ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика – это учение о скорости и механизме процесса и его зависимости от различных факторов, позволяющих ускорить или замедлить ход реакции.

Kinetics (Greek: κίνησις "kinesis", *движение или двигаться*)

- **Предмет химической кинетики** - изучение химической реакции: закономерности ее протекания во времени, зависимость от условий, механизм, связь кинетических характеристик со строением реактантов, энергетикой процесса и физикой активных частиц.
- **Объект исследования** химической кинетики - ***процесс превращения реагентов в продукты***.
- Изучение кинетикой реакции как процесса обусловливает наличие у нее
- и специфической методологии – совокупности теоретических концепций
- и экспериментальных методов, позволяющих изучать и анализировать химическую реакцию как развертывающийся во времени эволюционный процесс.

- Для получения кинетических закономерностей, в отличие от термодинамических, необходимо знать не только начальное и конечное состояние системы, но и путь, по которому протекает реакция. Поэтому получить кинетические закономерности сложнее.
- Зная эти закономерности **(математическую модель) и кинетические параметры изучаемой химической реакции**, можно *рассчитать ее скорость и оптимальные условия проведения в промышленном реакторе.*

Реакции:

а) ***гомогенные*** (отсутствуют границы раздела фаз между реагентами, протекают во всем объеме):

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \text{ (пар)}$$

б) ***гетерогенные*** (протекают на поверхности раздела фаз):

$$CaCO_3 \text{ (тв)} + 2HCl \text{ (раствор)} = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Реакции:

а) ***простые (элементарные)*** (протекают в одну стадию и отражаются записанным уравнением):

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

б) ***сложные*** (состоят из нескольких элементарных реакций):

$2HI + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + I_2$ реально протекает в две стадии:

1) $HI + H_2O_2 \rightarrow HOI + H_2O$
2) $HOI + HI \rightarrow I_2 + H_2O$

Реакции:

а) ***необратимые*** (хотя бы один из реагентов полностью расходуется в процессе реакции^

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_2 + BaSO_4\downarrow$$

б) ***обратимые*** (в реакционной смеси всегда присутствуют как продукты реакции, так и исходные вещества):

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Скорость химической реакции

Под ***скоростью химической реакции*** понимают число элементарных актов реакции, в результате которых происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, в единицу времени в единице объема.

$$v = \pm\frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

$$v_\tau = \left(\frac{\Delta c}{\Delta \tau}\right)_{\Delta\tau \to 0} = \frac{dc}{d\tau}$$

(мгновенная скорость)

Графически мгновенная скорость может быть определена как тангенс угла α наклона кривой $c = f(\tau)$
в точке, соответствующей какому-либо моменту времени.

Из двух химических реакций с наибольшей скоростью идет та, в которой за одинаковое время образуется большее количество вещества.

Закон действия масс

(К. Гульдберг и П. Вааге, 1864 – 1867 г.
г.)

Скорость химической реакции зависит от концентраций реагирующих веществ

$$aA + bB \rightarrow mM + nN$$

$$v = kC_A^{\alpha} C_B^{\beta}$$

k – константа скорости химической реакции, численно равная скорости реакции при концентрациях реагирующих реагирующих веществ, равных 1моль/л. Константа скорости реакции зависит от температуры, от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

α, β - простые числа, обычно не больше 3 (порядки реакции по веществам А и В). Для простых реакций соответствуют стехиометрическим коэффициентам.

$$2NO(г) + O_2(г) = 2NO_2(г);$$

$$V = k \cdot C_{NO}^{\ 2} \cdot C_{O2}$$

Скорость реакции не зависит от концентрации твердого вещества

$$CaO(тв) + CO_2(г) = CaCO_3(т)$$

$$V = k \cdot C_{CO2}$$

Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте реакции.

Мономолекулярная реакция: $I_2 \rightarrow 2I$

Бимолекулярная реакция: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

Тримолекулярная реакция: $2NO+H_2 \rightarrow N_2O+H_2O$

Реакции более высокой молекулярности не встречаются.

Порядок простой реакции определяется ее молекулярностью.

$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

$$v = kC_{H2}C_{I2}$$

Порядок сложной реакции определяется порядком наиболее медленной стадии.

$2HI + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + I_2$ - сложная реакция, состоит из двух стадий:

1). $HI + H_2O_2 \rightarrow HOI + H_2O$ (медленно)

2). $HOI + HI \rightarrow I_2 + H_2O$ (быстро)

Выражение скорости этой реакции записывается как $v = kC_{HI}\ C_{H_2O_2}$ а не ~~$v = kC_{HI}^{\ 2}C_{H_2O_2}$~~

(реакция первого порядка по иодоводороду)

Примеры решения задач

Как изменится скорость прямой реакции

$$2SO_2(г) + O_2(г) = 2SO_3(г)$$

если уменьшить объем газовой смеси в три раза?

Решение. Скорость реакции до изменения объема:

$$V_1 = k \cdot C^2_{SO2} \cdot C_{O2}$$

При уменьшении объема системы в три раза во столько же раз возрастут концентрации реагирующих веществ

$$V_2 = k \cdot (3C_{SO2})^2 \cdot 3C_{O2} = 27k \cdot C^2_{SO2} \cdot C_{O2}$$

Т.е. скорость реакции увеличится в $\frac{V_2}{V_1}$ 27 раз

Правило Вант Гоффа
(влияние температуры на скорость химической реакции)

При увеличении температуры на 10° скорость реакции возрастает в 2 – 4 раза.

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

v_2 - скорость реакции при температуре T_2,
v_1 - скорость реакции при температуре T_1,
γ - температурный коэффициент скорости, определяет изменение скорости реакции при изменении температуры на 10°. Для обычных реакций температурный коэффициент лежит в пределах 2 – 4. Исключение составляют ферментативные реакции, для которых $\gamma = 7 – 9$.

Так как $v = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$, то $\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$

τ - время реакции

Примеры решения задач

Скорость некоторой реакции увеличивается в 3 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10ºС. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 30 до 60ºС?

Решение. По правилу Вант-Гоффа $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$

$$V(T_2)/V(T_1) = \gamma^{T2-T1/10} = 3^{60-30/10} = 3^3 = 27$$

Следовательно, скорость реакции увеличится в 27 раз

Уравнение Аррениуса – более точная зависимость скорости реакции от температуры

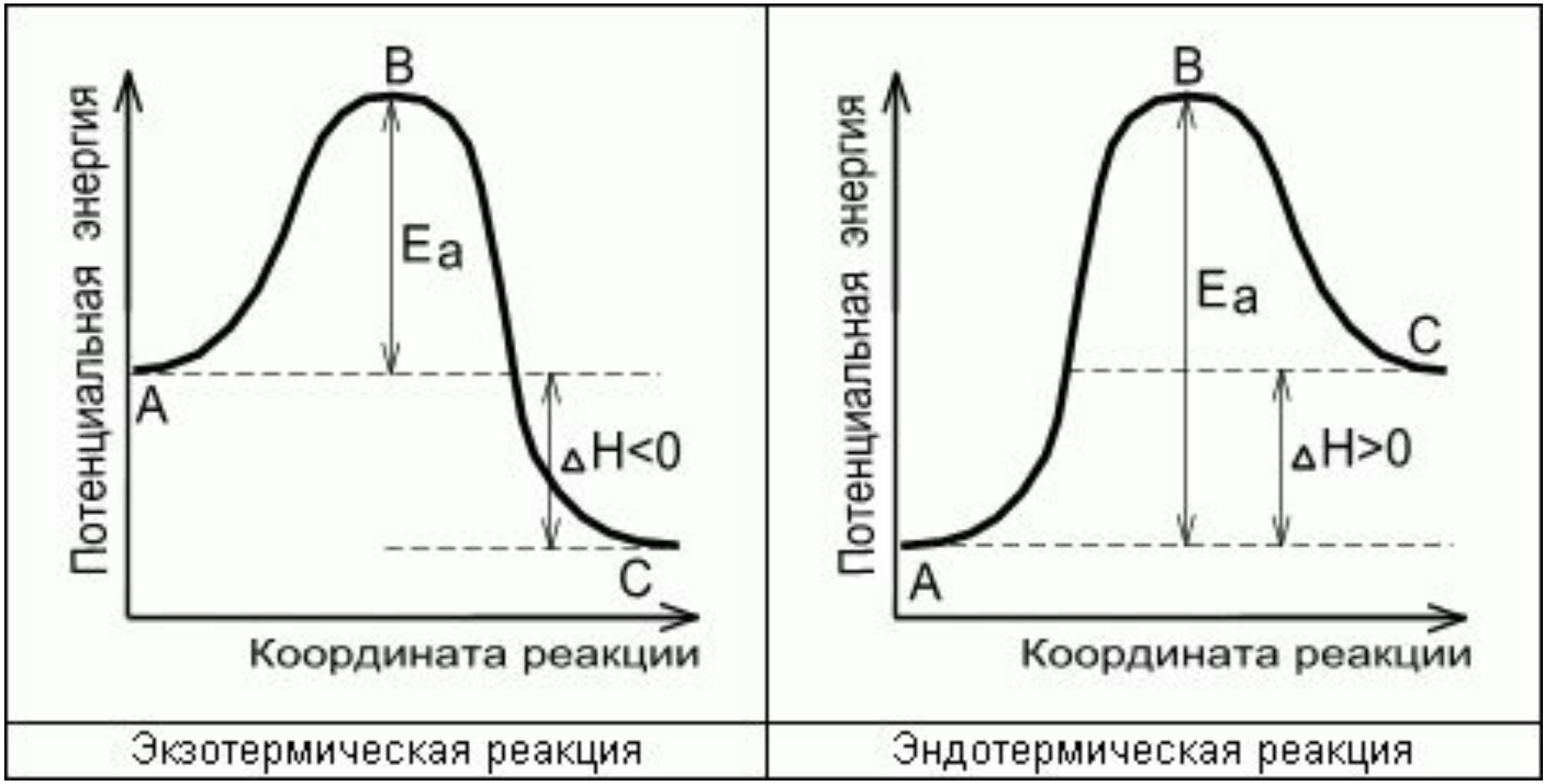
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k – константа скорости реакции;
A – константа, не зависящая от температуры;
R – универсальная газовая постоянная (R = 8,31 Дж/К моль);
e – основание натурального логарифма (e = 2,72);
T – абсолютная температура;
E_a – энергия активации реакции

Энергия активации – это та дополнительная энергия, которую нужно передать системе для начала химической реакции.

Энергия активации необходима, в основном, для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления отталкивания между электронами, которое возникает при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ и мешает их столкновению.

Энергетические диаграммы реакций



Экзотермическая реакция | Эндотермическая реакция

Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции.

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ.

Энергия активации, кДж/моль	Скорость реакции	Примеры
<40	Огромна	Ионные р-ции
40-120	Можно измерить	$H_2SO_4+Na_2S_2O_3=Na_2SO_4+H_2O+S+SO_2$
>120	Очень мала	$N_2+H_2=2NH_3$

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

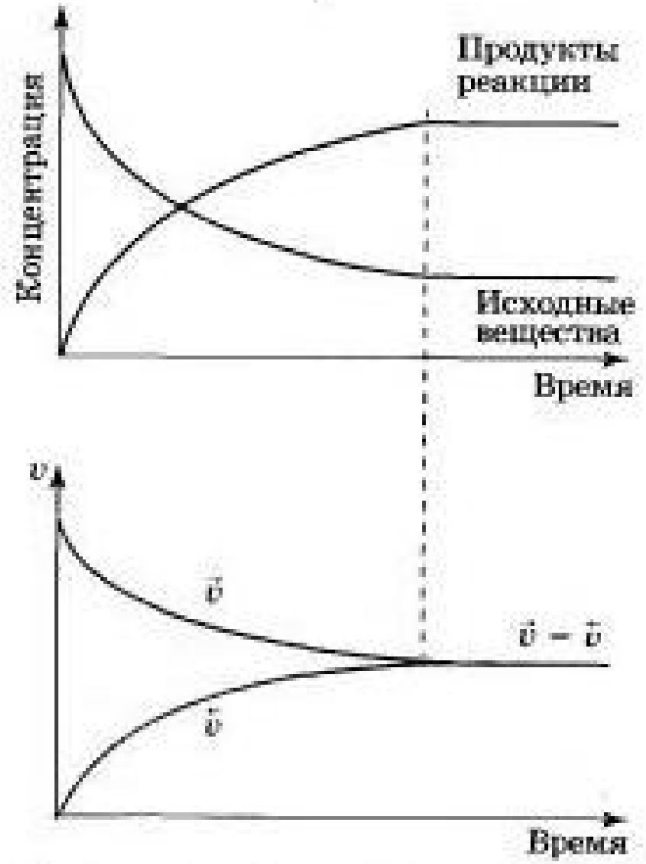
Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. С течением времени концентрация реагирующих веществ уменьшается, а концентрация продуктов реакции увеличивается. Поэтому скорость прямой реакции уменьшается (V_1), а скорость обратной (V_2) реакции увеличивается.

$$\overset{V_1}{\boxed{2SO_2 + O_2}} \rightleftarrows \overset{V_2}{\boxed{2SO_3 + Q}}$$

В определенный момент скорости прямой и обратной реакции становятся равными.

$$V_1 = V_2$$

ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ называется состояние системы, при котором скорость прямой реакции РАВНА скорости обратной реакции.



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$\vec{v} = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$\overleftarrow{v} = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\vec{v} = \overleftarrow{v}$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$K_p = \frac{k_1}{k_1} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Примеры решения задач

В системе $3A + B \rightleftharpoons 2C + D$ концентрации веществ A, B и C в состоянии равновесия равны соответственно 0,030; 0,010 и 0,008 моль/л. Найдите исходные концентрации веществ.

Решение. Концентрация веществ C и D в исходной смеси была равна нулю, то есть все они образовалось в процессе химической реакции. Согласно уравнению реакции, в 1 л равновесной смеси

$$\nu(D) = ½\,\nu(C) = ½ \cdot 0{,}008 = 0{,}004 \text{ (моль)}$$

В процессе реакции исходные концентрации веществ A и B уменьшаются (идет их превращение в продукты реакции). Сравнивая коэффициенты в уравнении реакции, получаем:

$$\nu(B) = \nu(D) = 0{,}004 \text{ моль;} \qquad \nu(A) = 3 \cdot \nu(B) = 0{,}012 \text{ моль.}$$

Исходные концентрации A и B – это суммы оставшихся и прореагировавших количеств:

	3 A	+	B	$\rightleftharpoons$	2 C	+	D
Взято, моль/л	0,042		0,014		0		0
К моменту равновесия прореагировало, моль/л	0,012		0,004				
Образовалось, моль/л					0,008		0,004
Осталось, моль/л	0,030		0,010				

Примеры решения задач

Вычислите равновесные концентрации [NO] и [O_2] и константу равновесия реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2NO_{2(г)}$

если исходные концентрации NO и O_2 составляют по 0,08 моль/л, а равновесная концентрация [NO_2] равна 0,06 моль/л.

Решение. Согласно уравнению реакции на образование 0,06 моль NO_2 расходуется 0,06 моль NO и 0,03 моль O_2, следовательно, их равновесные концентрации равны:

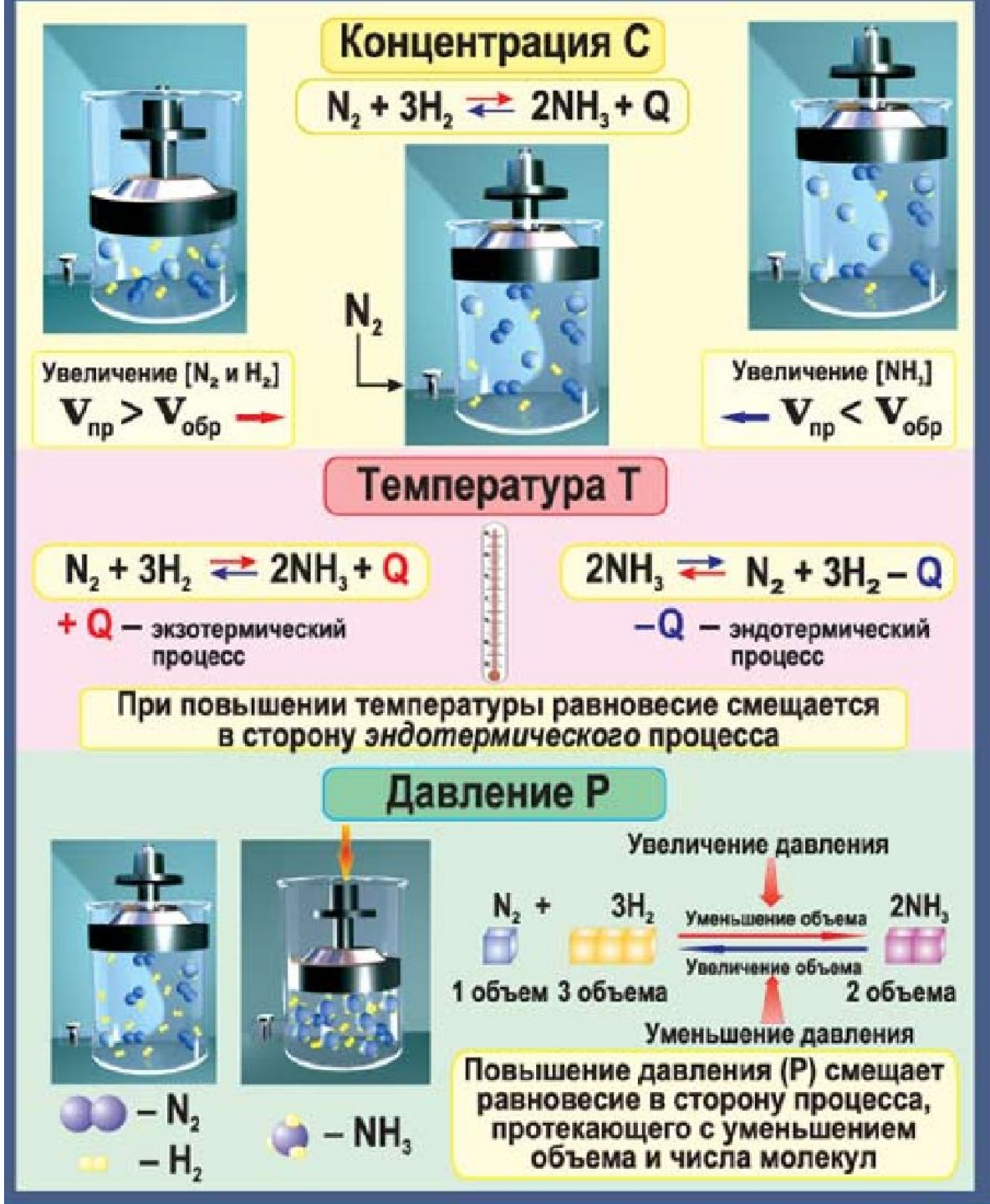
[NO] = 0,08 – 0,06 = 0,02 моль/л;

[O_2] = 0,08-0,03 = 0,05 моль/л.

Подставим эти значения в выражение константы равновесия, получим:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{(0{,}06)^2}{(0{,}02)^2 \cdot 0{,}05} = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$$

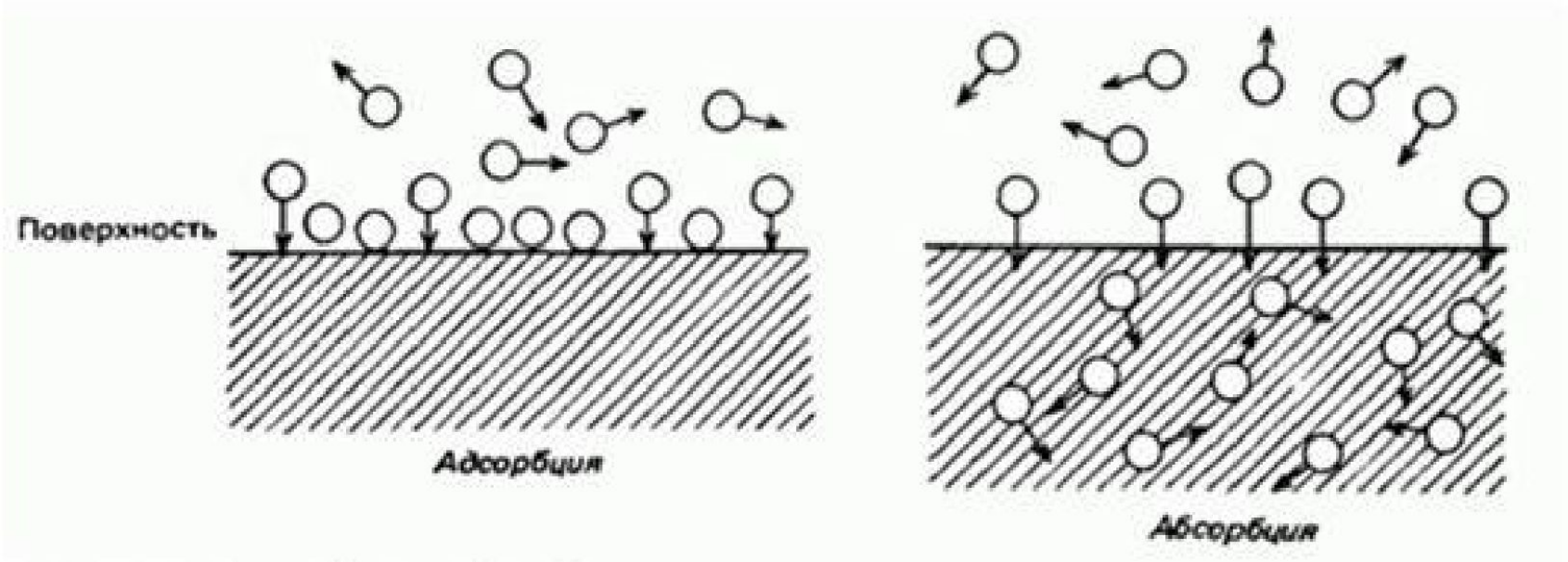
Смещение химического равновесия подчиняется ***принципу Ле Шателье*** (принципу противодействия): если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие (изменяются температура, давление, концентрация одного из исходных веществ или продуктов реакции), то положение равновесия смещается в ту сторону, которая ослабляет внешнее воздействие.



АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

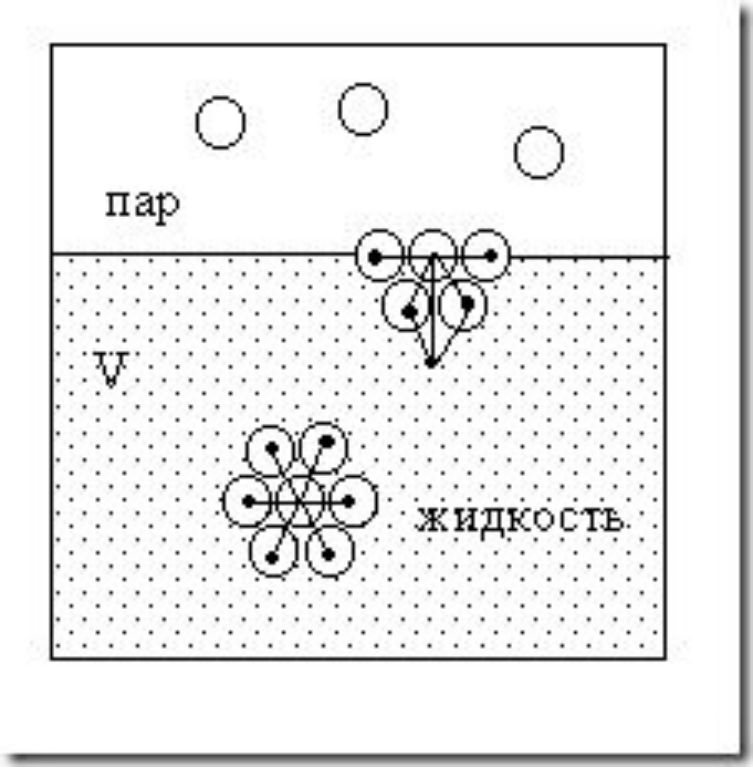
Адсорбция - процесс поглощения газов, паров, веществ из раствора или газовой смеси поверхностным слоем жидкости или твердого тела — адсорбентом

Адсорбция – это поглощение одного вещества поверхностью другого.



Абсорбция – это поглощение одного вещества в объеме другого.

Нескомпенсированность сил притяжения и отталкивания молекул вещества на поверхности приводит к возникновению поверхностного натяжения и способности к адсорбции молекул из окружающей среды



По типу взаимодействия молекул поверхности (***адсорбента***) и молекул окружающей среды (***адсорбата***) адсорбцию делят на:

1. ***физическую*** (связана только с межмолекулярным взаимодействием. Такая адсорбция обратима и всегда сопровождается ***десорбцией***);
2. ***химическую*** (сопровождается протеканием на поверхности химической реакции, например, возникновение оксидной пленки на поверхности металлов. Такая адсорбция необратима).

Физическая адсорбция	Хемосорбция
Обусловлена физическими силами (силами Ван-дер-Ваальса)	Обусловлена химическими силами
Теплота адсорбции мала, 10-40 кДж/моль	Теплота адсорбции велика, 40-400 кДж/моль
С повышением температуры часто уменьшается (преобладает процесс десорбции)	Повышение температуры способствует процессу адсорбции
Мало специфична, слабо зависит от природы адсорбата	Специфична, часто образуется поверхностное химическое соединение
Обратима	Часто необратима
Не локализованная (молекулы адсорбата способны перемещаться по поверхности адсорбента)	Локализованная (молекулы адсорбата связаны с адсорбентом за счет прочных химических связей)

Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата (или давления) при постоянной температуре называется ***изотермой адсорбции***:

$$\Gamma = f(P)_{T=Const} \quad \text{или} \quad \Gamma = f(C)_{T=Const}$$

Согласно теории Лэнгмюра, адсорбция происходит только в места максимального действия сил притяжения (***активные места***). Если все активные места поверхности заняты, то адсорбция не происходит.

$$\Gamma / \Gamma_{max} = \theta \quad (\textit{степень заполнения поверхности})$$

Γ – адсорбция в данный момент времени

Γ_{max} – максимально возможная адсорбция (все активные места адсорбента заняты адсорбатом)

$1 - \theta$ - доля свободной поверхности, способной к адсорбции

Скорость адсорбции пропорциональна концентрации адсорбата в окружающей среде и количеству свободных мест на поверхности адсорбента (доле свободных мест), а скорость десорбции пропорциональна числу занятых мест на поверхности адсорбента

$$v(адс.) = k(адс.) \cdot (1 - \theta) [адсорбат]$$

$$v(дес.) = k(дес.) \cdot \theta.$$

При достижении равновесия $v(адс.) = v(дес.)$

$$k(адс.) \cdot (1 - \theta) [адсорбат] = k(дес.) \cdot \theta;$$

$$k(дес.)/ k(адс.) = \theta / (1 - \theta) [адсорбат] = K$$

……

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot K \cdot [адсорбат] / 1 + K \cdot [адсорбат]$$

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot K \cdot [адсорбат] / 1 + K \cdot [адсорбат]$$

В начальный момент адсорбции концентрация адсорбата на поверхности адсорбента мала

$$1 >> K \cdot [адсорбат]$$

$$1 + K \cdot [адсорбат] \approx 1$$

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot K \cdot [адсорбат]$$

(адсорбция линейно зависит от концентрации адсорбата (линия 1 на графике))

После того, как все активные места адсорбции заняты, концентрация адсорбата велика

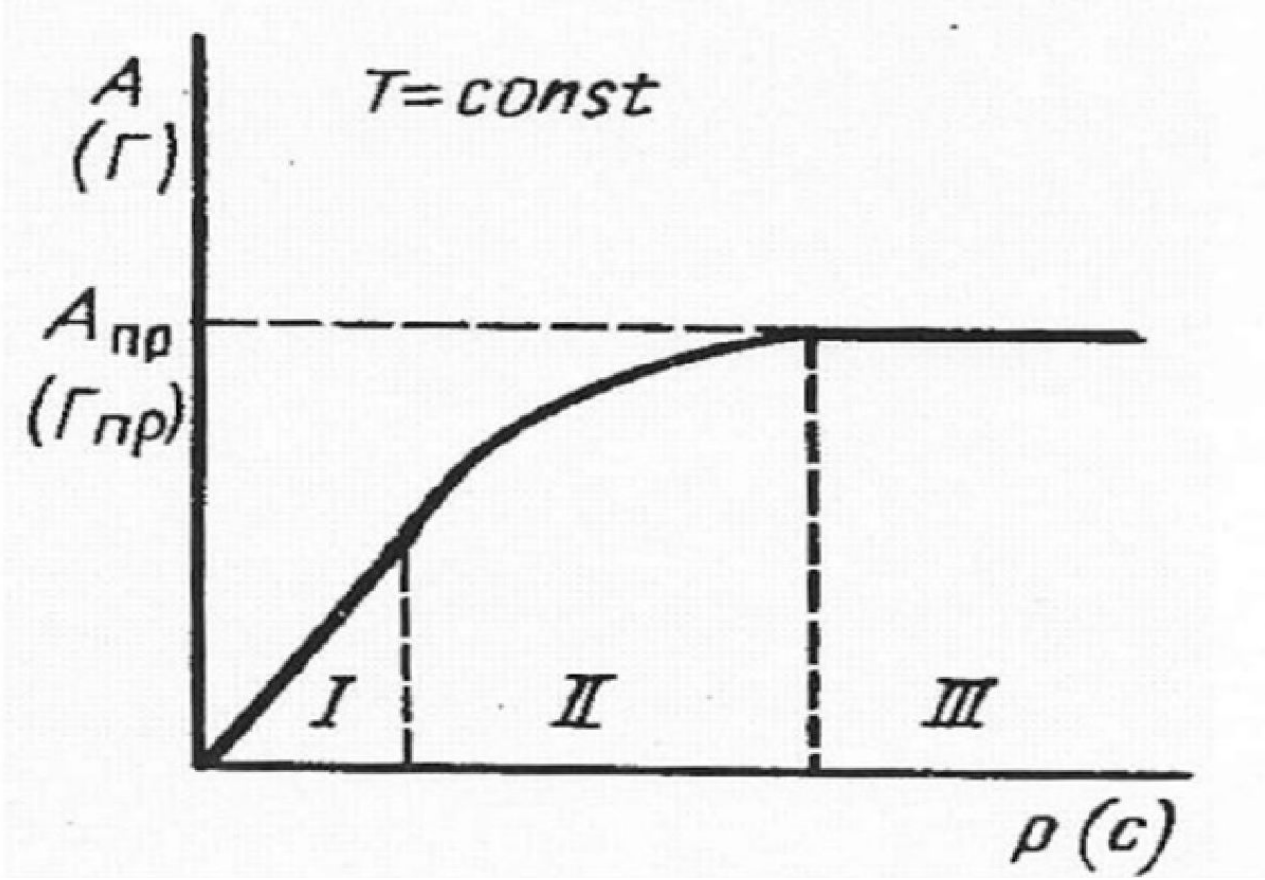
$$1 << K \cdot [адсорбат]$$

$$1 + K \cdot [адсорбат] \approx K \cdot [адсорбат]$$

$$\Gamma = \Gamma_{max}$$

(адсорбция постоянна и не зависит от концентрации адсорбата (линия 3 на графике))

В промежутке зависимость Γ от концентрации адсорбата нелинейна (линия 2 на графике)



Изотерма адсорбции Ленгмюра

ПОНЯТИЕ КАТАЛИЗА

Процесс изменения скорости химической реакции за счет введения в реакционную систему веществ, не входящих в состав продуктов реакции, называется ***катализом.***

Катализаторами называют вещества, увеличивающие скорость реакции и остающиеся после реакции в неизменном виде.

Вещества, замедляющие скорость реакции называются ***ингибиторами.***

Реакции, в которых один из продуктов является катализатором данного процесса, называются ***автокаталитическими.***

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4$$

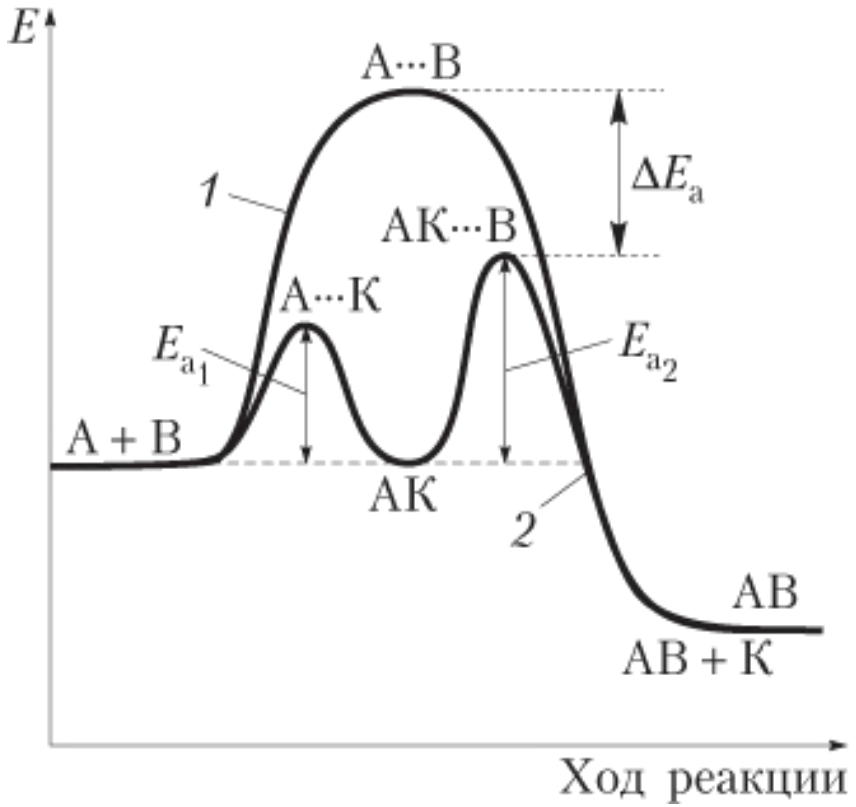
(катализатор – ионы Mn^{2+})

Гомогенный катализ

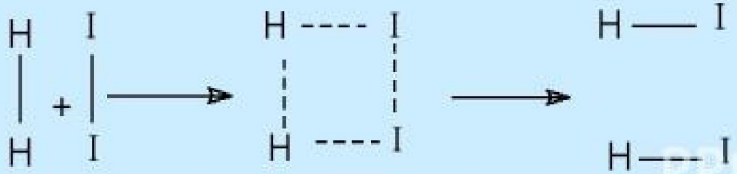
Реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе

Явление гомогенного катализа объясняется теорией образования промежуточных соединений, согласно которой в присутствии катализатора реакция протекает с его участием в несколько стадий.

Главной причиной ускоряющего действия гомогенных катализаторов является снижение энергии активации, необходимой для протекания реакции.

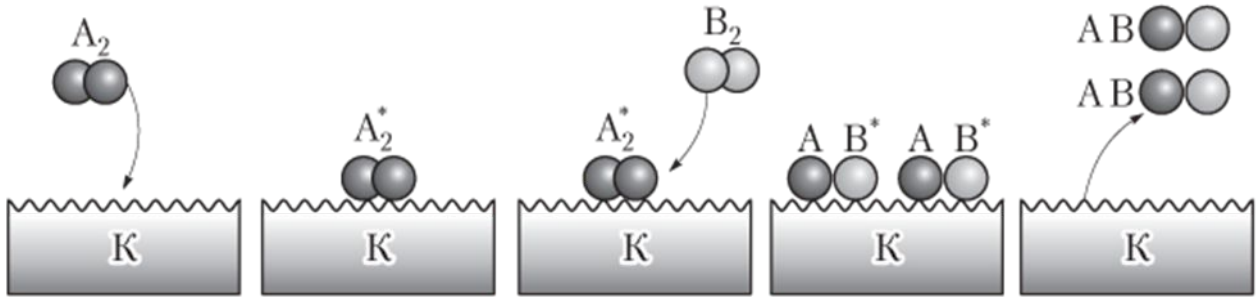


Активированный комплекс – неустойчивое промежуточное состояние вещества, характеризующееся большим запасом энергии.



Гетерогенный катализ

Реагирующие вещества и катализатор находятся в различных фазах (как правило, катализатором является твердое вещество, на поверхности которого происходит ускорение реакции)



Механизм гетерогенного катализа заключается в адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора (активных местах). Увеличение поверхностной концентрации приводит к увеличению скорости реакции. Продукты реакции десорбируются с поверхности катализатора.

Стадии гетерогенной каталитической реакции

1. Диффузия реагентов к внешней поверхности катализатора (внешняя диффузия);

2. Диффузия в порах катализатора к его внутренней поверхности (внутренняя диффузия);

3. Адсорбция (хемосорбция) реагентов на внутренней поверхности катализатора;

4. Химическая реакция на внутренней поверхности катализатора;

5. Десорбция продуктов с внутренней поверхности в порах катализатора;

6. Диффузия продуктов из пор катализатора к его поверхности;

7. Диффузия продуктов от внешней поверхности катализатора.

Скорость гетерогенного катализа, как и скорость адсорбции, будет определяться числом активных мест на поверхности катализатора, а графическая зависимость аналогична изотерме адсорбции.

Биологический (ферментативный) катализ – это катализ биохимических реакций с помощью биокатализаторов – ***ферментов***.

1. Присоединение субстрата (S) к ферменту (E) с образованием фермент-субстратного комплекса (E-S).

2. Преобразование фермент-субстратного комплекса в один или несколько переходных комплексов (E-X) за одну или несколько стадий.

3. Превращение переходного комплекса в комплекс фермент-продукт (E-P).

4. Отделение конечных продуктов от фермента.

Механизмы катализа

1. **Кислотно-основной катализ** – в активном центре фермента находятся группы специфичных аминокислотных остатков, которые являются хорошими донорами или акцепторами протонов. Такие группы представляют собой мощные катализаторы многих органических реакций.

Доноры	**Акцепторы**
-COOH	$-COO^-$
$-NH_3^+$	$-NH_2$
-SH	$-S^-$
-OH	$-O^-$

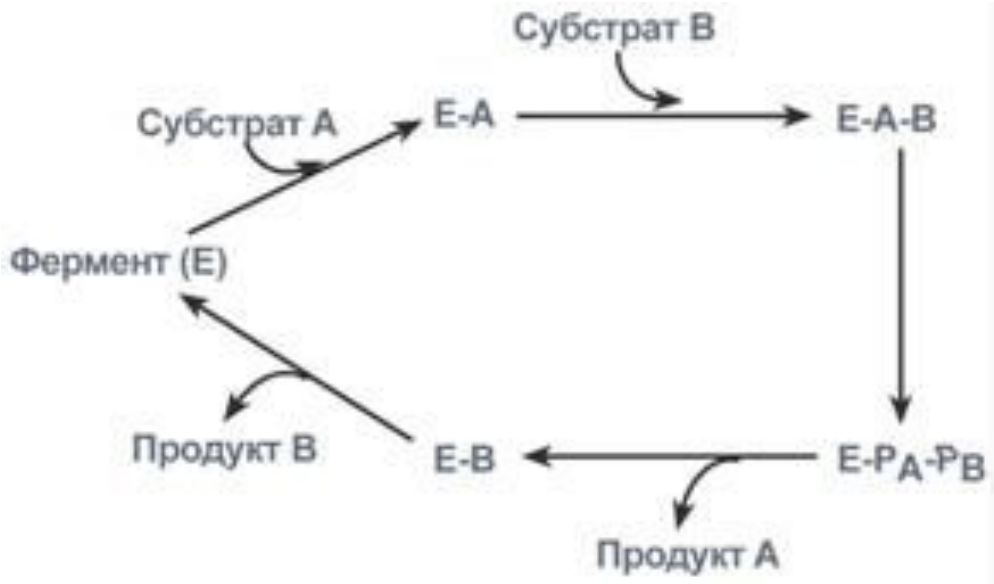
2. **Ковалентный катализ** – ферменты реагируют со своими субстратами, образуя при помощи ковалентных связей очень нестабильные фермент-субстратные комплексы, из которых в ходе внутримолекулярных перестроек образуются продукты реакции.

Типы ферментативных реакций

1. **Тип "пинг-понг"** – фермент сначала взаимодействует с субстратом А, отбирая у него какие либо химические группы и превращая в соответствующий продукт. Затем к ферменту присоединяется субстрат В, получающий эти химические группы. Примером являются реакции переноса аминогрупп от аминокислот на кетокислоты - трансаминирование

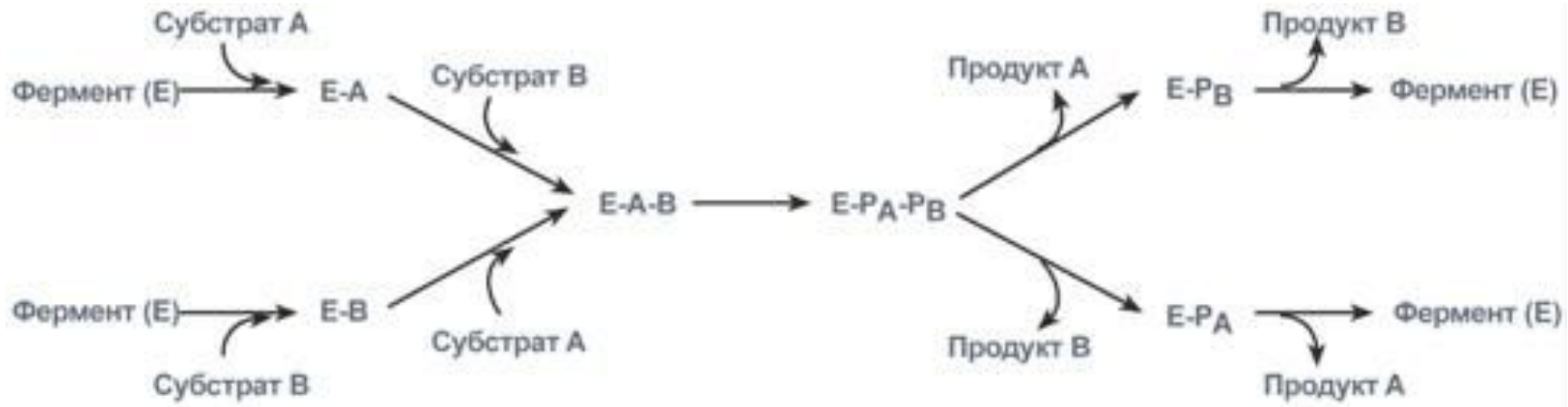
Типы ферментативных реакций

2. **Тип последовательных реакций** – к ферменту последовательно присоединяются субстраты A и B, образуя "тройной комплекс", после чего осуществляется катализ. Продукты реакции также последовательно отщепляются от фермента.



Типы ферментативных реакций

3. **Тип случайных взаимодействий** – субстраты А и В присоединяются к ферменту в любом порядке, неупорядоченно, и после катализа так же отщепляются.



Особенности ферментативного катализа:

1. Высокая каталитическая активность ферментов (в сотни раз активнее неорганических катализаторов).

2. Биокатализаторы в отличие от неорганических катализаторов имеют высокую специфичность (один фермент, как правило, катализирует одну биохимическую реакцию).

3. Необходимость создания специальных условий (даже небольшое изменение pH и температуры приводит к изменению каталитических свойств ферментов).