





8. Кинетика (константа скорости)



Столкновение частиц

- Число соударений в газе 10^{10} за с при н.у. → мгновенное протекание реакции? 😞
- Кроме факта столкновения, нужно:
 - природа реагентов → активированный комплекс («зацепление») 
 - геометрия столкновения (стерический фактор) 
 - достаточная энергия → «зацепление»

Правило Вант-Гоффа

- От 0°C до 100°C при повышении T на каждые 10° r возрастает в 2-4 раза:

- $r_2 = r_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$



температурный
коэффициент реакции



Я.Х. Вант-Гофф

Почему r зависит от T ?

- $v_{\text{частиц}} \sim \sqrt{T} \Rightarrow N_{\text{столкновений}} \sim \sqrt{T} \Rightarrow r \sim \sqrt{T}$?

$$T_1 = 273\text{K}, T_2 = 283\text{K},$$

$$r_2/r_1 = N_2/N_1 = \sqrt{283/273} = 1,02$$

$$r_2/r_1 = 2-4 \text{ (по правилу Вант-Гоффа)}$$

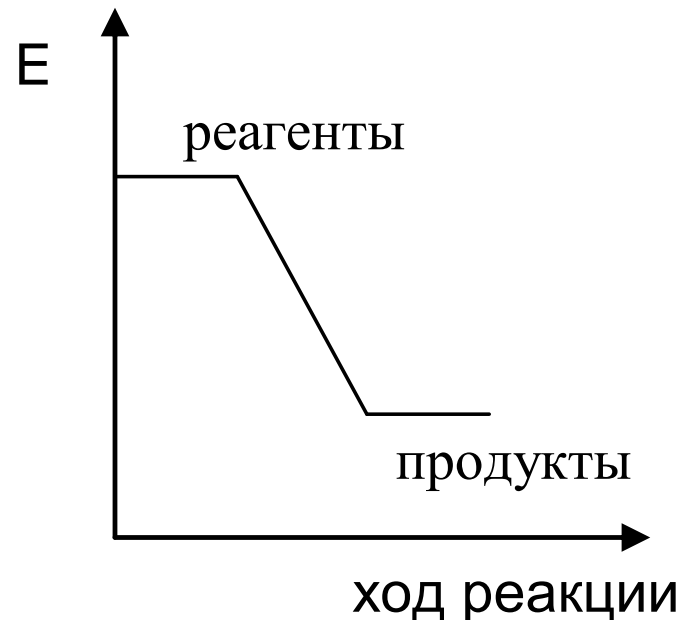


- Термодинамика:

Экзотермические реакции
должны идти всегда.



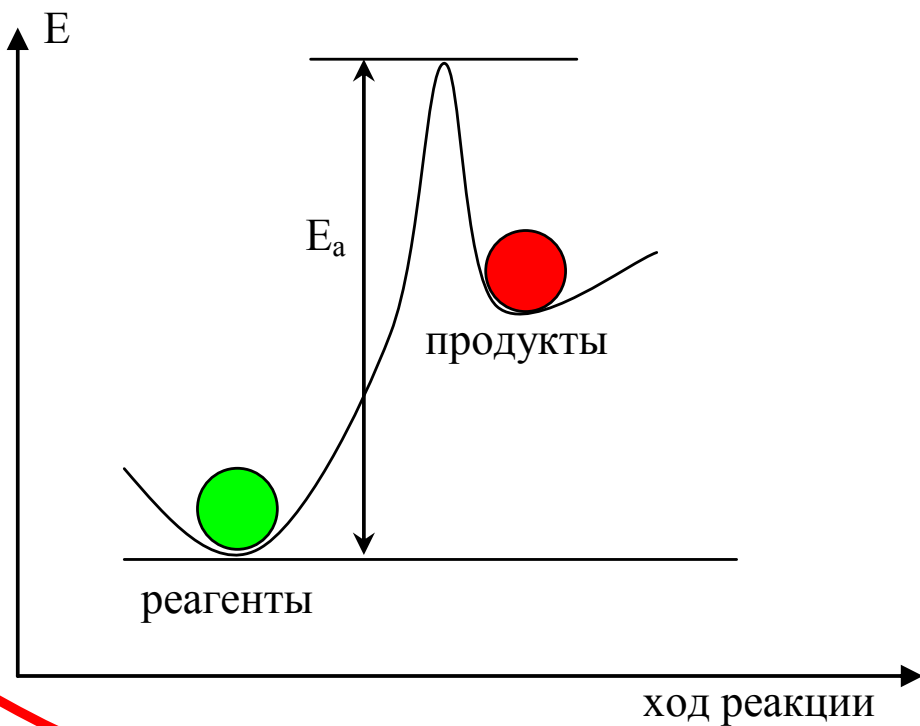
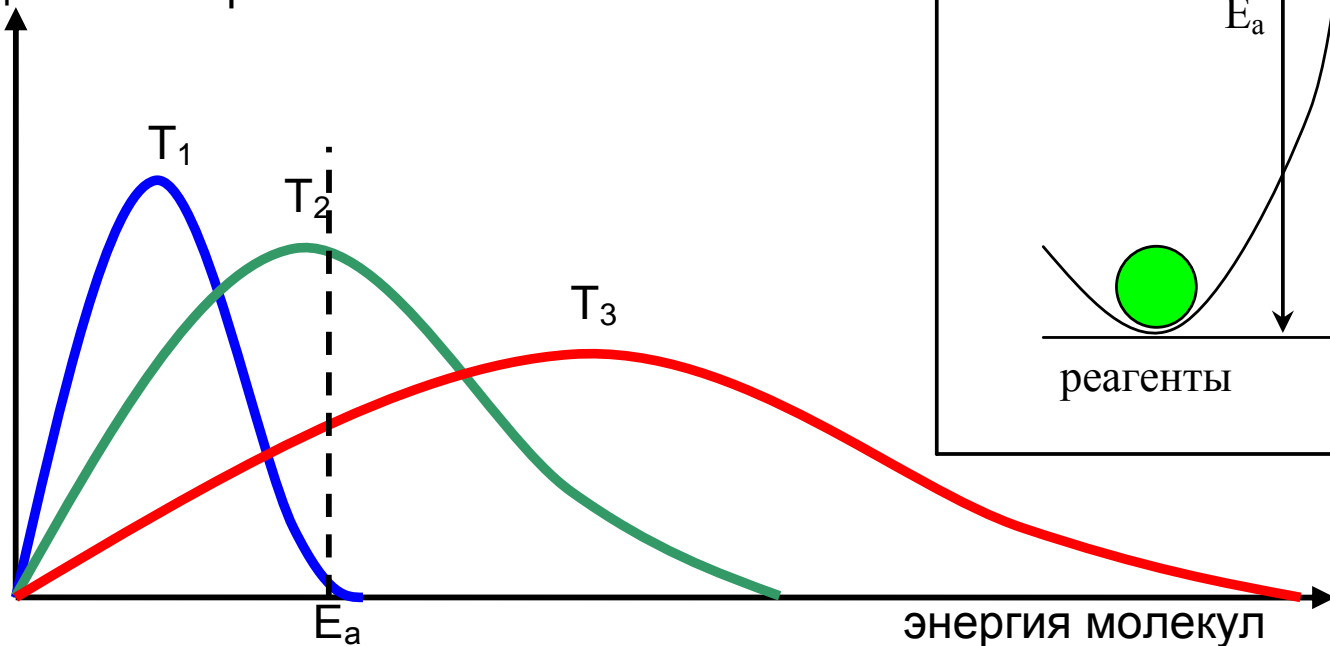
Требуется t° , $h\nu$, удар...



Потенциальный барьер

- Энергия активации E_a – добавочная по отношению к среднему уровню энергии, которой должны обладать реагенты, чтобы вступить в реакцию.

доля молекул
с данной энергией



Уравнение Аррениуса

Доля активных соударений:

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Константа скорости $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

- E_a ← природа
- k_0 ← природа
число соударений
стерический фактор

Определение E_a

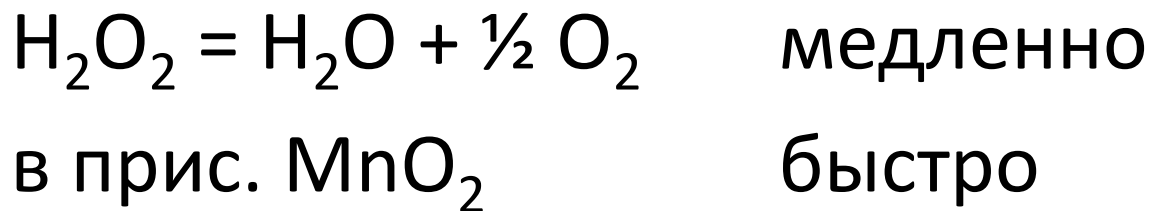


С.А. Аррениус

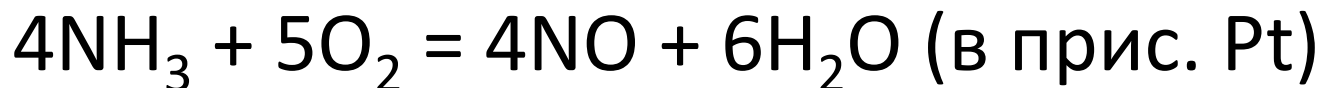
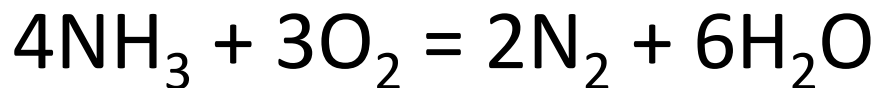
Катализ

- **Катализаторы** – вещества, которые изменяют скорость химической реакции (или ее направление), но не входят в стехиометрическое уравнение реакции.

- Изменение скорости:

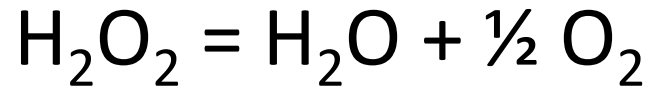


- Изменение направления:



Свойства катализаторов

- **Активность** – способность ускорять реакцию.

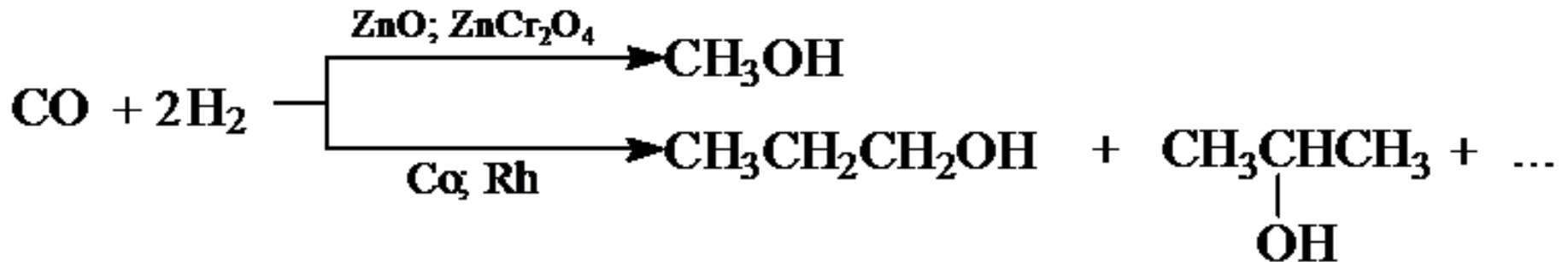


в прис. Fe^{2+} $r = 10000 r_0$

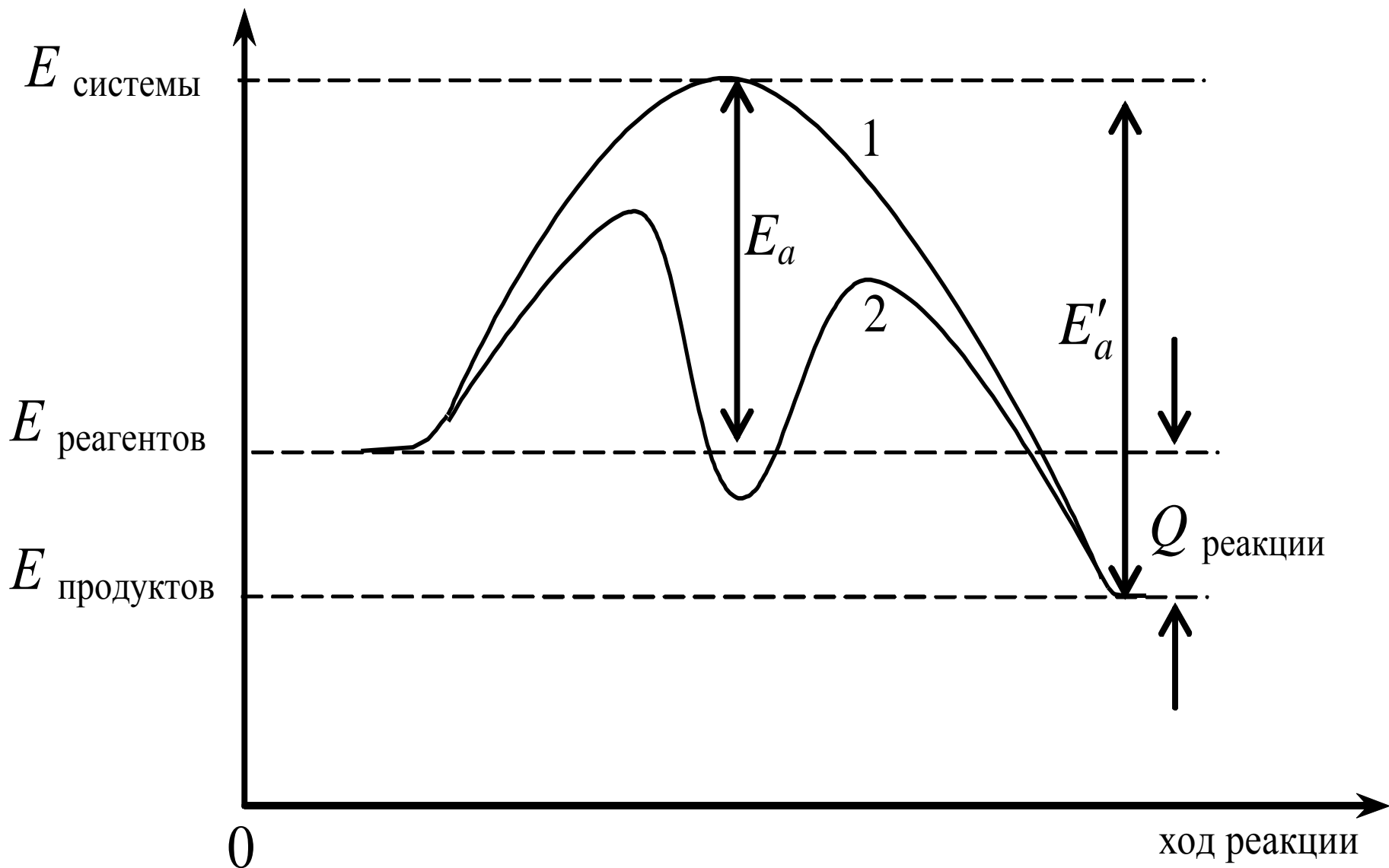
в прис. фермента каталазы $r = 10^{12} r_0$



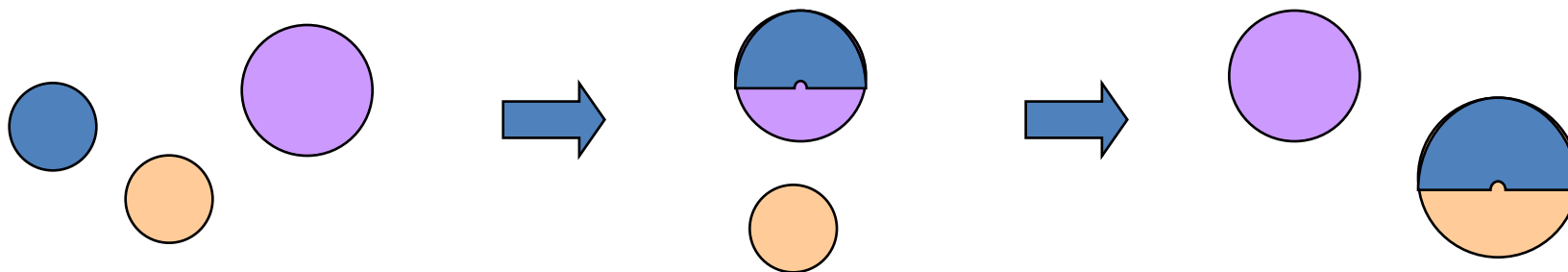
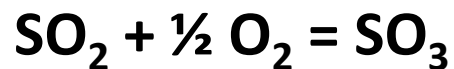
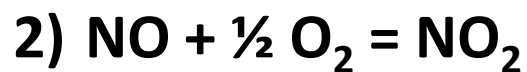
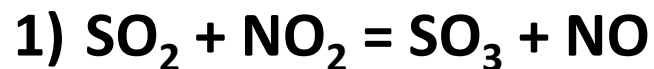
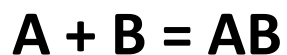
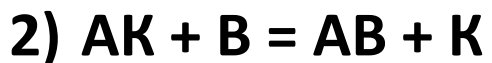
- **Селективность** – способность влиять на протекание реакции в определённом направлении.



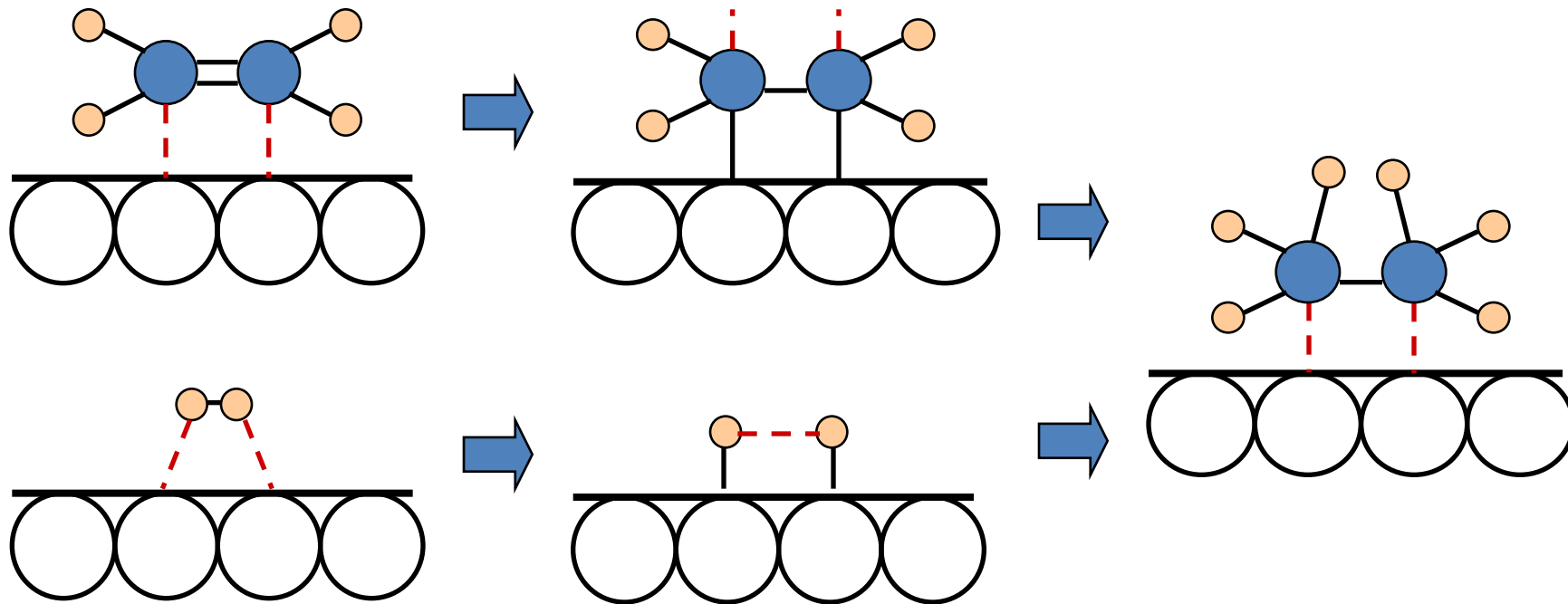
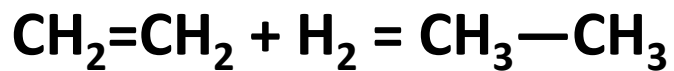
Действие катализатора



Гомогенный катализ



Гетерогенный катализ



$r \sim S$



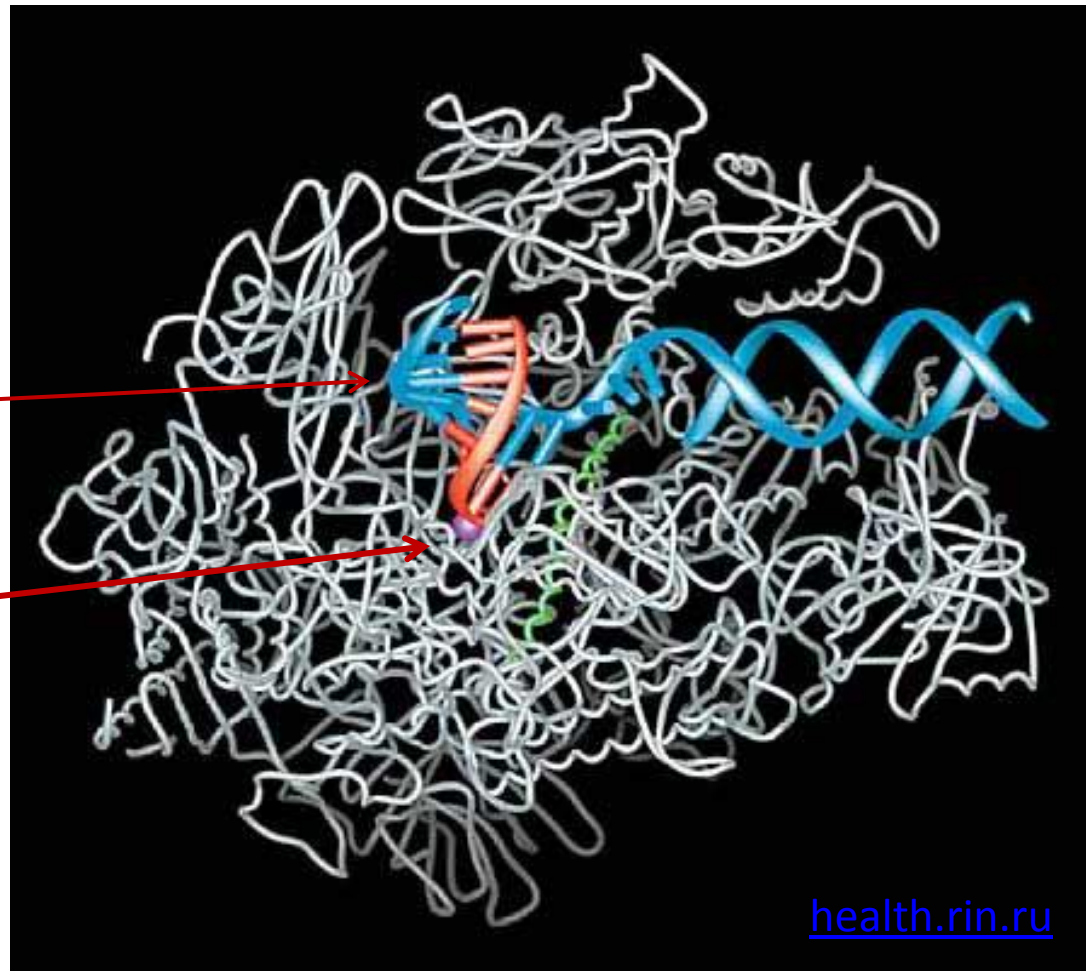
Ферменты



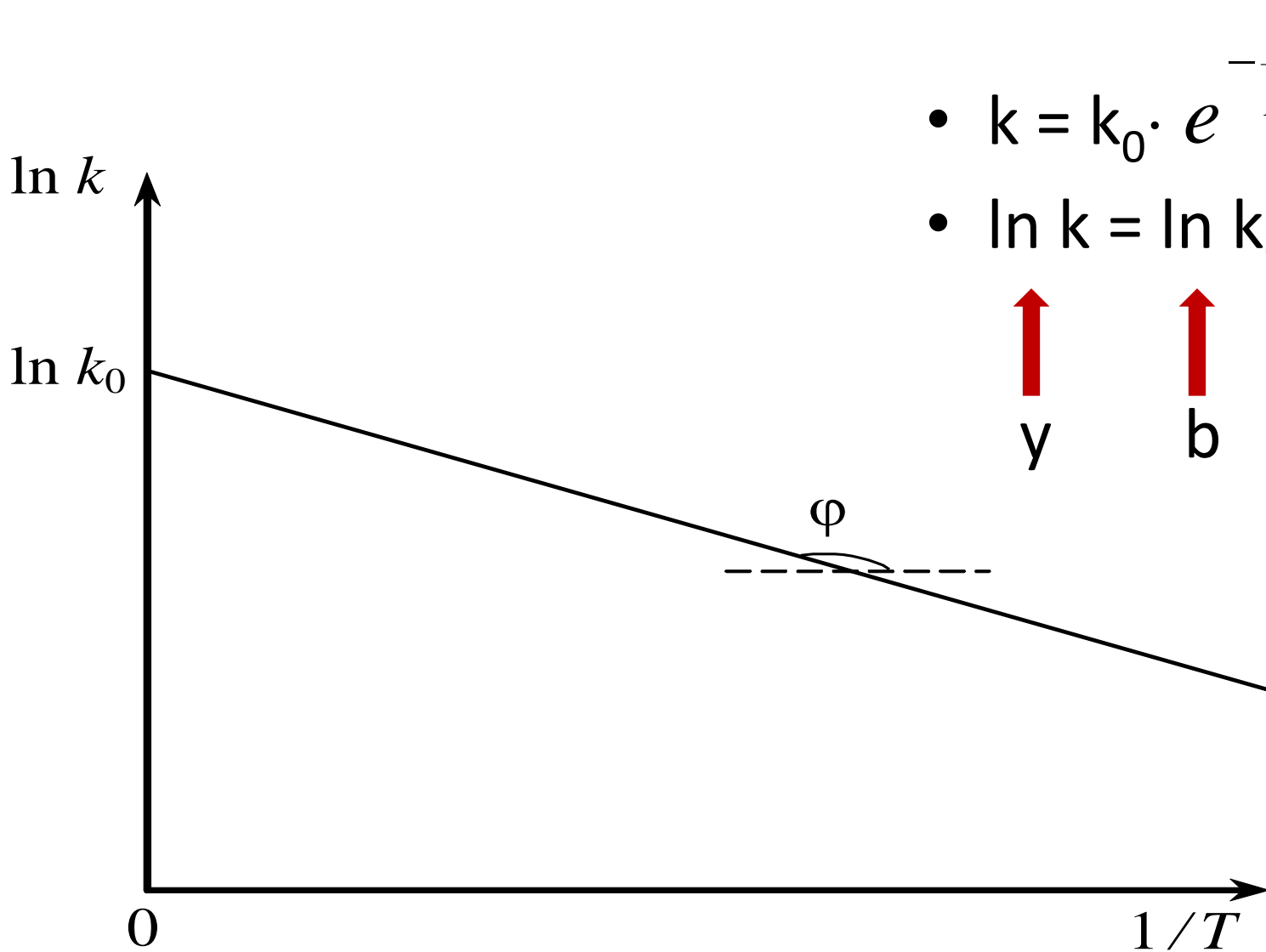
Ферменты – биологические катализаторы, крупные белковые молекулы с так называемым активным центром.

Активные центры:

- молекула небелковой природы
- ион металла



Экспериментальное определение E_a



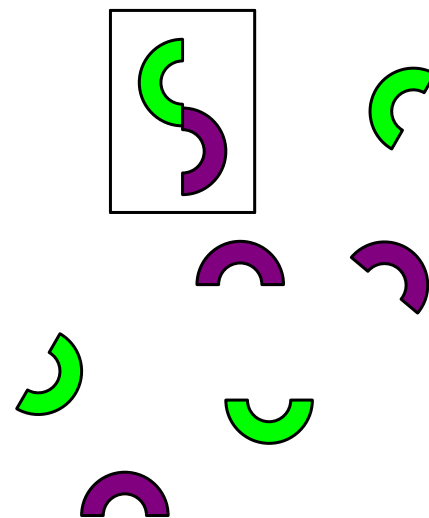
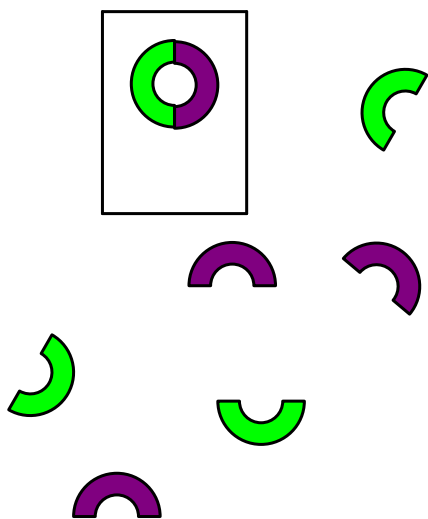
- $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
 - $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$
- ↑ ↑ ↑ ↑
y b tgφ x



Стерический фактор



- **Стерический (геометрический) фактор** – фактор, отражающий влияние на скорость химической реакции определенного расположения молекул реагентов в момент соударения.





Природа реагентов

- Тип химических связей (H_2S и $\text{Na}_2\text{S} + \text{Zn}^{2+}$)
- Прочность химических связей (H_2O и $\text{H}_2\text{S} + \text{Ca}$)
- Прочность кристаллической решетки (разложение CaCO_3 и BaCO_3)
- Строение электронной оболочки (Na и $\text{P} + \text{S}$)
- Прочность связывания внешних электронов (Mg и $\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$)