



Лекция 3

Основы химической кинетики



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Влияние температуры на скорость реакции отражено в правиле Вант-Гоффа.

С увеличением температуры на каждые 10 К скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза:

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

где γ – температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на каждые 10 К; v_1, v_2 – скорости реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Для обычных химических реакций $\gamma = 2-4$, а для ферментативных реакций температурный коэффициент может достигать значений $\gamma = 7-9$. Именно поэтому колебания температуры тела человека в пределах даже 1°C сильно сказываются на его самочувствии.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Влияние температуры на скорость реакции связано с изменением константы скорости реакции, поэтому приведенное выше уравнение лучше представить так:

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Сильное влияние температуры на скорость химической реакции объясняет теория активных столкновений. Основные постулаты этой теории:

- не каждое столкновение приводит к акту химического взаимодействия;
- к химическому взаимодействию приводят только те столкновения, в которых участвуют частицы, обладающие энергией, необходимой для данного взаимодействия (энергией активации);
- при соударении частицы должны быть определенным образом сориентированы относительно друг друга.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергия активации – это минимальная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы все частицы вступили в химическую реакцию (E_a , кДж/моль).



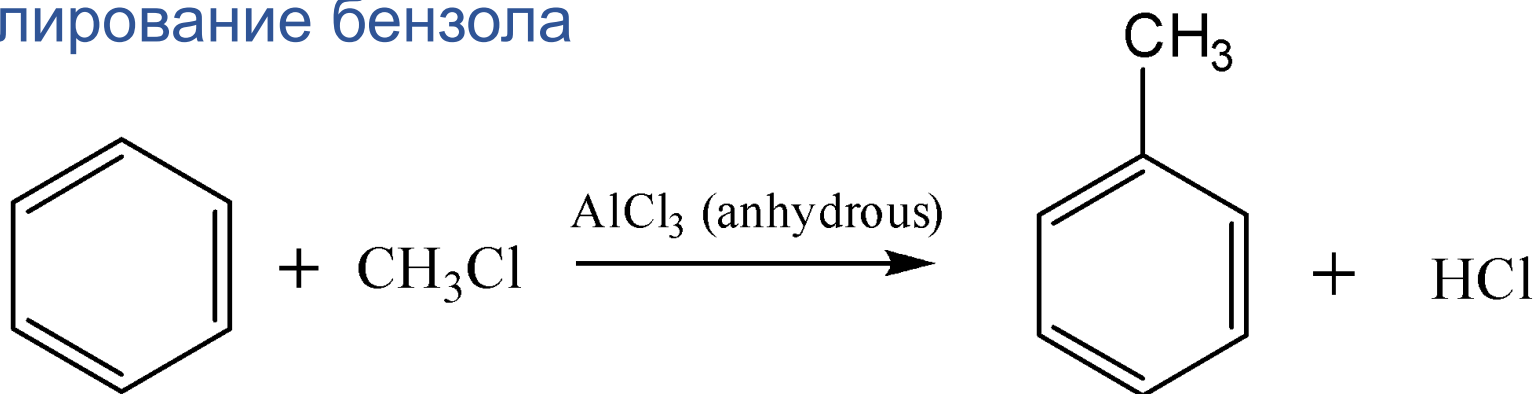
Рис. 3 . Энергетический профиль течения реакции



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

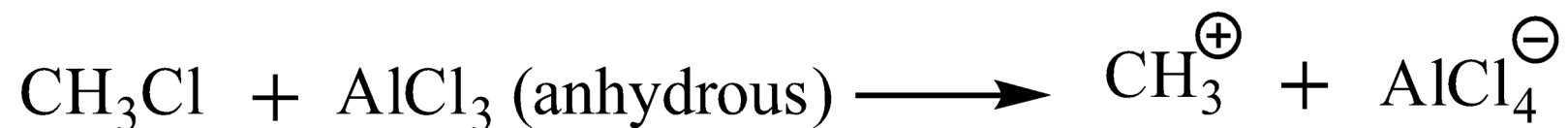
Структура активированного комплекса в большинстве случаев не изучена, но для некоторых реакций установлена:

Например: алкилирование бензола



Механизм реакции:

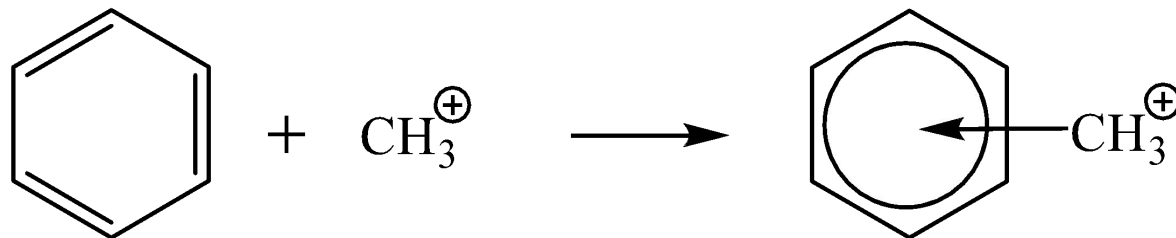
1. Образование электрофильной частицы:





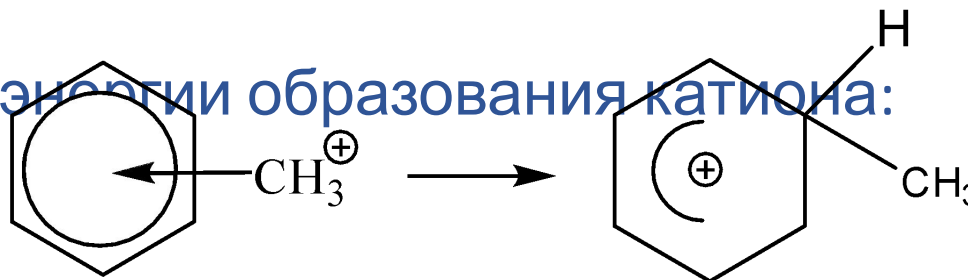
СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

2. Образование неустойчивого π -комплекса (происходит ориентация субстрата и реагента):

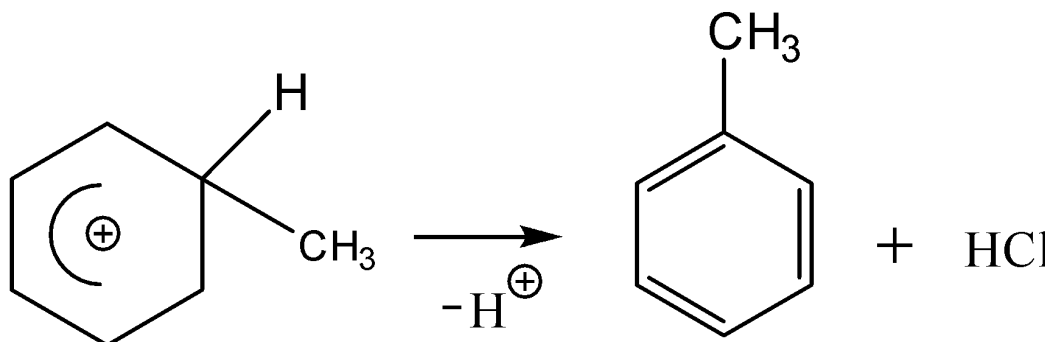


3. Образование неустойчивого σ -комплекса за счет образования новой ковалентной

связи за счет снижения энергии образования катиона:



4. Образование продукта за счет образования π -устойчивого комплекса:





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергия активации является очень важной энергетической характеристикой реакции, которая связана с константой скорости реакции уравнением Аррениуса:

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

где k – константа скорости реакции при температуре T ;

A – предэкспоненциальный коэффициент (коэффициент Аррениуса), учитывающий частоту столкновения частиц, ориентированных определенным образом;

e – основание натурального логарифма;

E_a – энергия активации реакции, Дж/моль;

$R = 8,31$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Значение энергии активации реакции можно определить, измерив константы скорости этой реакции при двух разных температурах и используя следующее уравнение:

$$E_a = 2,3R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{k_1}{k_2}$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температуре T_1 и T_2 .



ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

Скорость химической реакции может резко изменяться в присутствии катализатора.

Катализатором называют вещество, участвующее в реакции и увеличивающее ее скорость, но остающееся химически неизменным в результате реакции.

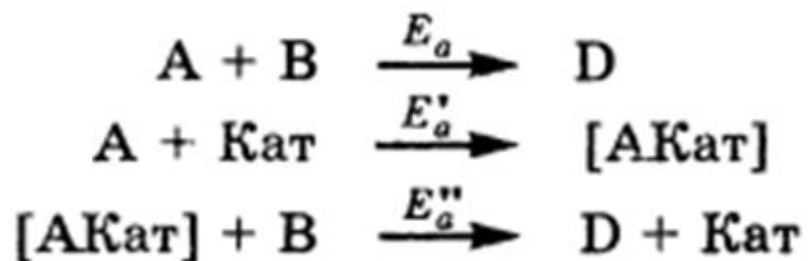
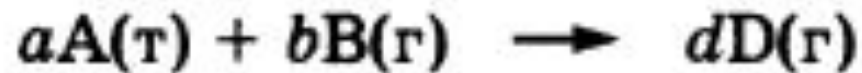


Рис. 6 Энергетический профиль реакции без катализатора и с катализатором



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot c^{n_B}(B)$$

где k – константа скорости гетерогенной реакции; n_B – порядок реакции по газообразному или растворенному компоненту.

Молекулярность реакции

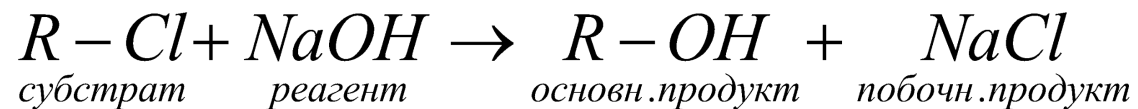
определяет число молекул, участвующих в элементарном акте взаимодействия.

Молекулярность часто не совпадает с порядком реакции, т.к. трудно представить одновременное взаимодействие трех или более молекул

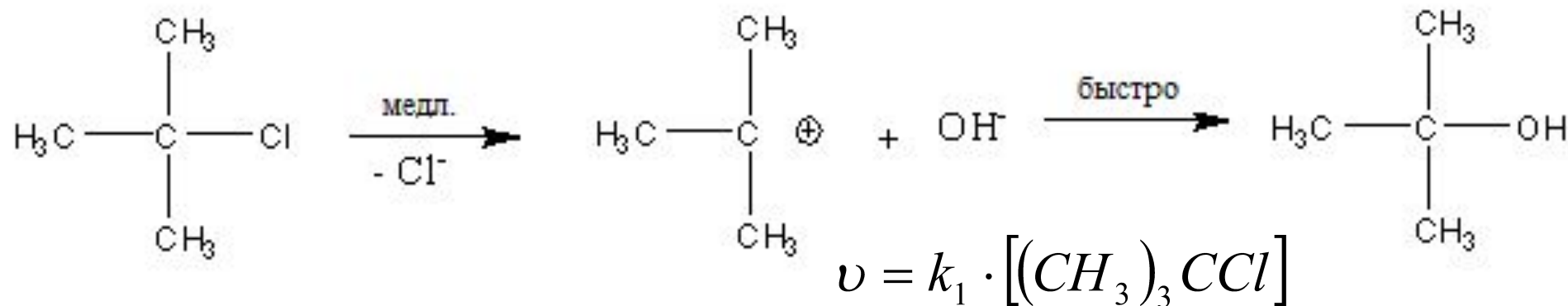


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

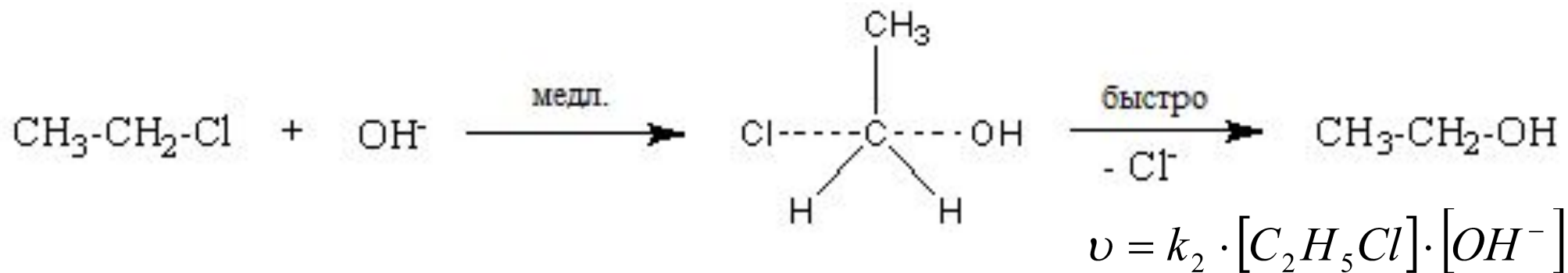
Например:



S_{N1} - для третичных галоген производных углеводородов:



S_{N2} - для первичных галоген производных углеводородов:

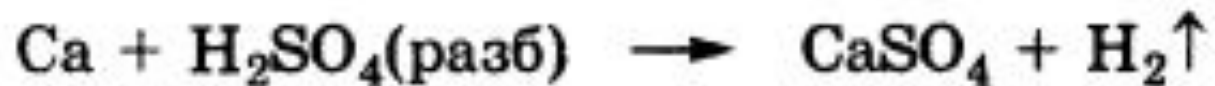




ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции бывают необратимые и обратимые.

|| *Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ.*

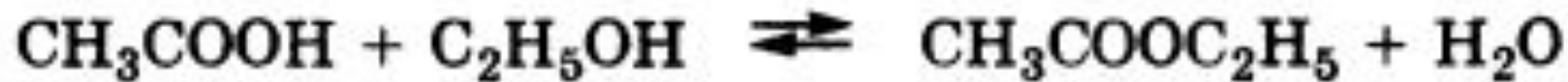




СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Обратимыми называются процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная.

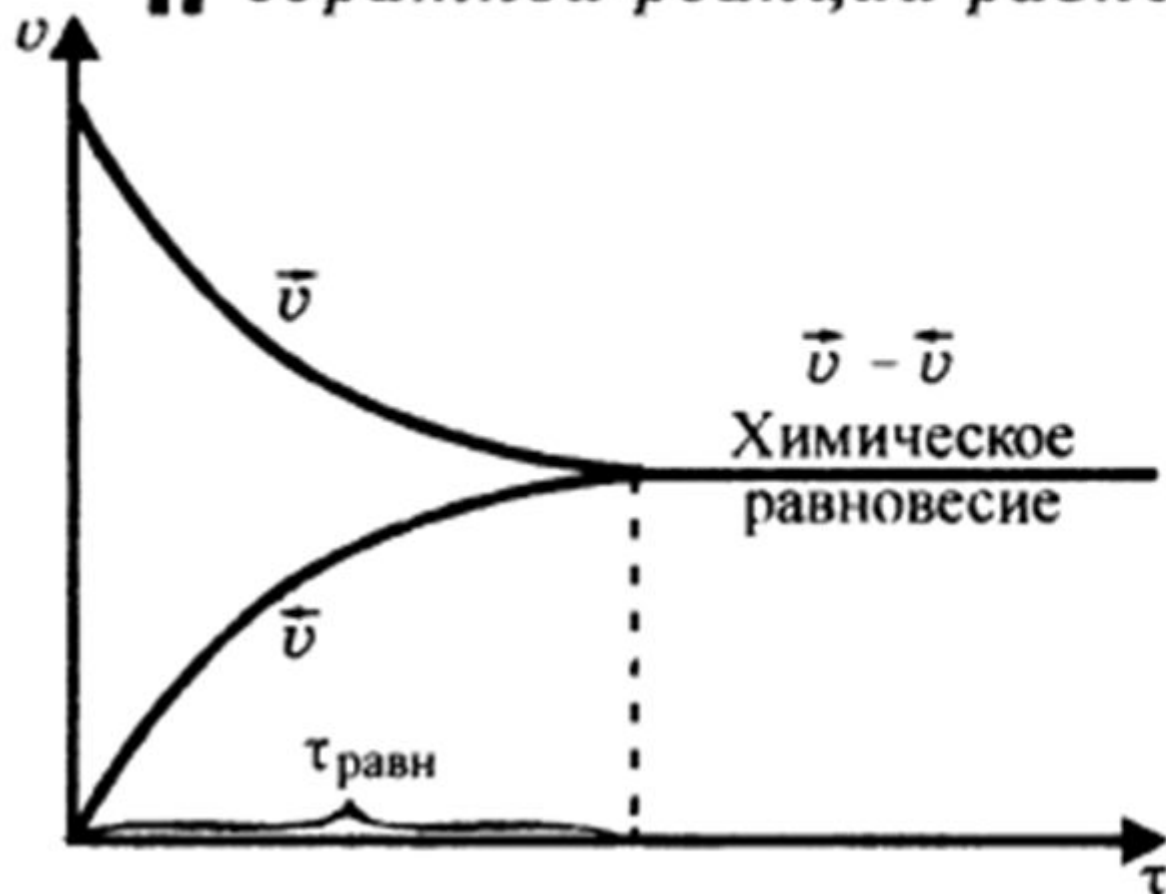
Примером обратимых процессов являются реакции образования и разложения иодоводорода или сложного эфира:





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.



Состояние химического равновесия в любой системе характеризуется постоянством параметров, описывающих эту систему.

Рис. 5. Изменение скорости прямой \bar{v} и обратной \bar{v} реакций в процессе установления химического равновесия



Равновесными концентрациями называются концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

Равновесные концентрации веществ, выраженные в моль/л, принято обозначать квадратными скобками, между которыми указывается формула вещества. Так, для приведенных выше процессов следует представлять исходные концентрации:

а) $c(\text{H}_2)$, $c(\text{I}_2)$, $c(\text{HI})$; б) $c(\text{CH}_3\text{COOH})$, $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$, $c(\text{H}_2\text{O})$;

а равновесные концентрации:

а) $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$, $[\text{HI}]$; б) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$, $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$, $[\text{H}_2\text{O}]$.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Состояние химического равновесия имеет следующие особенности:

1. Динамический характер химического равновесия – прямая и обратная реакции не прекращаются, а протекают с равными скоростями.

2. Постоянство состояния химического равновесия во времени – при неизменных внешних условиях состав равновесной системы не меняется (равновесные концентрации постоянны).

3. Подвижность равновесия – при изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия, т. е. установление новых равновесных концентраций всех реагирующих веществ.

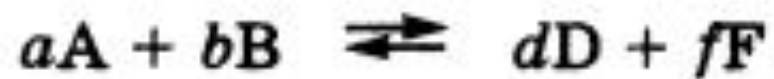
4. Возможность подхода к состоянию равновесия с двух сторон – как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

$$K_{\text{равн}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$$

Выведем, чему равна $K_{\text{равн}}$ процесса, протекающего в гомогенной системе:



В состоянии химического равновесия $\vec{v} = \overleftarrow{v}$

$$\vec{k}[A]^a[B]^b = \overleftarrow{k}[D]^d[F]^f$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[D]^d[F]^f}{[A]^a[B]^b}$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Константа химического равновесия обратимого процесса равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам при формулах соответствующих веществ в уравнении химической реакции.

Если $K_{\text{равн}} > 1$, то в системе выше содержание конечных продуктов, т. е. положение равновесия смещено вправо (\rightarrow).

Если $K_{\text{равн}} < 1$, то в системе выше содержание исходных веществ, т. е. положение равновесия смещено влево (\leftarrow).





СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Влияние изменения условий на химическое равновесие определяется *принципом Ле Шателье*.

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления или температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.

Влияние концентрации реагентов.

$$K_{\text{равн}} = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$



Влияние давления.

$$K_p = \frac{\bar{P}_C^c \cdot \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \cdot \bar{P}_B^b}$$

Влияние температуры. Повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции ($\Delta H_p > 0$), а понижение температуры – в сторону экзотермической реакции ($\Delta H_p < 0$). Изменение температуры прежде всего изменяет константы скоростей прямой и обратной реакции, причем в различной степени. Поэтому при изменении температуры изменяется константа равновесия и равновесный состав веществ в системе.

Катализатор не вызывает смещения химического равновесия, а только ускоряет его наступление.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Законы наступления, сохранения и смещения динамического равновесия справедливы не только для химических и физико-химических процессов, но и имеют аналоги в живой природе. Так, аналогично принципу Ле Шателье в природе существует *принцип адаптивных перестроек*.

|| Любая живая система при воздействии на нее перестраивается так, чтобы уменьшить это воздействие.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Спасибо за внимание!
Вопросы?

