

Скорость химической реакции

Для гомогенных реакций

Под скоростью химической реакции

понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объёме.

$$v = - \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right)$$

Δc - изменение концентрации, моль/л

Δt – изменение времени, с

Факторы, влияющие на скорость реакции

- 1) Концентрация реагирующих веществ.
- 2) Температура.
- 3) Природа реагирующих веществ.
- 4) Площадь соприкосновения реагирующих веществ.
- 5) Катализатор.

Концентрация реагирующих веществ

- **Закон действующих масс (ЗДМ) :**
скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.
- Для реакции: $mA + nB = A_m B_n$
ЗДМ: $v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$
- k – константа скорости реакции:
 $k = v$, при $c_A = c_B = 1$ моль/л или
при $c_A \cdot c_B = 1$ моль/л
- k – зависит от природы реагирующих веществ и от t

Скорость и концентрация



- Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем чаще сталкиваются частицы веществ, а значит скорость реакции увеличивается.

Температура

Правило Вант-Гоффа: при изменении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций изменяется в 2 – 4 раза.

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

γ – температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении t на 10°C

Физический смысл температурного коэффициента

- Если температурный коэффициент равен 3, это значит, что скорость реакции возрастает в 3 раза, при повышении температуры на 10°C .
- При увеличении температуры ещё на 10°C , скорость реакции возрастёт в $3^2=9$ раз.

Скорость и температура



- При повышении температуры, увеличивается скорость движения частиц, поэтому они чаще сталкиваются, а значит скорость реакции возрастает.

Природа реагирующих веществ



- Чем активнее вещество, тем скорость реакции с его участием больше.

Площадь соприкосновения реагирующих веществ



- Скорость гетерогенных реакций зависит от площади соприкосновения веществ.
- Гетерогенные реакции идут только на поверхности раздела реагирующих веществ.
- Скорость гетерогенной реакции выражается формулой:

$$V_{\text{гетерог.}} = \frac{\Delta V}{\Delta t \cdot S} \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^2 \cdot \text{С}} \right]$$

Скорость гетерогенных реакций



- Чем больше поверхность соприкосновения веществ, тем выше скорость реакции.



Катализатор

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химических реакций.

Сам катализатор в реакциях не расходуется и в конечные продукты не входит.

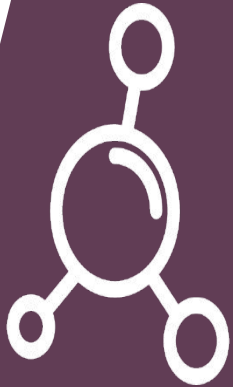
Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называют **каталитическими**.

Катализ

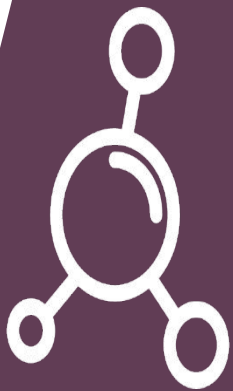
- *(от греч. catalysis – разрушение) – изменение скорости химической реакции при воздействии веществ (катализаторов или ингибиторов), которые участвуют в реакции, но не входят в состав продуктов.*

Катализаторы

- *это вещества, повышающие скорость химических реакций, но состав и количество которых в конце реакции остаётся неизменным.*



Катализаторы — это вещества, изменяющие скорость химической реакции или путь, по которому она протекает, но остающиеся неизменёнными качественно и количественно по окончании реакции.



Катализ — процесс изменения скорости химической реакции или пути, по которому она протекает.

Ингибиторы

Вещества, замедляющие скорость химических реакций, но состав и количество которых в конце реакции остаётся неизменным



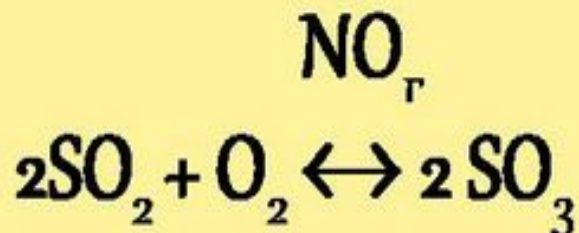
Промоторы

Вещества, которые сами по себе не обладают каталитической активностью, но, будучи добавленными к катализатору, значительно повышают его действие



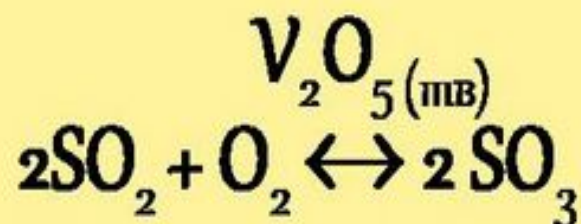
ГОМОГЕННЫЙ

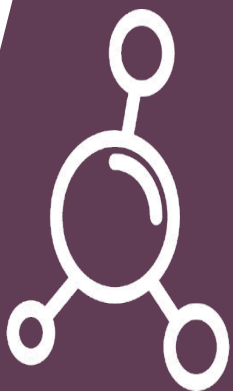
- Катализ, при котором катализатор и реагируемые вещества находятся в одной фазе.



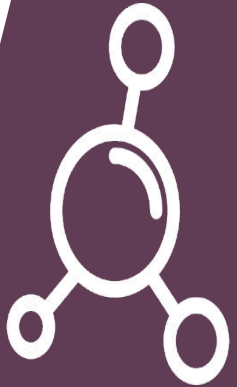
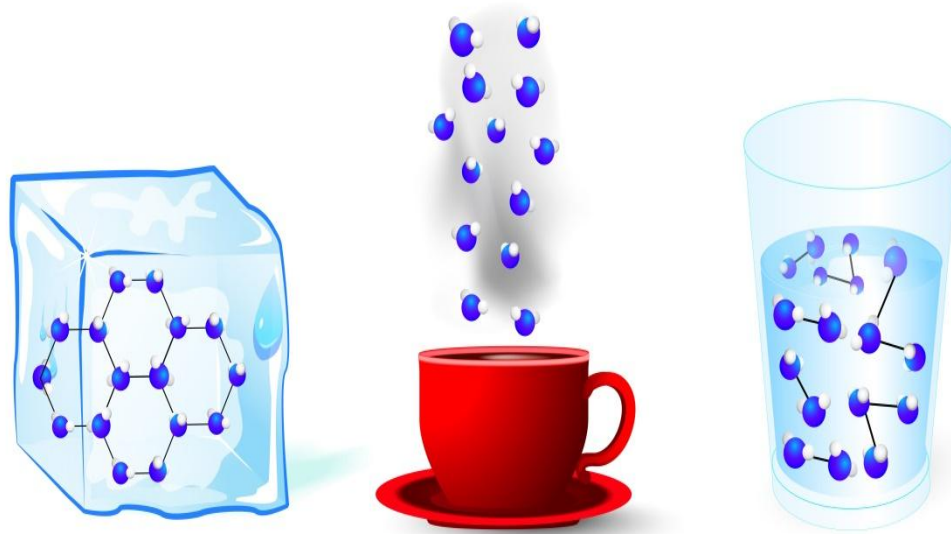
ГЕТЕРОГЕННЫЙ

- Катализ, при котором реагируемые вещества и катализатор находятся в разных фазах





Гомогенный катализ — когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одном и том же агрегатном состоянии (жидкая или газообразная фаза).



Гетерогенный катализ — когда реагирующие вещества находятся в одном состоянии, а катализатор — в другом.

Значение катализа



В хлебопечении большое значение имеет фермент амилаза, расщепляющий крахмал, и протеаза, расщепляющий белок. От активности амилазы зависит скорость брожения теста.

Термоэластопласты

Ароматические простые полиэфиры

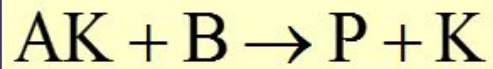
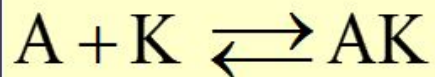
КИ

С помощью катализатора многие полезные ископаемые можно превратить в полезные синтетические материалы;



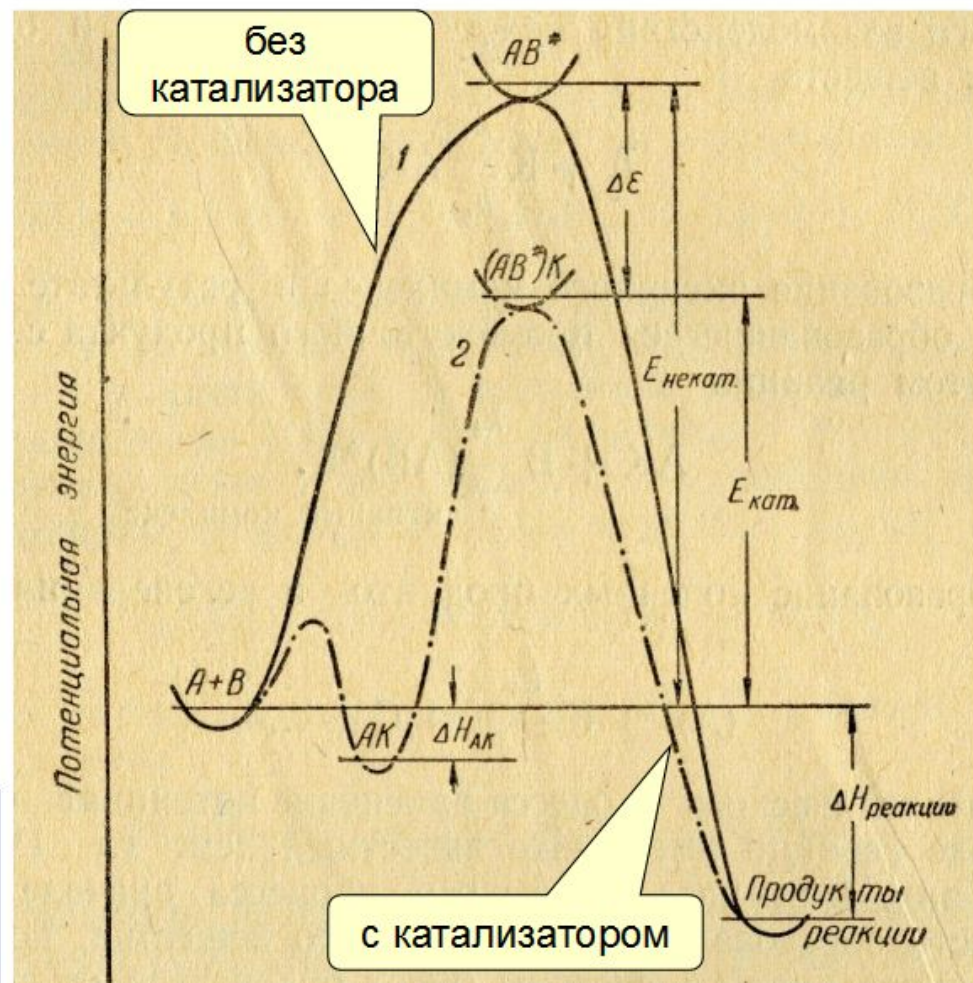
Производство твёрдых жиров, например маргарина, из жидких масел невозможно без катализатора;

Общая схема катализа



$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}}{RT}\right)$$

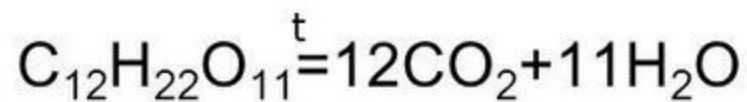
Выигрыш в скорости – 60 раз
на каждые 10 кДж/моль
при комнатной температуре



Скорость и катализатор



- Катализатор увеличивает скорость химической реакции.

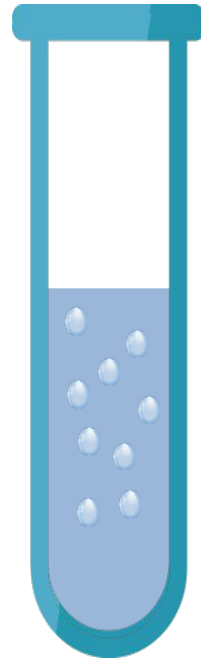


Механизм каталитических реакций

Для реакции: $A + B = AB$

Механизм:

- 1) Катализатор взаимодействует с исходным веществом: $A + K = AK$
- 2) Промежуточное соединение взаимодействует с другим исходным веществом: $AK + B = AB + K$
- 3) Суммарное уравнение: $A + B = AB$



Для того чтобы вещества начали
взаимодействовать,
их частицам нужно сообщить определённую
энергию, называемую энергией активации.

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется **энергией активации**

E_a – кдж / моль

- Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и пути протекания реакции и не зависит от температуры, если с ее изменением не произошло изменений механизма реакции. Опытным путем установлено, что реакция с $E_a < 50$ кДж/моль при 298 К идут с высокой скоростью, это характерно для реакций с участием радикалов или ионов. Если реакция имеет $E_a > 100$ кДж/моль, то ее скорость при 298 К неизмеримо мала

Источники активации реагирующих веществ:

- 1) термическая активация в результате подвода теплоты из окружающей среды⁴
- 2) действие различного рода излучений (свет, проникающая радиация);
- 3) действие быстрых частиц, возникающих при ядерном распаде или в электрическом разряде

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 – коэффициент Аррениуса (предэкспоненциальный коэффициент), учитывающий частоту столкновения частиц

- ориентированных определенным образом;
- e – основание натурального логарифма;
- E_a – энергия активации реакции, Дж/моль;
- R – универсальная газовая постоянная =
8,31 Дж/моль · К
- Из этого уравнения следует, что чем больше энергия активации, тем меньше будут константа и скорость химической реакции, т.к. в системе будет меньше число активных частиц

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

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

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

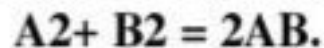


Рис. 4.2. Изменение энергии реагирующей системы:

$H_{исх}$ — энергия исходного состояния (исходные вещества); $H_{кон}$ — энергия конечного состояния (продукты реакции); E_a — энергия активации прямой реакции; E'_a — энергия активации обратной реакции;

$\begin{matrix} A \cdots A \\ \vdots \\ B \cdots B \end{matrix}$ — активированный комплекс; ΔH — тепловой эффект реакции

На примере реакции в общем виде:



Ось ординат характеризует потенциальную энергию системы, ось абсцисс — ход реакции: исходное состояние —* переходное состояние —* конечное состояние.

Чтобы реагирующие вещества A_2 и B_2 образовали продукт реакции AB , они должны преодолеть энергетический барьер C (рис. 4.2). На это затрачивается энергия активации E_a , на значение которой возрастает энергия системы. При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая *переходным состоянием* или *активированным комплексом* (в точке C), последующий распад которого приводит к образованию конечного продукта AB .

Механизм реакции можно изобразить схемой



Если при распаде активированного комплекса выделяется больше энергии, чем это необходимо для активации частиц, то реакция экзотермическая.

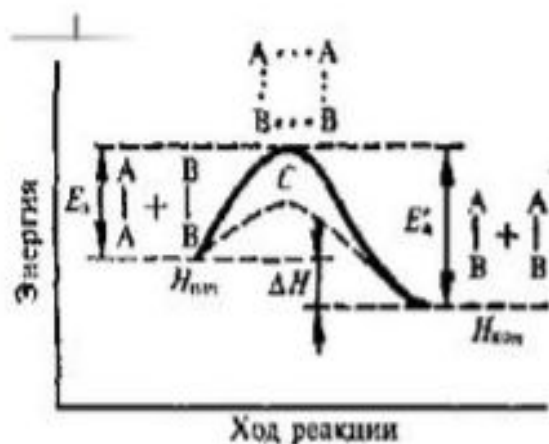


Рис. 4.2. Изменение энергии реагирующей системы:

$H_{исх}$ — энергия исходного состояния (исходные вещества); $H_{кон}$ — энергия конечного состояния (продукты реакции); E_1 — энергия активации прямой реакции; E_2' — энергия активации обратной реакции;

$\begin{matrix} A \cdots A \\ \vdots \\ B \cdots B \end{matrix}$ — активированный комплекс; ΔH — тепловой эффект реакции

Как видно из рис. 4.2, разность энергий конечного состояния системы и начального равна тепловому эффекту реакции.

Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации: если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолеет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно.

При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и ионные реакции протекают с очень большой скоростью (практически мгновенно).