

Лекция 4

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

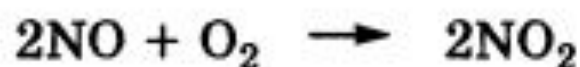
Раздел химии, изучающий механизмы химических реакций и скорости их протекания, называется **химической кинетикой**.

Химические реакции разделяются на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные реакции характеризуются отсутствием поверхности раздела между реагентами, поэтому их взаимодействие протекает по всему объему системы.

При гомогенных реакциях реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии. Например:

а) реакции между газообразными веществами

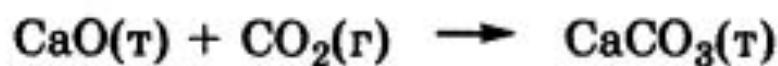


б) реакции в растворах



Гетерогенные реакции характеризуются наличием поверхности раздела между реагентами, где и протекает их взаимодействие.

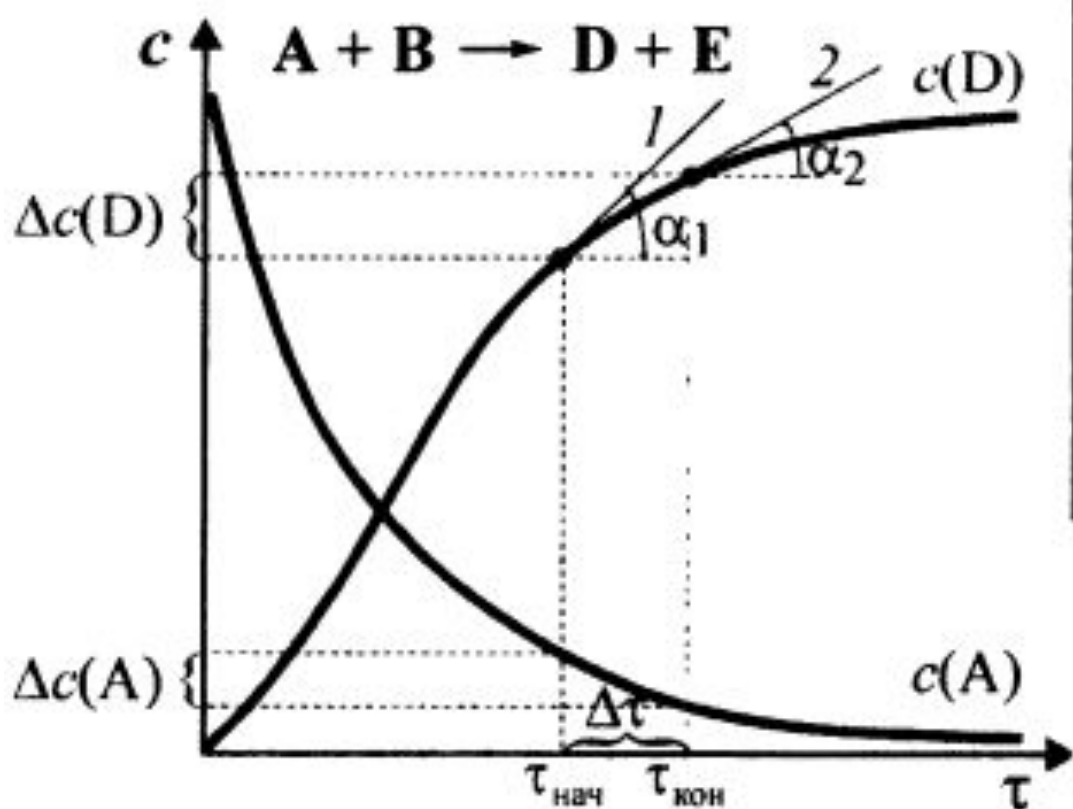
При гетерогенных реакциях реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях. Например:



Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени

$$v = \frac{|c_{\text{кон}} - c_{\text{нач}}|}{\tau_{\text{кон}} - \tau_{\text{нач}}} = \frac{|\Delta c|}{\Delta \tau}$$

Если измерять концентрации веществ в молях на литр, а время – в секундах, то единицей измерения скорости реакции будет моль/(л · с).



Средняя скорость химической реакции по данному компоненту является усредненной скоростью за данный промежуток времени

$$v_{\text{ср}} = \left| \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \right| = \left| \frac{\Delta c(X_i)}{\Delta \tau} \right|$$

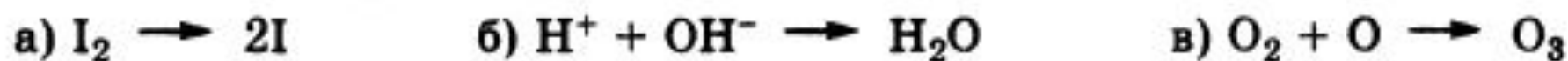
Рис. 1. Кинетические кривые по реагенту (А) и продукту (D) приведенной реакции

Истинная скорость химической реакции характеризует скорость в данный момент времени ($\Delta\tau \rightarrow 0$)

$$v_{\text{ист}} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left| \frac{\Delta c(X_i)}{\Delta \tau} \right| = \frac{dc(X_i)}{d\tau}$$

|| Простые, или элементарные, реакции – это реакции, протекающие в одну стадию.

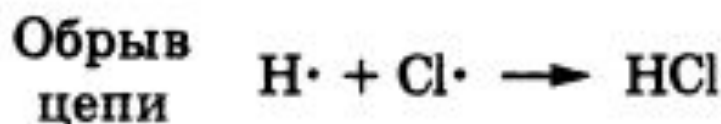
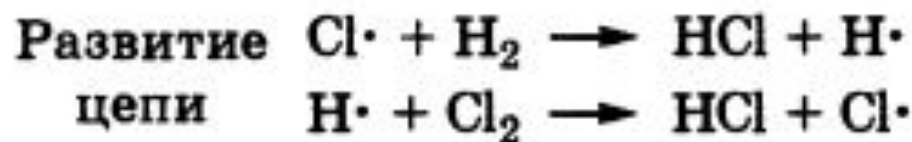
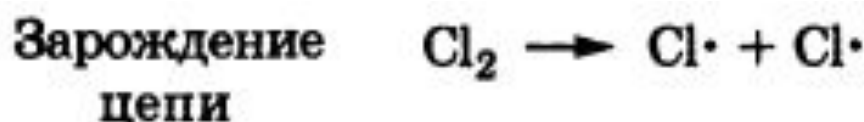
Для таких реакций химическое уравнение полностью отражает, какие частицы и в каких соотношениях непосредственно участвуют в элементарном акте реакции. Например:



Большинство химических и все биохимические реакции являются сложными.

|| Сложные реакции – это реакции, протекающие в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.

Например, реакция $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ является сложной. Обнаружено, что она протекает через множество стадий

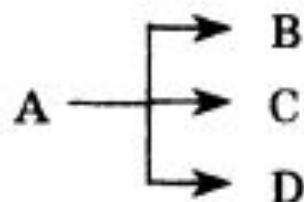


Для сложных реакций общее химическое уравнение отражает только количественную характеристику процесса в целом и не учитывает, какие частицы и в каких соотношениях участвуют в отдельных стадиях процесса. Стадии сложных реакций могут протекать:

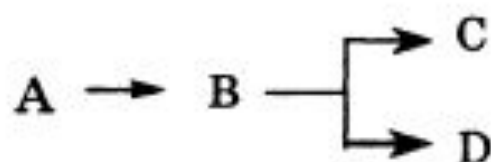
- последовательно друг за другом



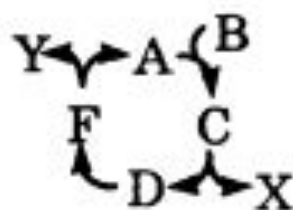
- параллельно



- последовательно-параллельно



- циклически



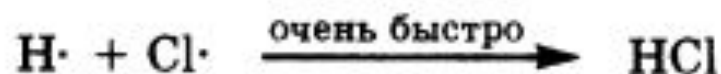
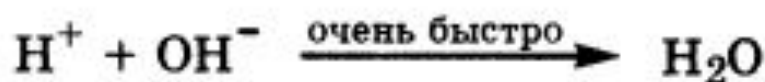
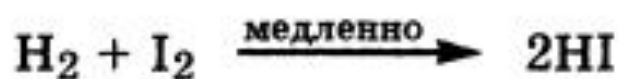
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Скорость гомогенной химической реакции зависит от:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации реагентов;
- температуры;
- катализатора.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Природа реагирующих веществ – это не только их состав (например, фтор и иод), но вид частиц, которые непосредственно участвуют в реакции: атомы, молекулы, ионы или радикалы. Реакции между молекулами протекают обычно медленно, а между ионами и радикалами – быстро. Например:



**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ.
КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ.
ПОНЯТИЕ О ПОРЯДКЕ РЕАКЦИИ ПО РЕАГЕНТУ**

Скорость простой гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, численно равные их стехиометрическим коэффициентам.



$$v = kc^a(A)c^b(B)$$

где a и b – стехиометрические коэффициенты реагентов; $c(A)$ и $c(B)$ – молярные концентрации реагентов; k – константа скорости реакции.

Значение константы скорости реакции численно равно скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1 моль/л.

По полученным экспериментальным данным составляют кинетическое уравнение для изучаемой реакции:

$$v = kc^{n_A}(A)c^{n_B}(B)$$

где n_A и n_B – порядок реакции по реагентам А и В соответственно.

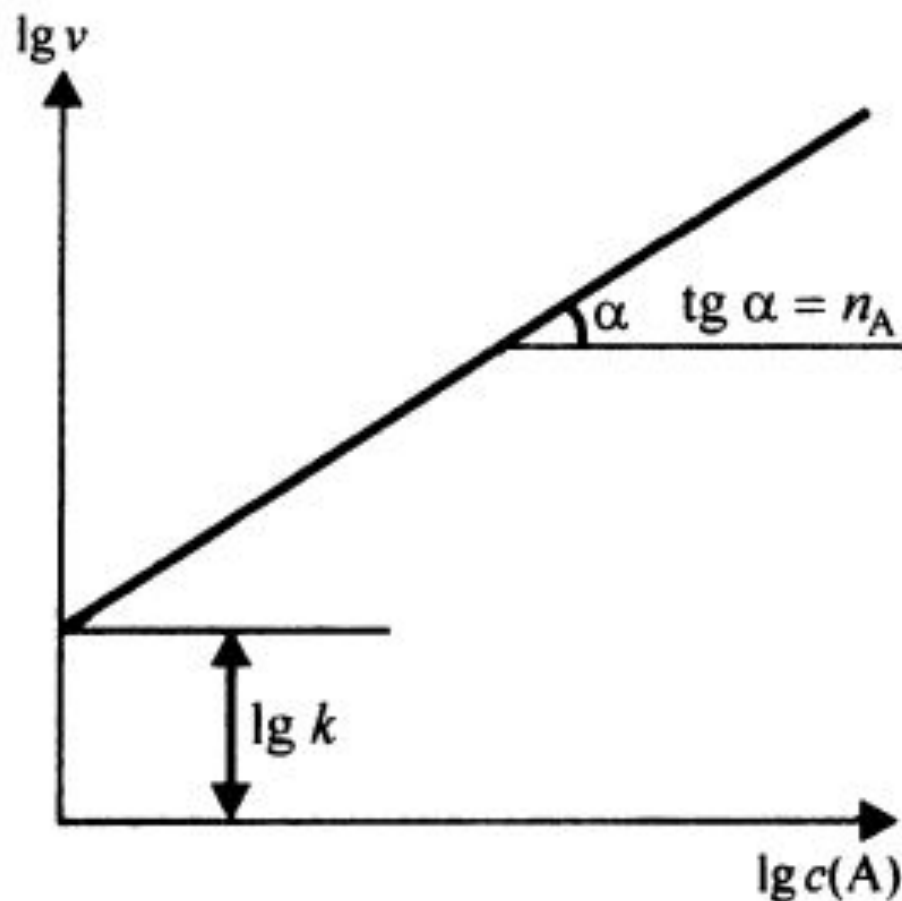
Порядок реакции по реагенту равен показателю степени, в которую надо возвести концентрацию данного реагента в кинетическом уравнении сложной реакции, чтобы вычисленная по этому уравнению скорость была равна скорости, найденной экспериментально.

Для экспериментального определения значений константы скорости реакции (k) и порядка реакции по реагенту А (n_A) необ-

Рис. 2. Определение порядка реакции n_A по компоненту А

ходимо исследовать зависимость скорости этой реакции от концентрации реагента А при условии, что концентрации других реагентов в реакционной смеси будут настолько большими, что практически не будут изменяться в ходе данного эксперимента. Тогда кинетическое уравнение изучаемой реакции будет иметь вид:

$$v = kc^{n_A}(A)$$



После логарифмирования этого выражения получим уравнение

$$\lg v = \lg k + n_A \lg c(A)$$

которое при графическом выражении имеет вид прямой линии, тангенс угла наклона которой к оси $\lg c(A)$ равен порядку реакции n_A (рис. 2). Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси $\lg v$, когда $\lg c(A) = 0$, дает значение $\lg k$. Следовательно, при подобной обработке экспериментальных данных можно определить значения важнейших кинетических параметров реакции — порядка реакции по реагенту и константы скорости данной реакции.

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.

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

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.

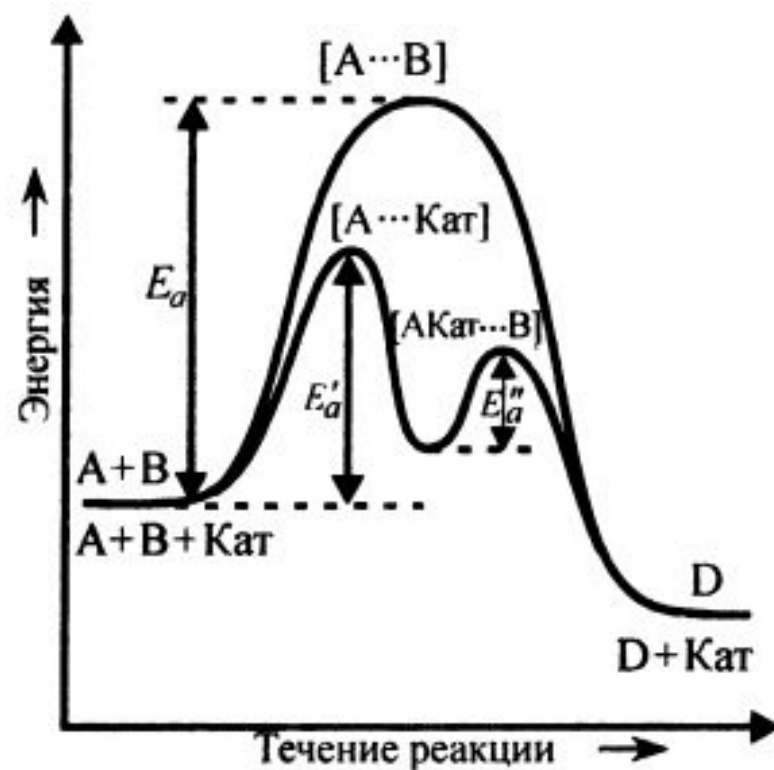
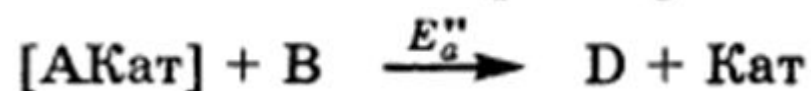
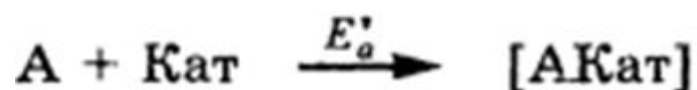
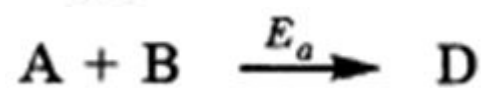
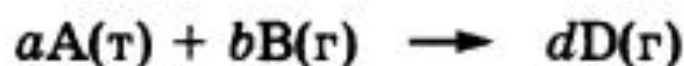


Рис. 4 Энергетический профиль реакции без катализатора и с катализатором



кинетическое уравнение имеет вид:

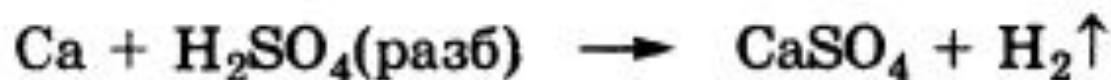
$$v = k \cdot c^{n_B}(B)$$

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

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции бывают необратимые и обратимые.

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

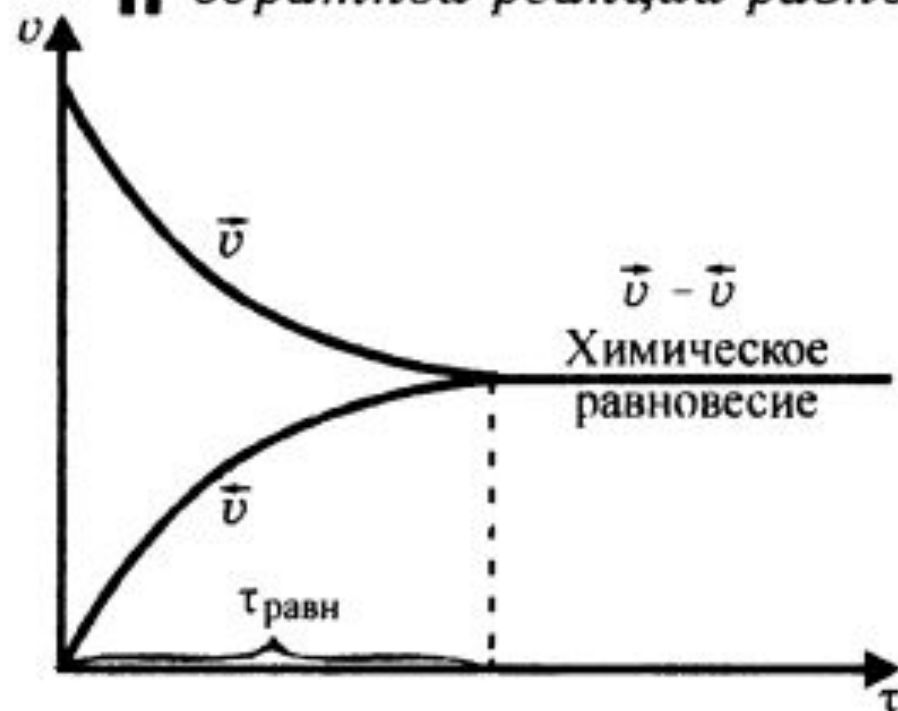


Обратимыми называются процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции — прямая и обратная.

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



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 (разд. 4.6). Поэтому в системе, где протекает обратимый

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

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:



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 $K_{\text{равн}} > 1$, 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.

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