование на твёрдой поверхности катализатора)
- “активация” молекул

## 5.11 Горение и взрыв(взрывчатые превращения)



Область  
химической реакции

Реакции:

- экзотермические  $\Delta H < 0$
- высокая скорость
- газообразование



- Горение (лин. скорость области хим. реакции)  $v \cong 10^{-3}-10^2$  м/с;  
теплопередача, диффузия
- Взрыв  $v \cong 10^3-10^4$  м/с; ударная(сжатия) волна,  
 $v_{\max}$  - детонация(макс. скорость равна скорости звука в веществе)

## Задачи на определение Скорости химических реакций

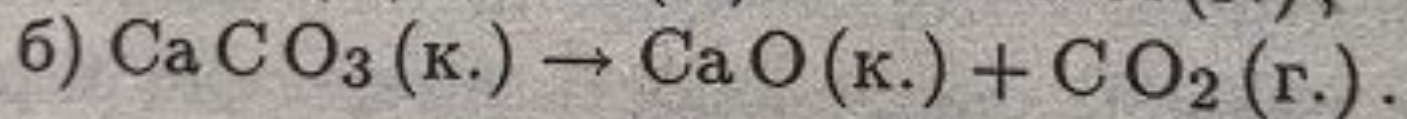
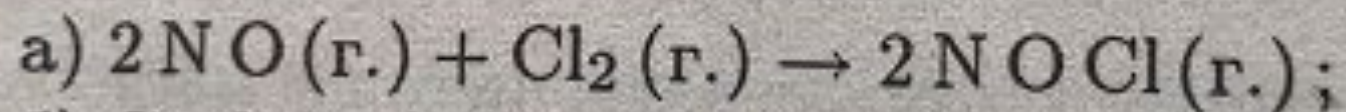
**Пример 1.** Сложная необратимая реакция  $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  является реакцией первого порядка. Как изменится ее скорость при увеличении давления в 5 раз?

**Решение.** Кинетическое уравнение этой реакции в общем виде –  $V = k[\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha$ . Так как реакция сложная, то возможно, что  $\alpha \neq 2$ . По условию порядок реакции  $\alpha = 1$ . Для газовых реакций роль концентрации выполняет давление. Поэтому  $V = kP$ , и если  $P_1 = 5P$ , то  $V_1/V = 5$ , т. е. скорость возрастает в пять раз.



## Пример 2.

Написать выражения закона действия масс для реакций



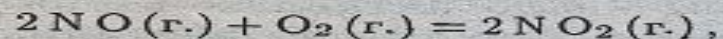
Решение. а)  $v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2].$

б) Поскольку карбонат кальция — твердое вещество, концентрация которого не изменяется в ходе реакции, искомое выражение будет иметь вид:  $v = k$ , т. е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна.

Пример 2. К...

## Пример 3.

**Пример 2.** Как изменится скорость реакции



если уменьшить объем реакционного сосуда в 3 раза?

**Решение.** До изменения объема скорость реакции выражалась уравнением:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет в три раза. Следовательно, теперь

$$v' = k (3 [\text{NO}])^2 (3 [\text{O}_2]) = 27k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Сравнивая выражения для  $v$  и  $v'$ , находим, что скорость реакции возрастет в 27 раз.

Зависимость скорости реакции (или константы скорости реакции) от температуры может быть выражена уравнением:

$$v_{t+10}/v_t = k_{t+10}/k_t = \gamma.$$

Здесь  $v_t$  и  $k_t$  — скорость и константа скорости реакции при температуре  $t^\circ\text{C}$ ;  $v_{t+10}$  и  $k_{t+10}$  — те же величины при температуре  $(t + 10)^\circ\text{C}$ ;  $\gamma$  — температурный коэффициент скорости реакции, значение которого для большинства реакций лежит в пределах 2 — 4 (правило Вант-Гоффа). В общем случае, если температура изменилась на  $\Delta t^\circ\text{C}$ , последнее уравнение преобразуется к виду:

$$v_{t+\Delta t}/v_t = k_{t+\Delta t}/k_t = \gamma^{\Delta t/10}.$$

#### Пример 4.

Скорость реакции  $A + 3B = AB_3$  определяется кинетическим уравнением  $V = k[A] \cdot [B]$ . Определите общий порядок реакции. Какая это реакция – простая или сложная? Во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении концентраций в 3 раза?

**Решение.** Порядок реакции определяется суммой показателей степеней реагентов в кинетическом уравнении. Для данной реакции общий порядок равен двум (1 + 1).

Если бы данная реакция была простой, то по закону действующих масс  $V = k[A]^1[B]^3$  и общий порядок был бы равен  $(1 + 3) = 4$ , т. е. показатели степеней в кинетическом уравнении не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, следовательно, реакция сложная и проходит в несколько стадий.

При увеличении концентраций реагентов в 3 раза  $V_1 = k \cdot 3[A] \cdot 3[B] = 3^2 V$ , т. е. скорость увеличится в  $3^2 = 9$  раз.

## Пример 5.

В системе  $A(\text{г.}) + 2B(\text{г.}) = C(\text{г.})$  равновесные концентрации равны:  $[A] = 0,06$  моль/л;  $[B] = 0,12$  моль/л;  $[C] = 0,216$  моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2}.$$

Подставляя в него данные задачи, получаем:

$$K = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 2,5.$$

Для нахождения исходных концентраций веществ А и В учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля А и 2 молей В образуется 1 моль С. Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моля вещества С, то при этом было израсходовано 0,216 моля А и  $0,216 \cdot 2 = 0,432$  моля В. Таким образом, искомые исходные концентрации равны:

$$[A_0] = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л;}$$

$$[B_0] = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л.}$$

# Заключение

- Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических процессов, а также факторы, влияющие на них
- Скорость реакции - изменение количества любого из реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице реакционного пространства
- Энергия активации - минимальная избыточная энергия частиц по сравнению со средним уровнем, необходимая для протекания реакции
- Скорость реакции зависит от  $C$ ,  $p$ ,  $T$  и катализатора:
  - зависимость скорости от концентраций реагирующих веществ выражается экспериментально получаемым кинетическим уравнением;
  - изменение давления в системе приводит к пропорциональному изменению концентраций газообразных реагентов и соответствующему изменению скорости
  - в соответствии с правилом Вант-Гоффа при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость большинства реакций увеличивается в  $2\div 4$  раза
  - катализаторы - вещества, увеличивающие скорость реакции за счет снижения энергии активации

# Рекомендуемая литература:

## Основная литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. –М: Лань, - 2018. – 744 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: КноРус, - 2020. - 750 с.
3. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. – М.: Медиа, - 2012. - 416 с.
4. Травень В.Ф. -Органическая химия. – М.: Академкнига. Т.1.– 2004.- 727 с.

## Дополнительная литература

5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: КноРус, - 2015. -265 с.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа. -2015. – 455 с.
7. Никольский А.Б., Суворов А.В. Общая и неорганическая химия. – Юрайт, -2021. – 378 с.

## Электронные и интернет-ресурсы

- 1) <https://chemistry.ru/>
- 2) [https://fen.nsu.ru/posob/gchem/UMK\\_2012\\_inorg\\_chem\\_chem.pdf](https://fen.nsu.ru/posob/gchem/UMK_2012_inorg_chem_chem.pdf)
- 3) <https://portal.tpu.ru/SHARED/m/MYY/education/Tab2/labor.pdf>