



КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Асланукова М.М.

Химической кинетикой
называется учение о скорости
химических реакций и ее
зависимости от различных
факторов – природы и
концентрации реагирующих
веществ, давления,
температуры, катализаторов.

- Под *скоростью реакции* в химической кинетике понимают изменение количества вещества какого – либо участника реакции за некоторый интервал времени в единице объема (для гомогенных реакций) , т.е. изменение концентрации в единицу времени.

$v = \pm \Delta C / \Delta t$, где v – средняя скорость реакции, C - молярная концентрация, t – время.

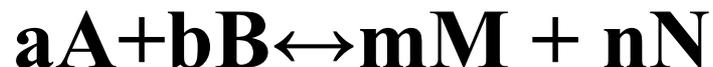
- Предел этой средней скорости при $\Delta t \rightarrow 0$ называется *истинной скоростью* химической реакции в определенный момент времени t : $v = \pm dC/dt$.

Скорость химической реакции

определяется основным законом химической кинетики – законом действующих масс (Гульберг и Вааге, 1864 -1867):

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам- молярным концентрациям реагирующих веществ, взятым в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам.

В общем случае для скорости прямой реакции, протекающей по уравнению



согласно закону действующих масс:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b,$$

а для скорости обратной реакции

$$v_2 = k_2 [M]^m [N]^n, \text{ где } k_1 \text{ и } k_2 - \text{ константы скорости прямой и обратной реакций.}$$

Физический смысл константы – это скорость реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равны по 1 моль/л.

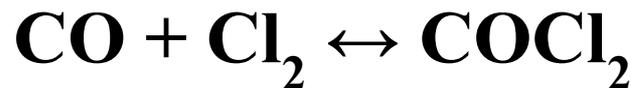
Молекулярностью реакции называют число молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарный акт химического превращения; *она может принимать только целочисленные значения.* Если в элементарном акте принимает участие одна молекула, превращающаяся в одну или несколько молекул других веществ, то такая реакция называется *мономолекулярной.*

Например, термический распад гидрокарбоната кальция:



- *мономолекулярная реакция*

- *Бимолекулярными* называются реакции, в которых в элементарном акте участвуют две молекулы:



Тримолекулярными называются реакции с одновременным участием трех молекул, что мало вероятно.

Порядок реакции – это число, равное сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ в уравнении скорости реакции.

Если уравнение $aA + bB \leftrightarrow mM + nN$

выражает действительный механизм реакции, а уравнения

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v_2 = K_2 [M]^m [N]^n$$

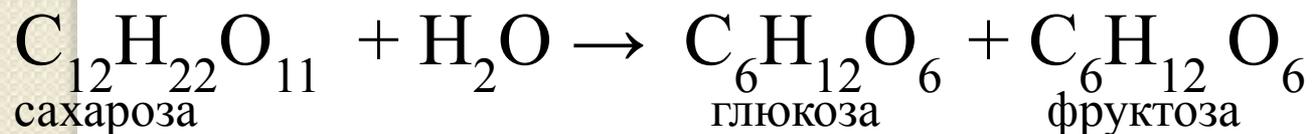
достаточно точно характеризуют зависимость скоростей прямой и обратной реакций от концентраций реагентов, то порядок прямой и обратной реакций можно представить соответственно $\eta_1 = a + b$ и $\eta_2 = m + n$.

В этом случае значения величин, определяющих порядок и молекулярность реакций, численно равны.

Для многостадийной реакции уравнение реакции описывает только суммарный итог всех превращений.

В этих реакциях порядок всегда ниже, чем кажущаяся молекулярность реакции, потому что количество одного из реагентов, являющегося средой, в ходе химического превращения остается практически постоянным.

Так для скорости гидролиза (инверсии) сахарозы в разбавленном растворе



$v_1 = k_1 [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] [\text{H}_2\text{O}]$, но $[\text{H}_2\text{O}] = \text{конст.}$, и уравнение для скорости первого порядка:

$$v_1 = k_1 [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}].$$

Реакции первого порядка

В реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации одного реагента.

Для них: $v = kC = - dC/dt$.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Заменив натуральные логарифмы на десятичные, уравнение принимает следующий вид:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C}$$

где: t – время реакции. C_0 – исходная концентрация, C – концентрация вещества, не прореагировавшего ко времени t (равновесная концентрация).

Время t нужное для того, чтобы прореагировала половина C_0 , называется периодом полупревращения (полураспада).

Подставляя в уравнение значение $t_{1/2} = t$ и $\frac{C_0}{2} =$

имеем

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

- **Зависимость скорости реакции от температуры**
- Приближенное правило Вант-Гоффа : *При повышении температуры на каждые 10° скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2 -4 раза.* Кратность повышения называется температурным коэффициентом реакции, обозначается γ и является постоянной для каждой реакции. Математическое выражение:

- $$v_2 = v_1 \gamma^{\Delta t / 10}$$

Пример: Взаимодействие водорода с кислородом происходит по уравнению



Зная, что $\gamma = 2$, можно вычислить, как изменится скорость реакции при увеличении температуры от 400 до 500 градусов:

$$v_2 = v_1 \gamma^{\Delta t / 10} ; v_2 / v_1 = \gamma^{\Delta t / 10} = 2^{10} = 1024$$

раза.

Т.о., если для завершения реакции при 500° требуется 2 часа, то для этого при 400° потребуется 85 суток.

Для большинства биохимических реакций γ варьирует 1,5 до 3,0. Поэтому, если в результате какого либо заболевания температура тела поднялась до $39,5^{\circ}\text{C}$, это означает увеличение скорости реакции происходящих в нем биохимических процессов в 1,13 – 1,39 раза, т.е. на 13 -39%.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры выражает уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}},$$

где $E_{\text{акт}}$ - энергия активации, k – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; T – абсолютная температура, R - универсальная газовая постоянная.

Известно, что не все сталкивающиеся молекулы реагируют между собой. Вступают в реакцию только те молекулы, которые обладают запасом энергии, необходимым для осуществления той или иной реакции, т.е. избыточной энергией по сравнению со средней величиной энергии всех молекул. Такие молекулы называются *активными*.

Энергия, которая должна быть сообщена неактивным молекулам для перехода в активные, называется энергией активации. Эту энергию можно рассматривать как своеобразный энергетический барьер реакции. У каждой реакции собственная энергия активации. Скорость реакции зависит от энергии активации – чем она больше, тем меньше скорость химической реакции.

Зная k при двух температурах, можно найти значение $E_{\text{акт}}$
из уравнения:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{\text{акт}}}{19,149} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Рост скорости реакции с повышением температуры объясняется тем, что с увеличением температуры увеличивается не только средняя кинетическая энергия молекул, но и одновременно, возрастает доля активных молекул.

Вещества, изменяющие скорость химической реакции и остающиеся после реакции в неизменном виде, называются катализаторами.

Механизм действия катализатора сводится к уменьшению величины энергии активации реакции.

Скорость химической реакции при этом увеличивается.

Изменение скорости реакции с участием катализаторов называется *катализом*, а сами реакции *каталитическими*. Реакции с увеличением скорости – *положительный катализ*, с уменьшением – *отрицательный*.

Вещества, замедляющие скорость реакции, называются *ингибиторами*. Вещества, усиливающие действие катализатора называются *промоторами*, а вещества, вызывающие снижение каталитической активности – *каталитическими ядами*.

Существует **гомогенный** и **гетерогенный** катализ. Гомогенный - катализатор и реагирующие вещества образуют однофазную систему. Пример: окисление оксида углерода до диоксида в присутствии паров воды.

Гетерогенный – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Чаще всего катализатор твердое вещество, а реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии. При гетерогенном катализе большое значение имеет структура и величина поверхности твердого катализатора.

Биологическими катализаторами являются
– *ферменты*.

Катализаторы играют огромную роль в
промышленных технологических процессах и
процессах, происходящих в живых и
растительных организмах.

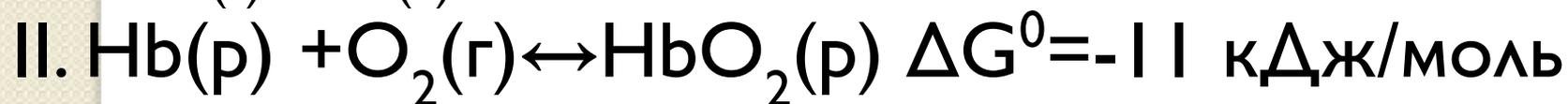
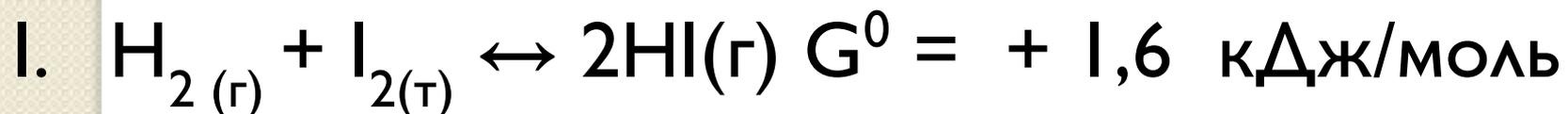
Ферментативный катализ существенно отличается от химического катализа. По активности ферменты в миллионы раз превосходят активность химических катализаторов. Ничтожные количества ферментов способны расщеплять огромные количества реагирующих веществ. В отличие от химических катализаторов, ферменты обладают значительно большей специфичностью: каждый из них действует на строго определенную реакцию в организме..

Предполагается, что в организме человека одновременно функционирует около 1000 различных ферментов. В клетках живых организмов часть ферментов находится в растворенном виде в цитоплазме, другая часть локализована в структурированных элементах клеток

Зависимость скорости ферментативных реакций от температуры проявляется практически так же, как и в случае обычных реакций.

Большинство ферментов проявляет активность при 10 – 60°C. При более высокой температуре начинает разрушаться белковая основа фермента; при более низкой температуре – протекание ферментативной реакции затрудняется в связи с увеличением вязкости клеточных и межклеточных жидкостей.

Химическое равновесие. Большинство химических реакций могут протекать одновременно в двух противоположных направлениях. Примеры таких реакций:



- Эти реакции протекают в с.у..
- Если в этих условиях, в начале I реакции, внести в систему бесцветный газ HI, то через некоторое время он полностью превратится в фиолетовые пары йода и водород, пойдет обратная реакция.

Обратимыми по направлению химическими реакциями называются такие реакции, которые при данных внешних условиях могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

Если в данных условиях ΔG близка к нулю, то реакция является обратимой по направлению.

То есть, если $|\Delta G| \leq 10$ кДж/моль, реакция обратима в данных условиях; если $\Delta G \geq 10$ кДж/моль, то реакция необратима по направлению. Реакции, необратимые в одних условиях могут стать обратимыми в других условиях. Реакция окисления глюкозы становится обратимой при освещении.

В обратимых реакциях с течением времени наступает состояние химического равновесия, характеризующееся равенством скоростей прямой и обратной реакции.

При достижении химического равновесия концентрации веществ остаются неизменными и называются *равновесными*.

Воспользуемся уравнением закона действия масс для реакции типа $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ и выразим скорости прямой и обратной реакции:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$v_1 = v_2 \quad k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

Выделим константы:

$$k_1 / k_2 = k_{\text{равн}} = [C]^c [D]^d : [A]^a [B]^b$$

Константа химического равновесия K_p – величина, численно равная отношению произведения концентраций продуктов реакции, к произведению концентраций исходных реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Константа равновесия химической реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от температуры.

Значение K_p позволяет судить об эффективности процесса, т.е. о выходе продуктов реакции.

Энергия Гиббса и константа
равновесия связаны между собой:
$$\Delta G = - RT \ln K_p = -2,303 R T \lg K_p$$

Так как скорость химической реакции зависит от различных факторов (концентрации, температуры, давления, если газы) то при изменении хотя бы одного из этих параметров реакции, равновесие нарушается.

Однако с течением времени снова устанавливается равновесие процесса, но уже при других условиях. Такой переход системы из одного состояния равновесия в другое называется *сдвигом* или *смещением* равновесия.

Направление смещения равновесия устанавливается **принципом Ле Шателье**: *При изменении в равновесной системе одного из параметров состояния (p , C , T) равновесие смещается в сторону процесса, ведущего к ослаблению произведенного воздействия.*

В качестве примера рассмотрим, как влияет изменение концентрации, температуры и давления на реакцию синтеза аммиака



Увеличение концентраций водорода и азота приведет к смещению равновесия вправо, так как будет идти процесс, уменьшающий концентрацию водорода и азота, а именно прямая реакция.

Таким образом, **увеличение** концентрации **ИСХОДНЫХ** продуктов и **уменьшение** концентрации **КОНЕЧНЫХ** смещает равновесие системы вправо в сторону прямой реакции.

Данная реакция является экзотермической в прямом направлении и эндотермической в обратном. Увеличение температуры системы вызовет сдвиг равновесия в сторону поглощения теплоты, т.е. в обратную сторону.

И, вообще, повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а понижение температуры – в сторону экзотермической реакции.

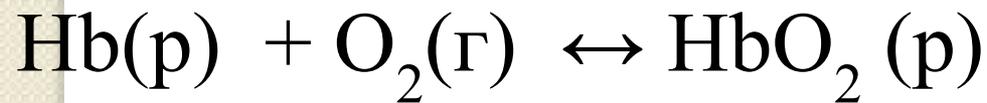
Изменение давления влияет только на равновесие процессов, идущих с участием газов.

В данной реакции в прямом направлении уменьшается давление системы из-за уменьшения числа газовых молей, образующихся в результате реакции, по сравнению с числом молей исходных веществ

Следовательно, для смещения равновесия вправо, необходимо увеличить давление. Итак, увеличение давления в системе смещает равновесие в сторону реакции с образованием меньшего числа газовых молей и наоборот.

Изменение давления не оказывает влияния на равновесие в процессах, где одинаковое число молей газов до и после реакции.

Пример: В основе дыхания животных и человека лежит равновесие между гемоглобином Hb и оксигемоглобином HbO₂:



Венозная кровь поступает в легкие, где оказывается при повышенном давлении кислорода.

По принципу Ле Шателье равновесие сдвигается в сторону связывания кислорода и образования HbO_2 – кровь насыщается кислородом.

В артериальной крови, поступающей в ткани, пониженное парциальное давление кислорода.

Рановесие смещается в сторону образования кислорода из HbO_2 . В результате кровь отдает кислород тканям.

Таким образом, регулирование многих биологических процессов основано на компенсирующем смещении того или иного равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье.

Умение пользоваться принципом Ле Шателье позволяет прогнозировать многие изменения в организме, вызываемые внешними воздействиями.