

Элементы химической кинетики

Лекция №3 курса

«Общая и неорганическая химия»
для биоинженеров и биофизиков

Химическая кинетика

(пример реакции: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$)



Скорость химических реакций
А.А.Беляев, В.В.Загорский, Е.А.Менделеева, Д.И.Менделеев,
В.В.Миняйлов, Н.И.Морозова, А.Е.Муралев
<<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/Kinetics-online/>>

Для реакции в общем виде $\mathbf{aA + bB \rightarrow xX + yY}$
скорость описывается **кинетическим уравнением**:

$$\mathbf{v = \frac{-\Delta C_{(A)}}{\Delta t} = \frac{\Delta C_{(X)}}{\Delta t} = k C_{(A)}^m C_{(B)}^n}$$

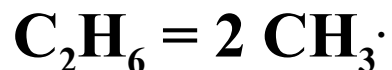
Более точно: $\mathbf{v = \frac{-d C_{(A)}}{d t}}$

Порядком реакции
называется сумма всех показателей степеней **m** и **n**.

Порядок реакции по реагенту А равен m

Число молекул реагентов, участвующих в *простой одностадийной реакции*, состоящей из одного элементарного акта, называется **молекулярностью реакции**

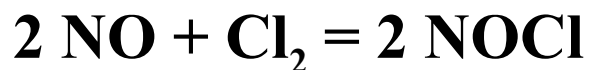
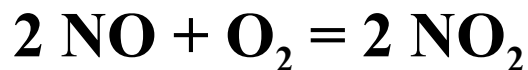
Мономолекулярная реакция:



Бимолекулярная реакция:



Примеры относительно редких тримолекулярных реакций:



*Определение порядка реакции по реагенту А
(остальные реагенты в избытке > 10)*

$$v = k C_A^n$$

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln C_A$$

n – тангенс угла наклона

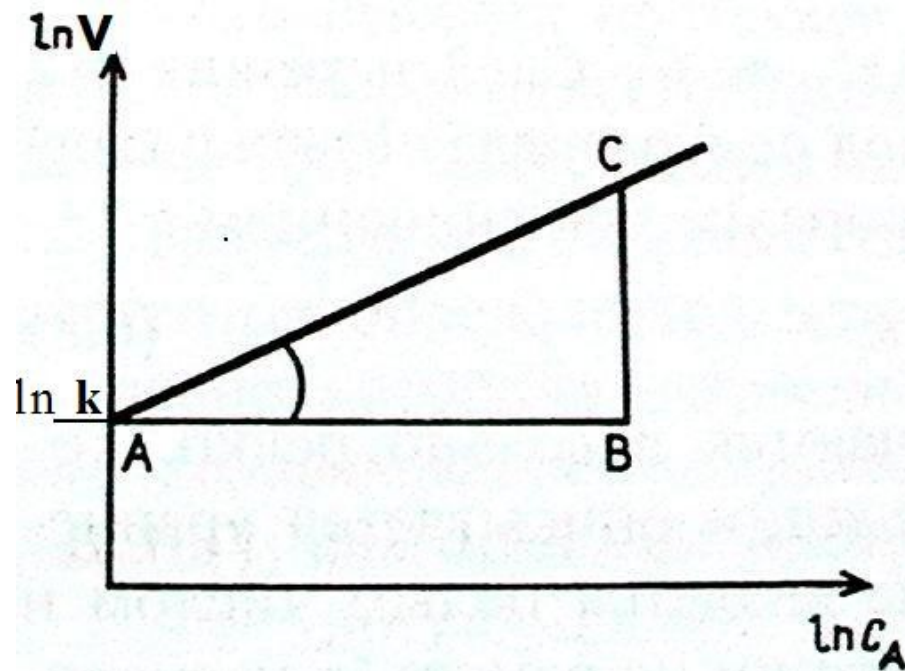


Рис. II.13. График для определения порядка реакции по компоненту А

Простые кинетические уравнения для элементарных реакций 1-го и 2-го порядка

Порядок	Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	Кинетическое уравнение в интегральной форме	Типичные единицы измерения константы скорости	Время полу-превращения
1	$-d C_{(A)} / dt = k C_{(A)}$	$kt = \ln (C_{(A)}^0 / C_{(A)})$	C^{-1}	$t_{1/2} = 0,693/k$
2	$-dC_{(A)} / dt = k (C_{(A)})^2$	$kt = (C_{(A)}^0 - C_{(A)}) / C_{(A)} * C_{(A)}^0$	$дм^3 / (моль * с)$	$t_{1/2} = 1/(k * C_{(A)}^0)$

$C_{(A)}^0$ - исходная концентрация

$C_{(A)}$ - текущая концентрация

Интегрирование кинетического уравнения 1-го порядка (1)

$A \rightarrow$ продукты

a – начальная концентрация реагента A

x – ее уменьшение за время t .

$(a - x)$ – концентрация A в момент t равна

Скорость реакции:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Кинетическое уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

$$\text{ИЛИ} \quad \frac{dx}{(a - x)} = \frac{k}{dt}$$

Интегрирование кинетического уравнения 1-го порядка (2)

При интегрировании : $-\ln(a - x) = kt + \text{const}$

При $t = 0$ $x = 0$

$$\text{const} = -\ln a$$

$$kt = \ln a - \ln(a - x) = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{2,303}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

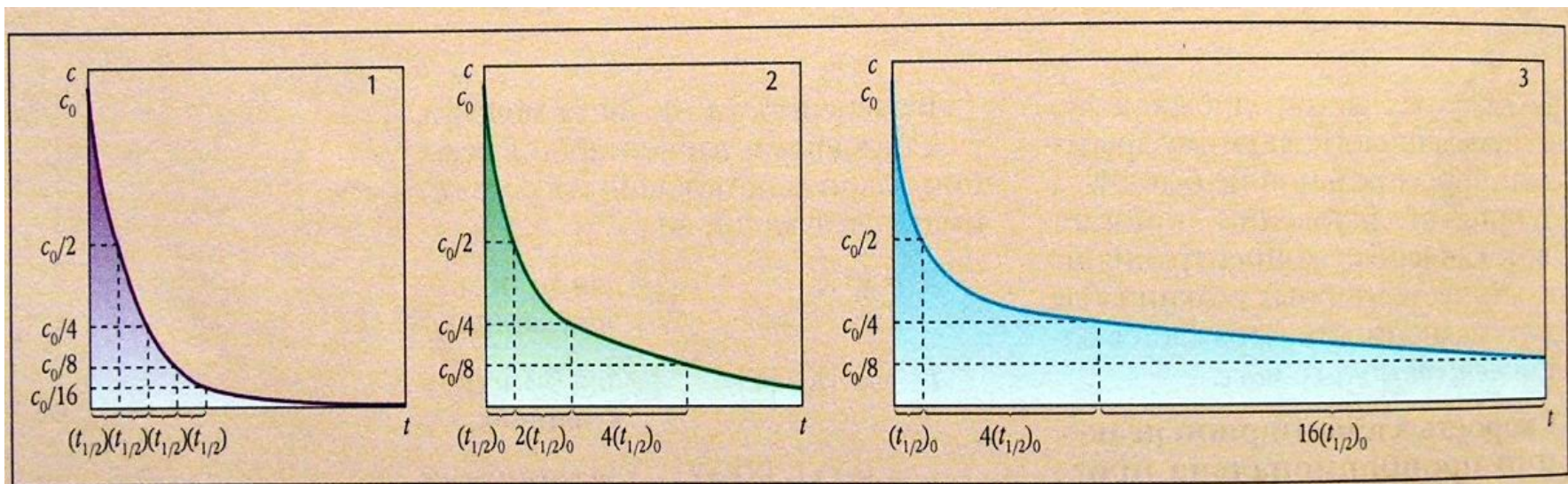
Время полупревращения

$$k = \frac{1}{t_{0,5}} \ln \frac{a}{0,5a} = \ln 2 / t_{0,5} = 0,693 / t_{0,5}$$

$$t_{0,5} = \frac{0,693}{k}$$

Кинетические кривые для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков

(рисунок.: Энциклопедия Аванта+, т. 17. Химия, стр. 120)



Кинетические кривые для реакций первого (1), второго (2) и третьего (3) порядков.

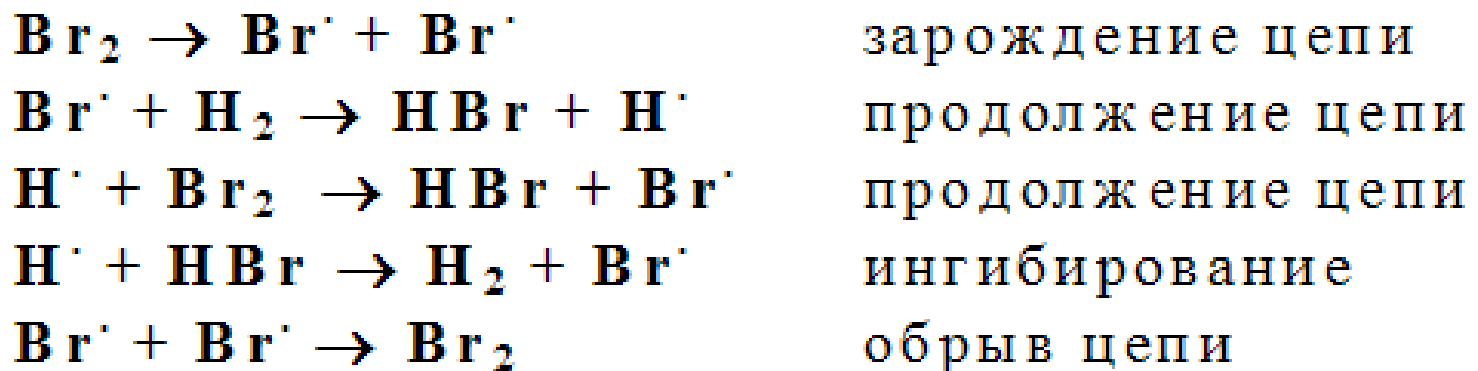
Большинство реакций являются многостадийными, даже если они описываются простыми стехиометрическими уравнениями.

В этом случае обычно получается сложное кинетическое уравнение реакции.

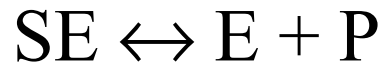
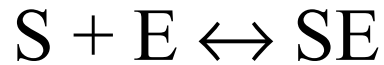
Например, для реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$

$$\frac{dC_{(\text{HBr})}}{dt} = \frac{kC_{(\text{H}_2)} C_{(\text{Br}_2)}^{0,5}}{(1 + k' C_{(\text{HBr})}/ C_{(\text{Br}_2)})}$$

Для данной реакции предложен **цепной** механизм:



Ферментативные реакции



Кинетическое уравнение $v_{ст} = v_{max} C_{(S)} / (K_M + C_{(S)})$

K_M — константа Михаэлиса

Скорость химических реакций

А.А.Беляев, В.В.Загорский, Е.А.Менделеева, Д.И.Менделеев,
В.В.Миняйлов, Н.И.Морозова, А.Е.Муралев

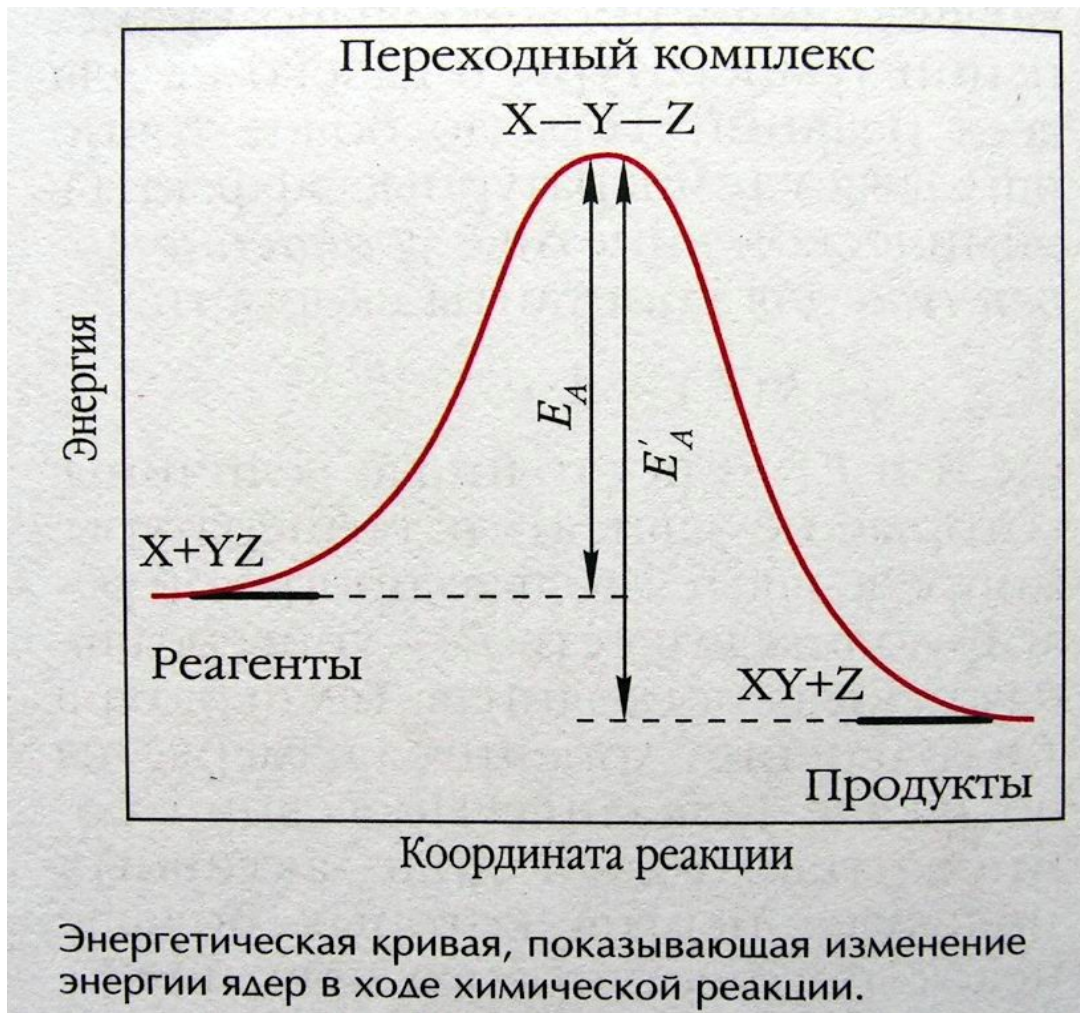
<<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/Kinetics-online/>>



Зависимость скорости реакции от температуры.

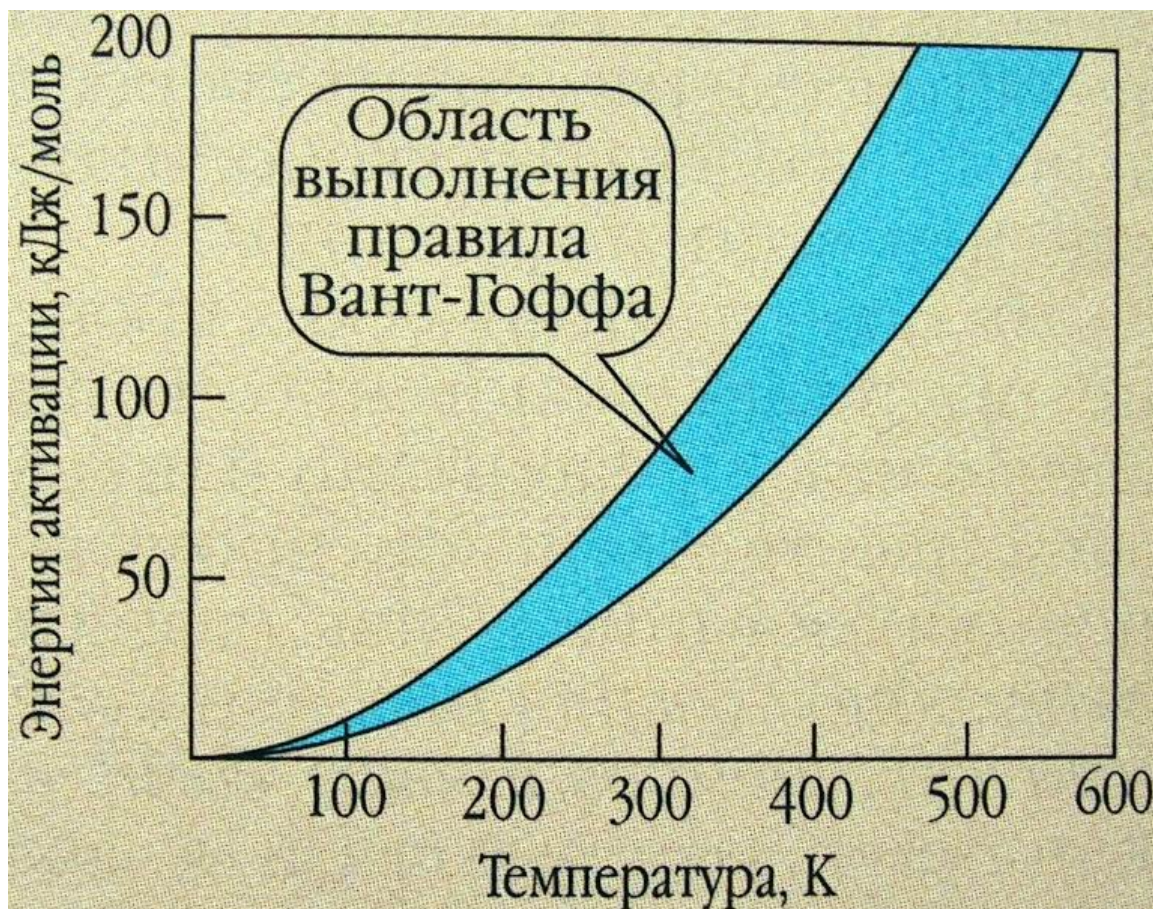
Энергия активации

(рисунок.: Энциклопедия Аванта+, т. 17. Химия)



Зависимость скорости реакции от температуры. Область выполнения правила Вант-Гоффа ($\gamma^{\Delta T/10}$)

(рисунок.: Энциклопедия Аванта+, т. 17. Химия)

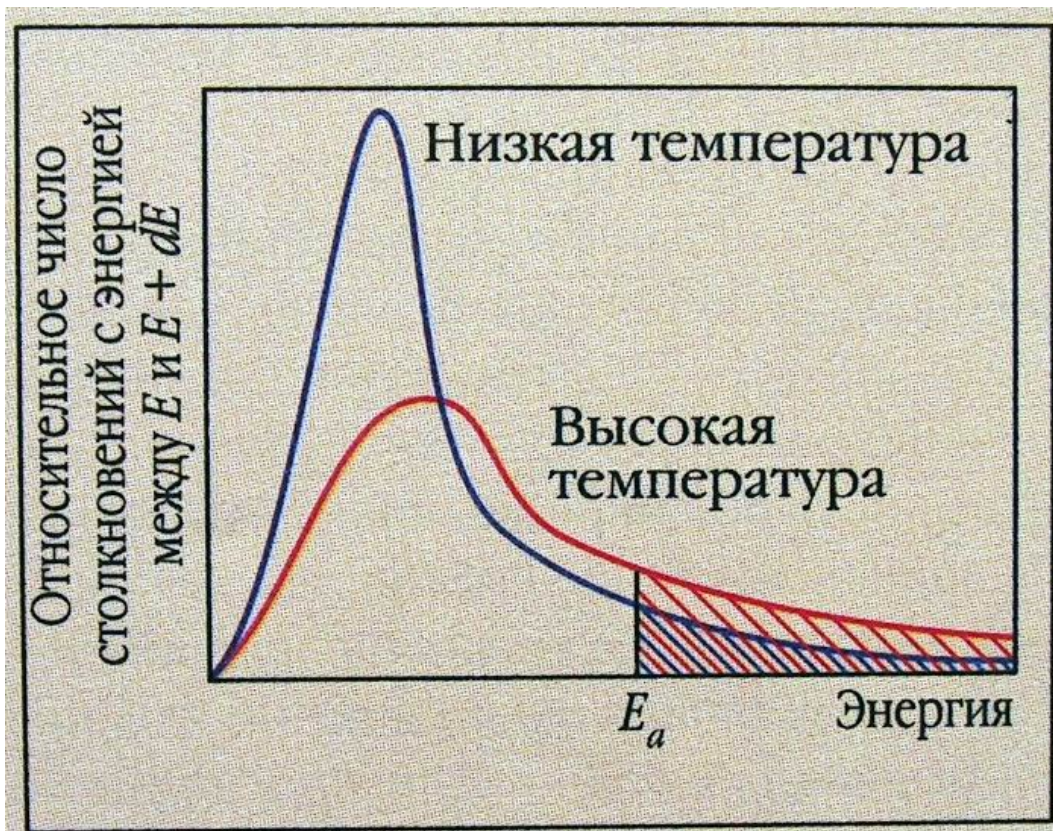


Соотношение между энергией активации и температурой, при котором выполняется правило Вант-Гоффа.

Якоб Хендрик **Вант-Гофф** (1852-1911)



Зависимость скорости реакции от температуры. Повышение доли активных молекул с ростом T (рисунок.: Энциклопедия Аванта+, т. 17. Химия)



При повышении температуры доля молекул, энергия которых превышает значение энергии активации, быстро растёт.

Скорость химических реакций



Сванте Август Аррениус (1859-1927)



Зависимость скорости реакции от температуры

Уравнение Аррениуса

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

Скорость забывания случайных последовательностей знаков описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 190 кДж/моль

Определение энергии активации

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

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

$-E_a/R$ – тангенс угла наклона

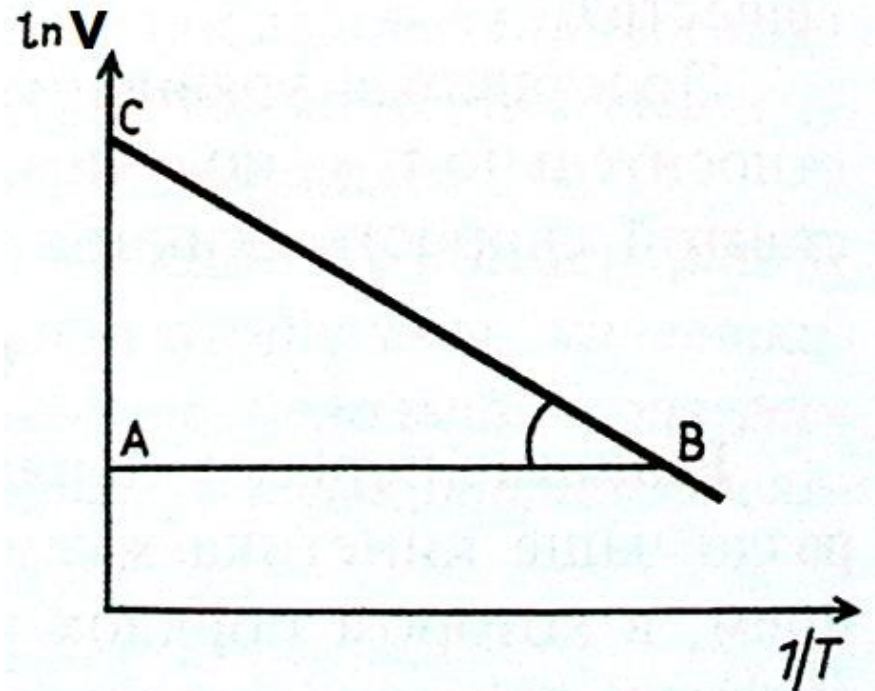
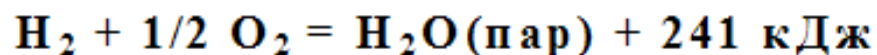


Рис. II.14. График для определения энергии активации реакции



Последовательность процессов при горении водорода в кислороде:

- | | | | |
|-----|---|--|---|
| 1) | $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$ | | Зарождение цепи |
| 2) | $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{H}\cdot + \text{M}$ | | |
| 3) | $\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3$ | | |
| 4) | $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ | | Продолжение цепи |
| 5) | $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}$ | | |
| 6) | $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot$ | | Разветвление цепи |
| 7) | $\text{H}\cdot + \text{стенка} \rightarrow$ | | |
| 8) | $\cdot\text{OH} + \text{стенка} \rightarrow$ | | Обрыв цепи на стенке |
| 9) | $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$ | | |
| 10) | $\text{HO}_2\cdot + \text{стенка} \rightarrow$ | | Обрыв в объеме |
| 11) | | | |
| | | | |
| | | | |
| 12) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}\cdot$ | | Продолжение цепи с помощью малоактивного радикала |
| 13) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH}$ | | |

Окисление водорода. «Полуостров воспламенения»

Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.
Учебник для хим. фак. Изд. 3-е, М.: «Высш. школа», 1974

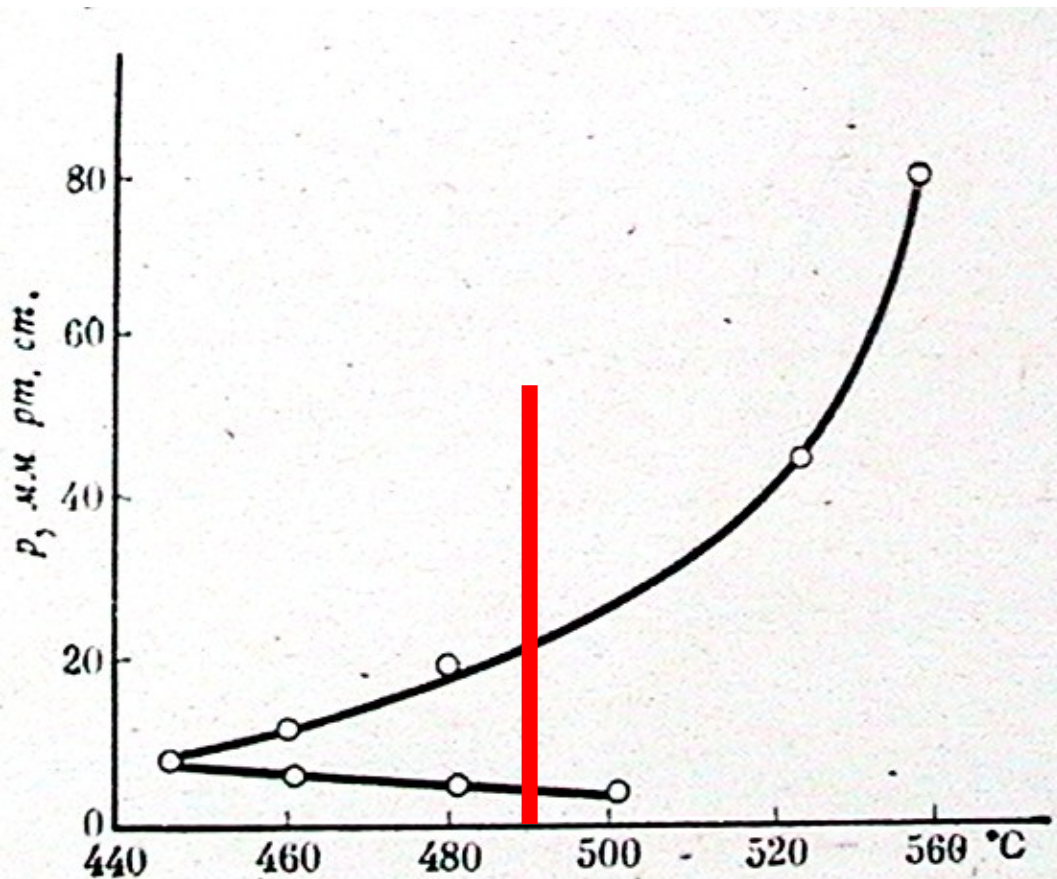
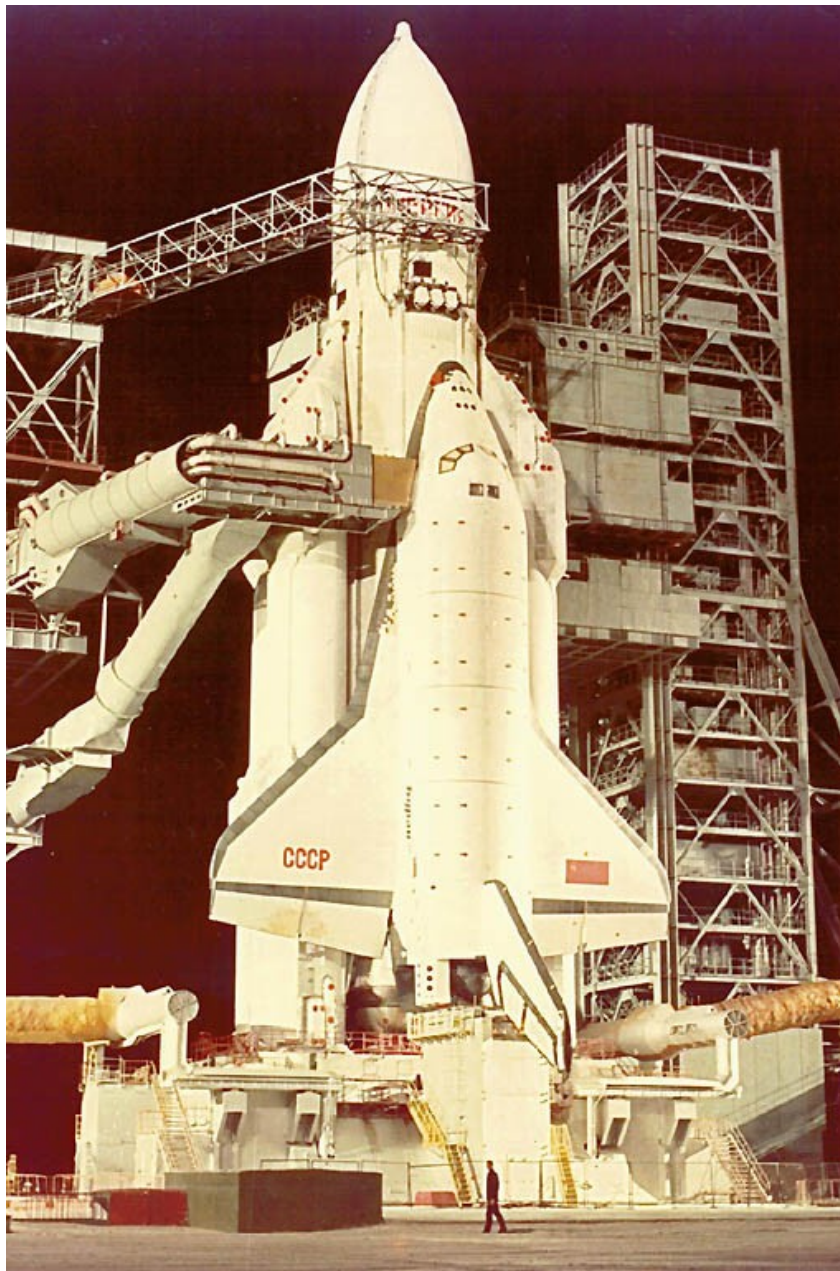


Рис. 95. Полуостров воспламенения смеси водорода с кислородом (по данным Д. И. Коппа, А. А. Ковальского, А. В. Загулина, Н. Н. Семенова)



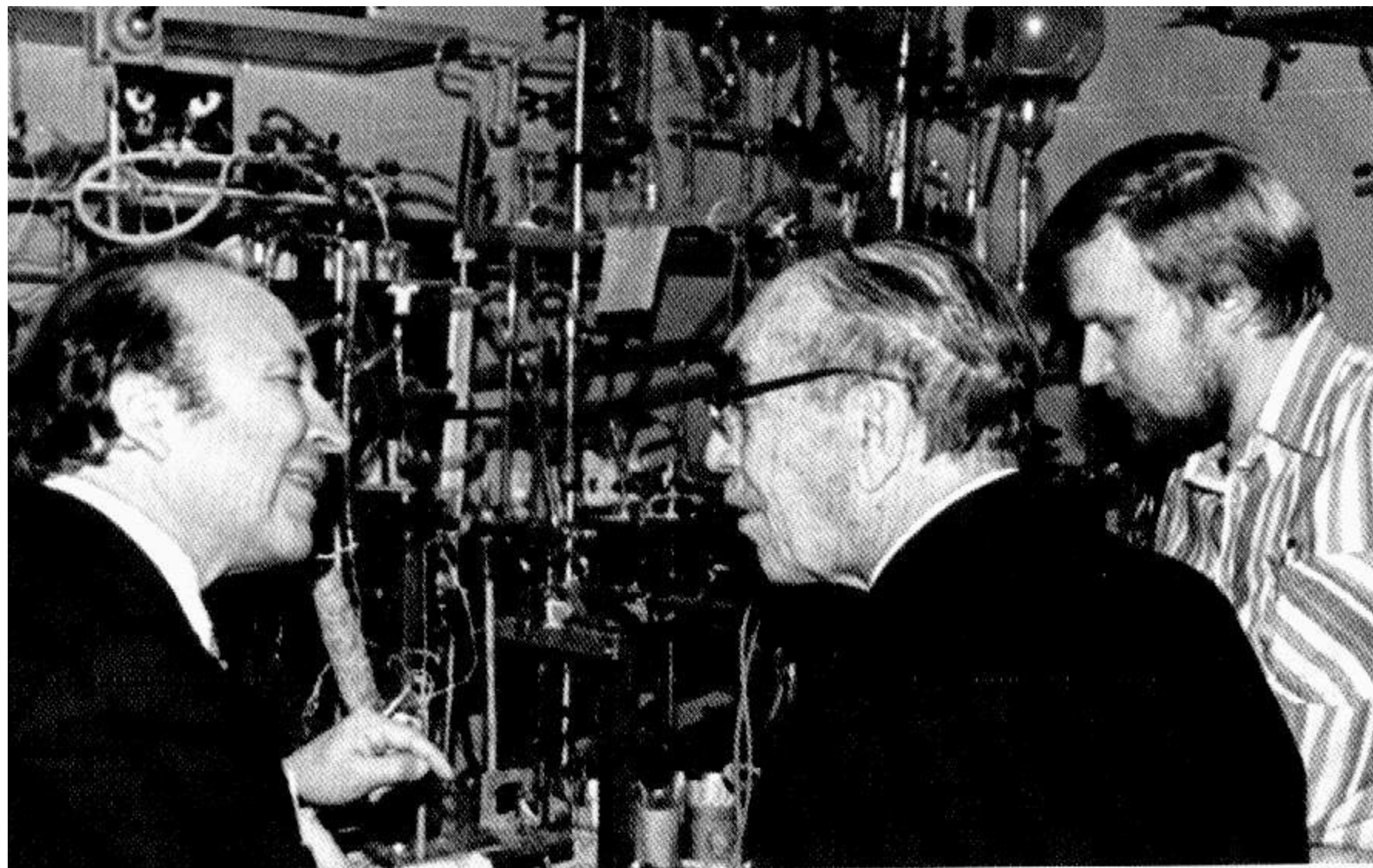
<http://www.astronet.ru/db/msg/1178973>



<http://www.cosmoworld.ru/spacehistory/photos/energia.html>

Николай Николаевич Семенов (15.IV.1896 - 25.IX.1986)



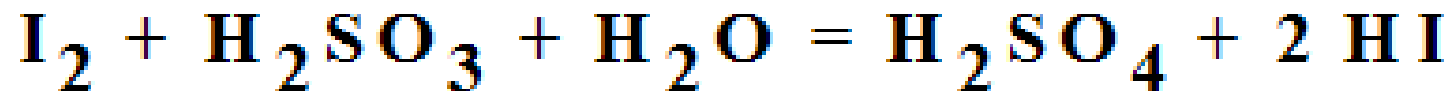


N. N. Semenov with Professor G. B. Sergeyev and V. V. Zagorskii, post-graduate student, at the Chemical Kinetics Chair of the MSU. 1979.

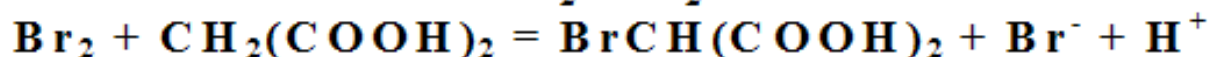
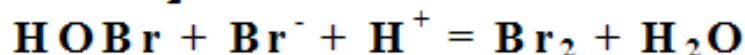
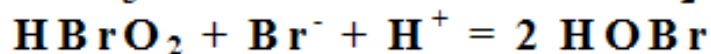
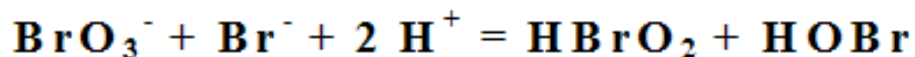
Н.Н. Семенов в МГУ на кафедре химической кинетики с профессором Г.Б. Сергеевым и аспирантом В.В. Загорским. 1979 г.

Реакция Ландольта

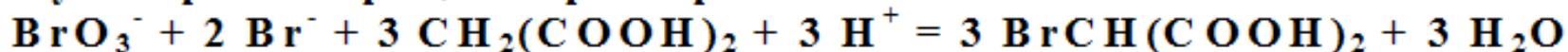
(нем. физхимик Ганс Генрих Ландольт (1831-1910))



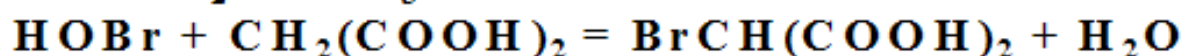
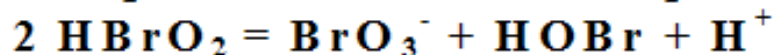
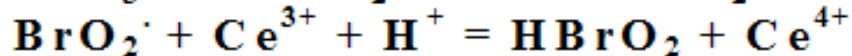
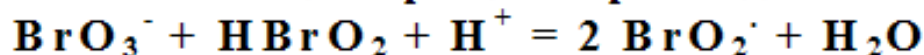
Реакция Белоусова-Жаботинского
Б.П.Белоусов (1893-1970) (1951), А.М.Жаботинский



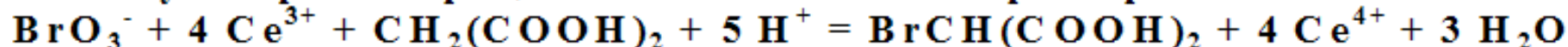
Суммарный процесс бромирования малоновой кислоты:



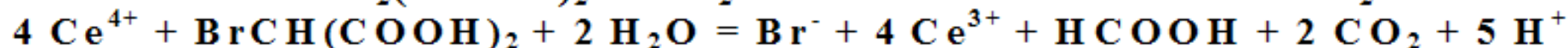
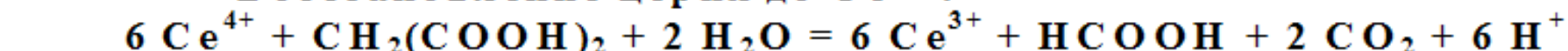
При малой концентрации бромид-иона:



Суммарный процесс окислительного бромирования:



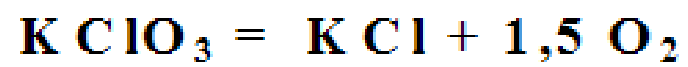
Восстановление церия до Ce^{3+} :



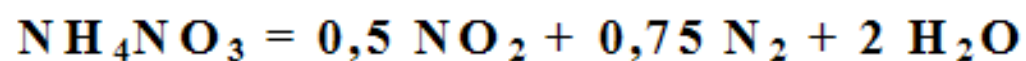
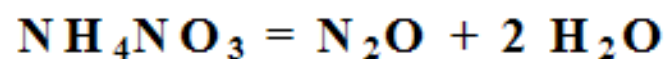
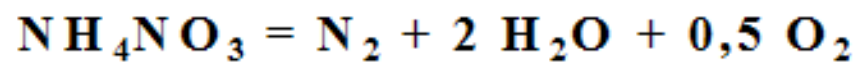
Источник: Алиев Р., Шноль С.Э. Колебательные химические реакции

В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1.

Физическая химия. – 328 с., с.130-133



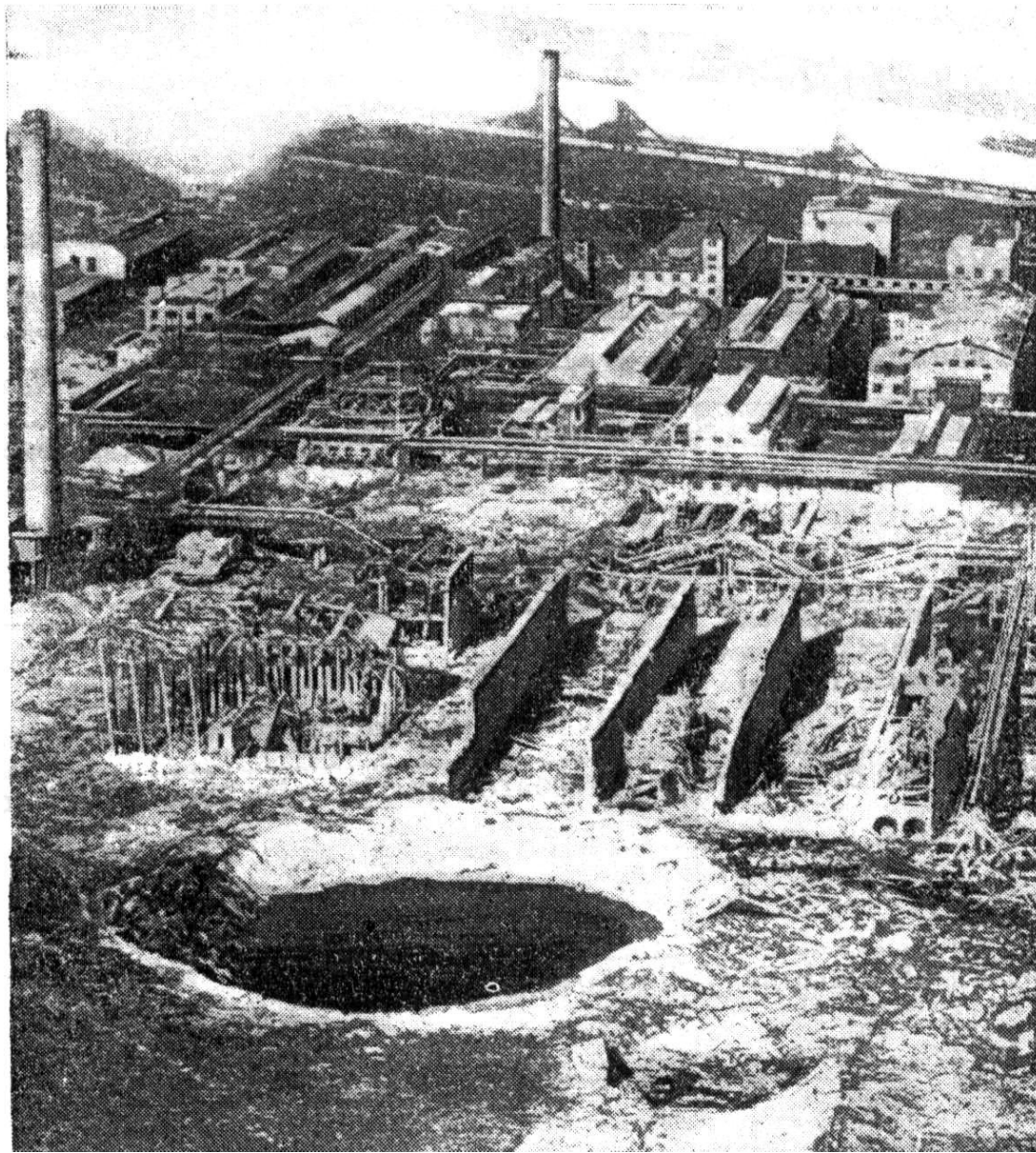
$$\Delta H^{\circ}_{298} = -48 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{298}^0 = -119 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -37 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -102 \text{ кДж/моль}$$



Завод в Оппау после разложения нитрата аммония (Германия, 1921г.)

**В лекции использованы
модели из эл. учебника «Открытая биология 2.5»**
(<http://www.college.ru/biology/course/design/index.htm>)



**А также электронное издание
«Скорость химических реакций»**

А.А.Беляев, В.В.Загорский, Е.А.Менделеева, Д.И.Менделеев,
В.В.Миняйлов, Н.И.Морозова, А.Е.Муралев

<<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/Kinetics-online/>>



