Лекция 3

Основы химической кинетики

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:

$$\upsilon_2 = \upsilon_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на каждые 10 К; υ_1, υ_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°С сильно сказываются на его самочувствии.

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);

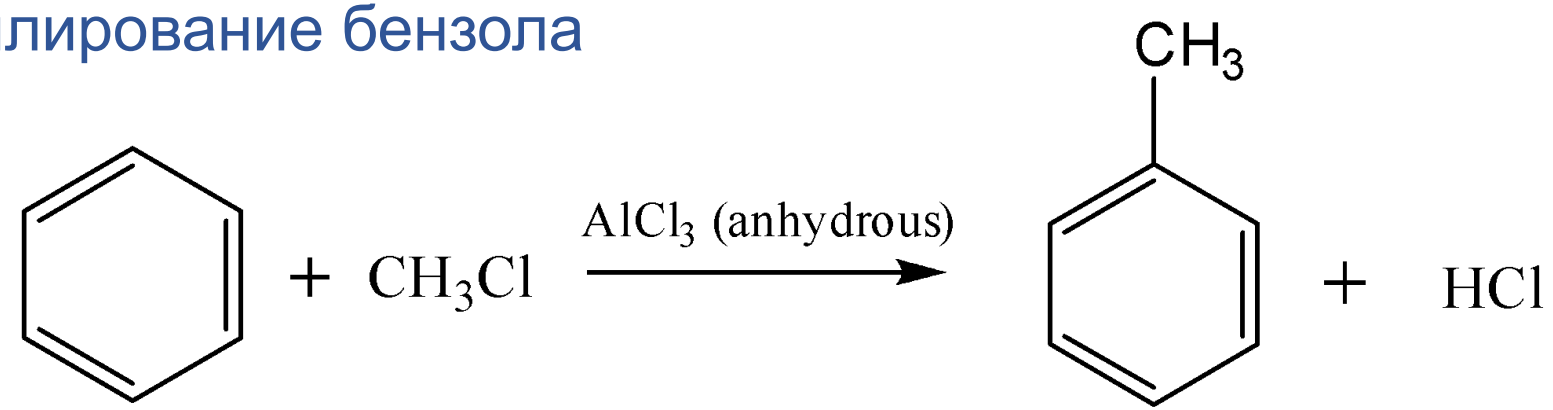
– при соударении частицы должны быть определенным образом сориентированы относительно друг друга.

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

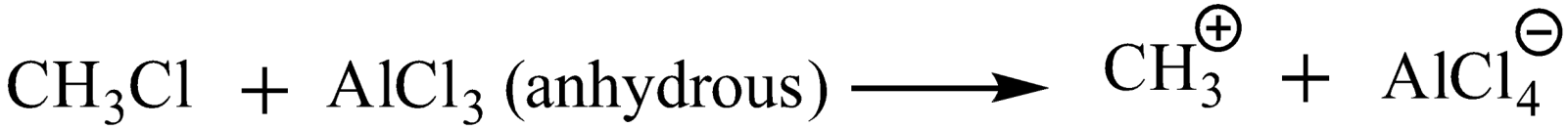
Структура активированного комплекса в большинстве случаев не изучена, но для некоторых реакций установлена:

Например: алкилирование бензола

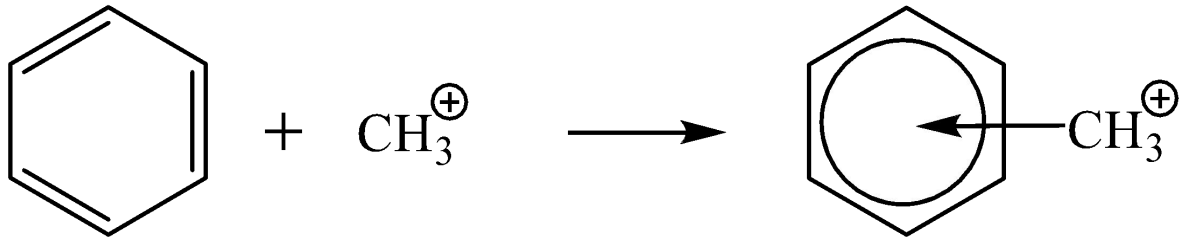


Механизм реакции:

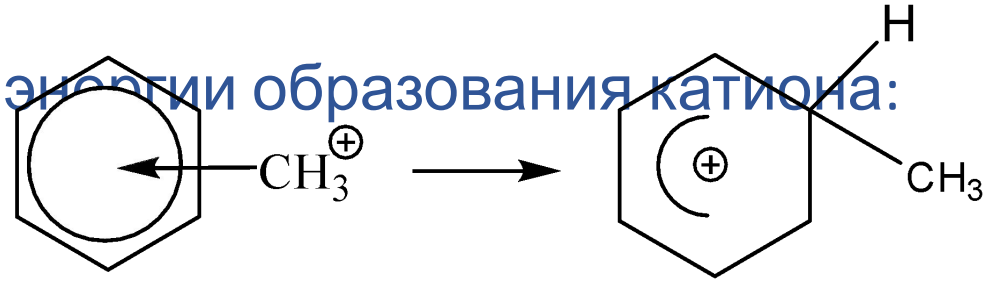
1. Образование электрофильной частицы:



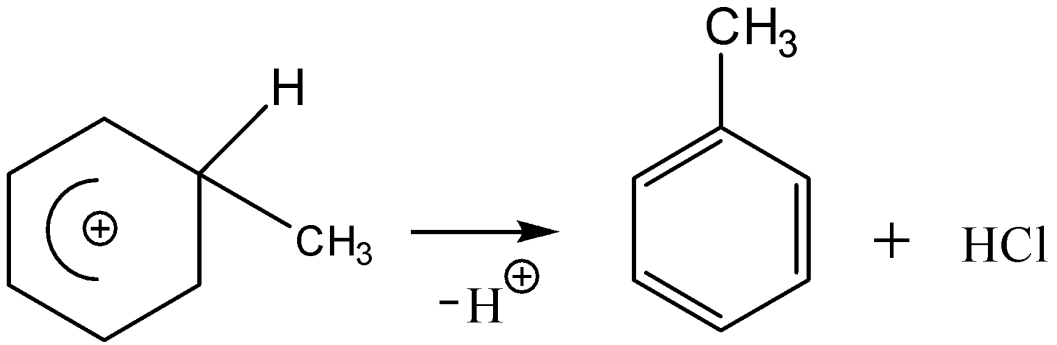
2. Образование неустойчивого π-комплекса (происходит ориентация субстрата и реагента):



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:



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.

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.*

$$A + B \xrightarrow{E_a} D$$

$$A + Кат \xrightarrow{E'_a} [АКат]$$

$$[АКат] + B \xrightarrow{E''_a} D + Кат$$

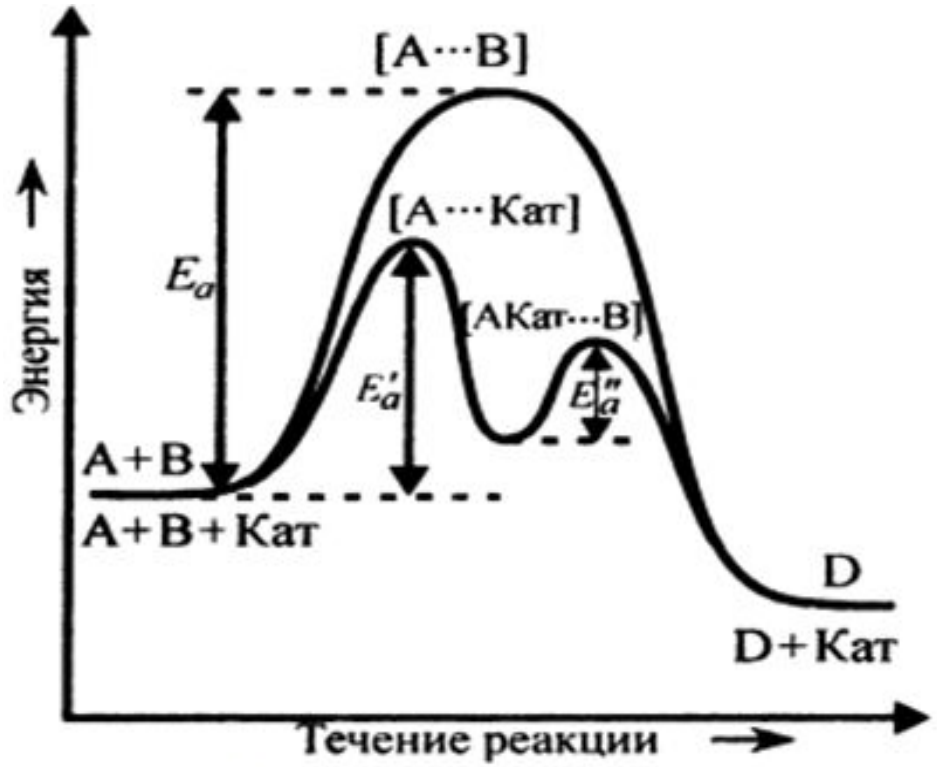


Рис. 6 Энергетический профиль реакции без катализатора и с катализатором

$$aA(т) + bB(г) \longrightarrow dD(г)$$

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

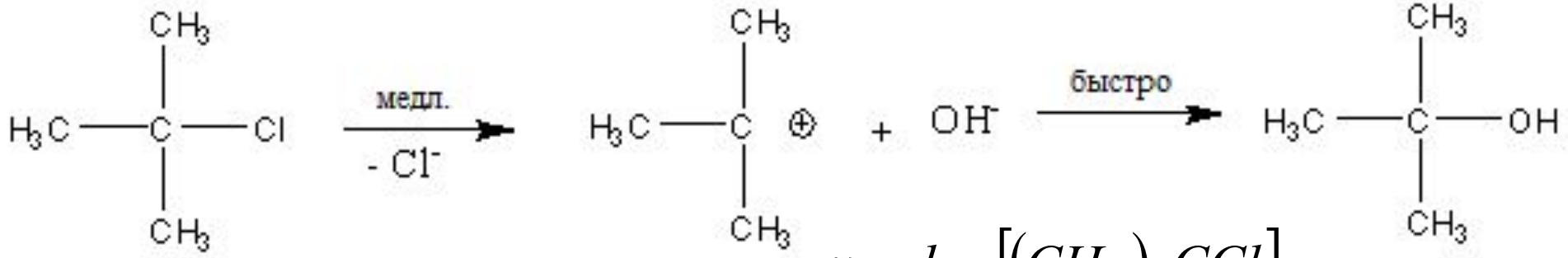
определяет число молекул, участвующих в элементарном акте взаимодействия.

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

Например:

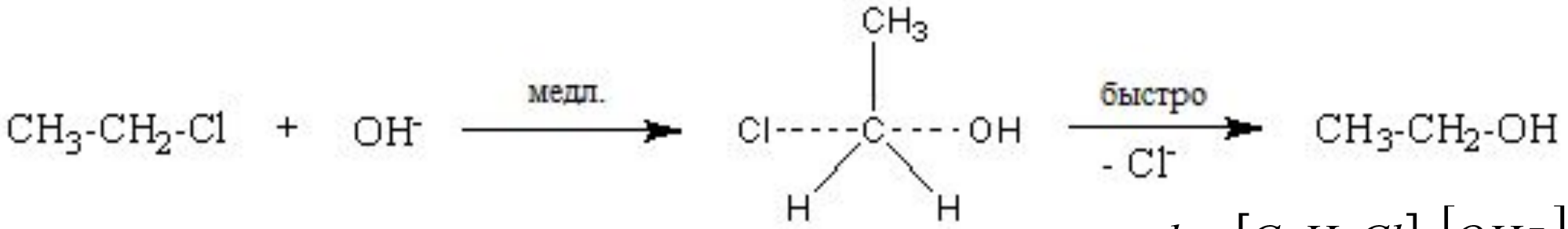
$$\underset{\text{субстрат}}{R-Cl} + \underset{\text{реагент}}{NaOH} \rightarrow \underset{\text{основн.продукт}}{R-OH} + \underset{\text{побочн.продукт}}{NaCl}$$

S_{N1} - для третичных галоген производных углеводородов:



$$\upsilon = k_1 \cdot [(CH_3)_3 CCl]$$

S_{N2} - для первичных галоген производных углеводородов:



$$\upsilon = k_2 \cdot [C_2H_5Cl] \cdot [OH^-]$$

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции бывают необратимые и обратимые.

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

$$Ca + H_2SO_4(разб) \longrightarrow CaSO_4 + H_2\uparrow$$

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

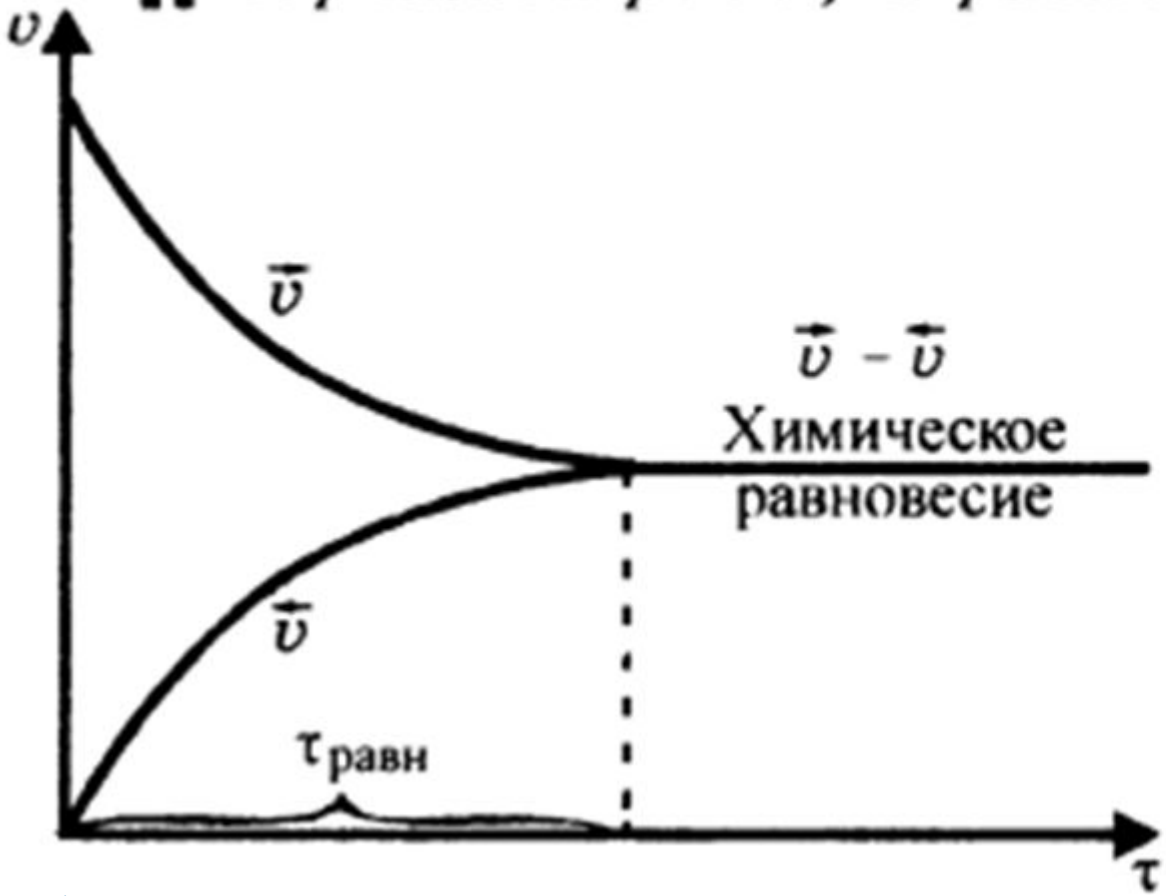
Обратимыми *называются процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная.*

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

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

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 $\vec{\upsilon}$ и обратной $\vec{\upsilon}$ 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) $c(H_2)$, $c(I_2)$, $c(HI)$; **б)** $c(CH_3COOH)$, $c(C_2H_5OH)$, $c(CH_3COOC_2H_5)$, $c(H_2O)$;

а равновесные концентрации:

а) $[H_2]$, $[I_2]$, $[HI]$; б) $[CH_3COOH]$, $[C_2H_5OH]$, $[CH_3COOC_2H_5]$, $[H_2O]$.

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.

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

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

$$aA + bB \rightleftharpoons dD + fF$$

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

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

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

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

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

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

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

Влияние давления.

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

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.

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.*

Спасибо за внимание!

Вопросы?