



ФГБОУ ВО

**«Красноярский государственный медицинский университет
имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого»**

Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Кафедра биологической химии с курсами медицинской, фармацевтической и
токсикологической химии**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Лектор: к.х.н., доцент Ендржиевская – Шурыгина
Виктория Юлиановна**

ЛЕКЦИЯ № 29 по дисциплине «Физическая химия» для студентов 2 курса, обучающихся по специальности 30.05.03 - «Медицинская кибернетика»

Химическая Кинетика



План

1. Основные понятия
2. Классификация процессов
3. Скорость химической реакции
4. Влияние концентрации реагента на скорость реакции
5. Влияние температуры на скорость реакции
6. Явление катализа

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

***Изучение этого раздела позволит
узнать величины, характеризующие
химическую реакцию: константу
скорости реакции, порядок по
реагенту, температурный
коэффициент, энергию
активации;***

- усвоить понятия: катализатор, ингибитор;

**- знать особенности протекания
различных типов реакций:
простых, сложных, гомогенных,
гетерогенных, последовательных,
параллельных, последовательно-
параллельных, циклических,
цепных, необратимых и
обратимых, ферментативных,
сопряженных, колебательных;**

**- описание протекания во
времени химических и
биохимических реакций с
помощью кинетических
уравнений;
ферментативных реакций -
с помощью уравнения
Михаэлиса - Ментен;**

- описание положения равновесия обратимых реакций посредством константы химического равновесия и ее связь с изменением энергии Гиббса для этих реакций;

- принцип Ле Шателье для химических равновесий и принцип адаптивных перестроек для живых организмов.

*Химическая кинетика
включает в себя два раздела:
формальную кинетику —
учение о математическом
описании реакций и
молекулярную кинетику —
учение о механизмах
протекания химических
реакций.*

Химическая кинетика - раздел химии, изучающий механизмы химических реакций и скорости их протекания

Химические и биохимические реакции - это химическая форма движения материи. Проявляется в превращении одних веществ в другие.

Термодинамика предсказывает только **возможность** этих **превращений** с позиции их энергетики. Но необходимо знать **механизм** и **скорость** химических реакций. В живых системах химические процессы совершаются с различной скоростью. Так, процесс передачи нервного импульса совершается в сотые доли секунды, процессы усвоения пищи требуют нескольких часов, а процессы старения могут длиться десятилетия.

- **Химическая кинетика** - раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций на уровне отдельных частиц
- **Термодинамика** - наука о макросистемах
- **Кинетика и термодинамика** дают целостное представление о закономерностях протекания реакций

Классификация процессов по фазовому составу

1) **гомогенные** - протекающие по всему объему реагирующих веществ

2) **гетерогенные** - протекающие на границе фаз

3) **топохимические** - с изменением структуры реагирующих твердых веществ

Пример: разложение карбонатов при t°



ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНОЛОГИЯ РАЗДЕЛА

Гомогенные реакции – отсутствуют
поверхности раздела между реагентами, их
взаимодействие протекает по всему объему
системы.

При гомогенных реакциях реагирующие вещества
находятся в одном агрегатном состоянии.

Например:

а) реакции между **газообразными** веществами



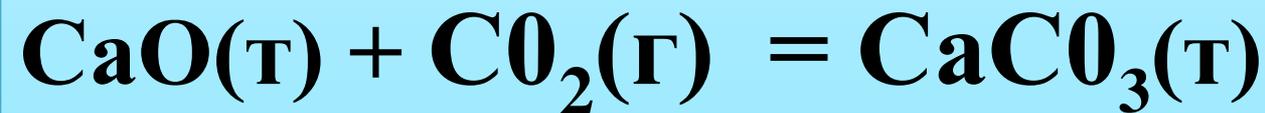
б) реакции **в растворах**



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

При гетерогенных реакциях
реагирующие вещества находятся в
разных агрегатных состояниях.

Например:



Классификация по механизму реакции

- **Механизм реакций** - совокупность элементарных стадий, слагающих процесс
- **Простой процесс** - протекает в одну стадию (реагент → продукт)
- **Сложный процесс** – многостадийный (реагент → промежуточные продукты → конечный продукт)

*Простые, или элементарные, реакции
- это реакции, протекающие в
одну стадию*

**Химическое уравнение таких реакций
полностью отражает, какие частицы и в
каких соотношениях непосредственно
участвуют в элементарном акте реакции**



Сложные реакции - это реакции, протекающие в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией

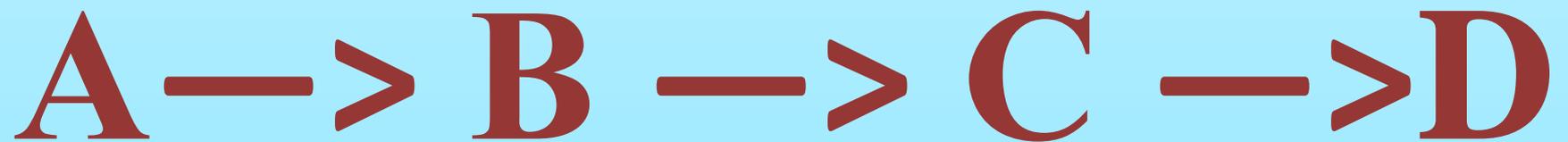
Например, реакция



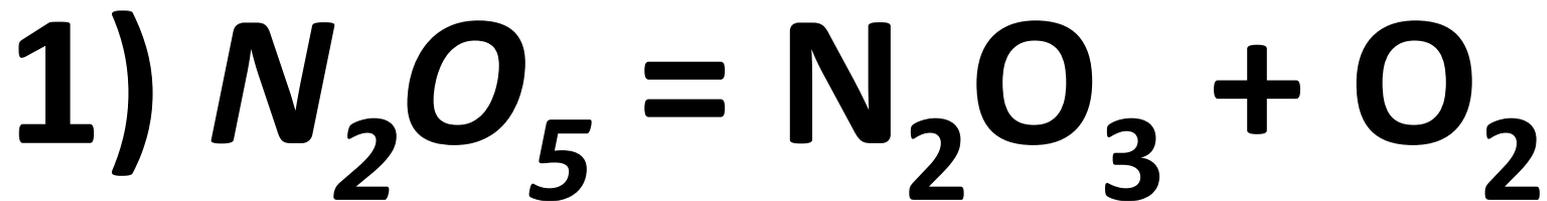
является сложной. Обнаружено, что она протекает через множество стадий

**Стадии сложных реакций
могут протекать:**

**1) последовательно
друг за другом**



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ



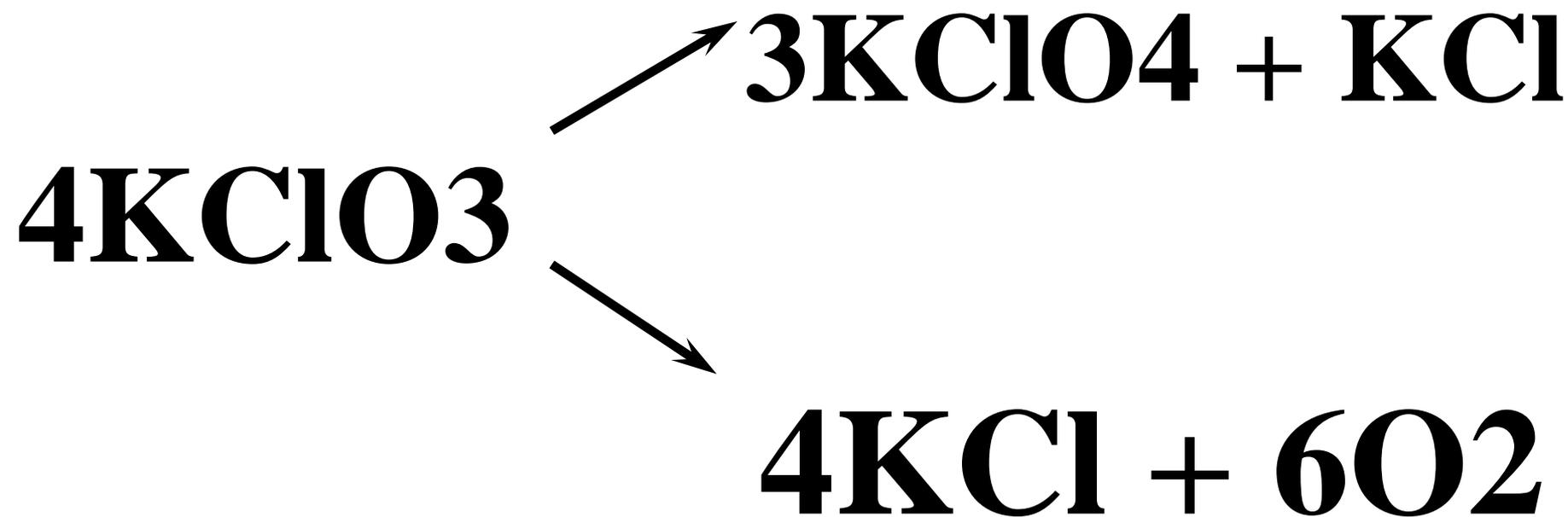
2) параллельно

$\text{---} \rightarrow B$

$A \text{---} \rightarrow C$

$\text{---} \rightarrow D$

Параллельные реакции

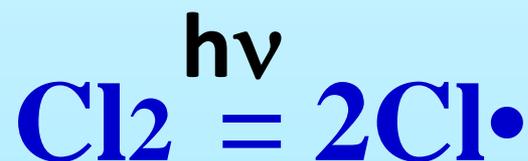


3) последовательно-
параллельно

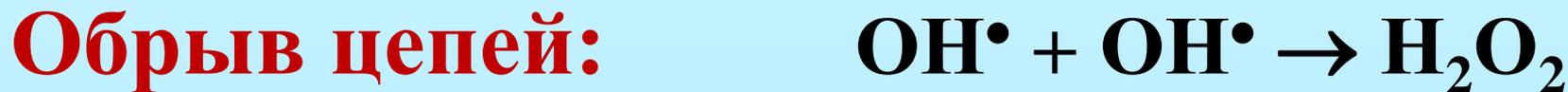
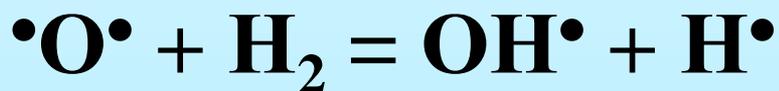
4) циклические

Цепные - неразветвленные реакции

- Это реакции, в которых возникают промежуточные активные частицы, вызывающие большое число (цепь) превращений исходной молекулы



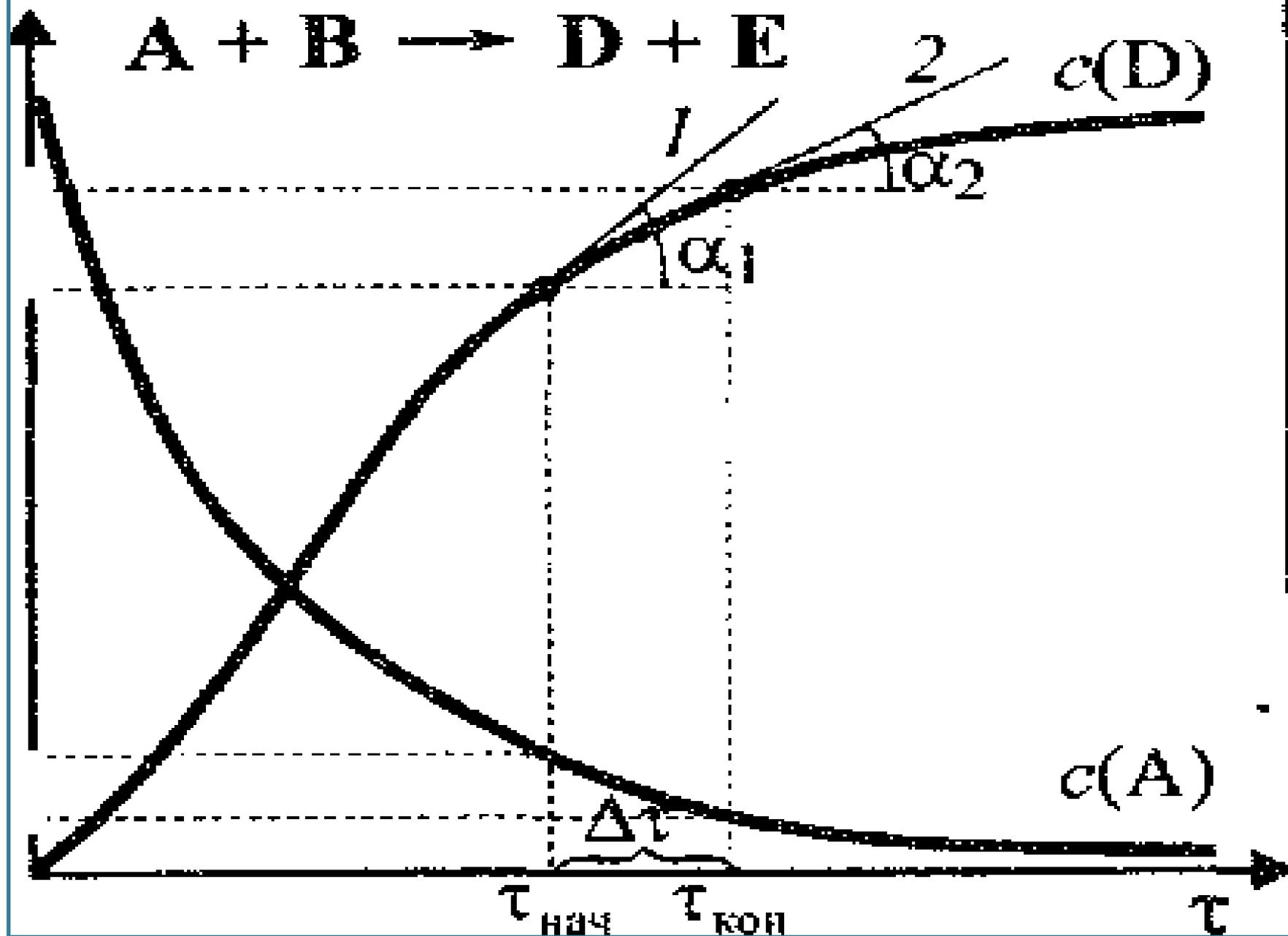
Цепные - разветвленные реакции



Обрыв цепи осуществляют ингибиторами $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$, добавляемый в бензин]

Скорость реакции

- **Скорость химической реакции, проводимой без добавления реагентов извне, максимальна в начале реакции (концентрации реагентов \max) и минимальна в конце реакции (концентрация реагентов- \min)**



Лимитирующая (скоростью определяющая) стадия

скорость сложной реакции в целом определяется **скоростью** наиболее **медленной** **стадии**, называемой **скоростью определяющей**, или **лимитирующей** **стадией**

Скорость химической реакции
определяется **изменением**
концентрации реагирующих
веществ в **единицу времени**

Истинная скорость химической
реакции характеризует скорость в
данный момент времени

$\Delta \tau \rightarrow 0$

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

Скорость химической реакции

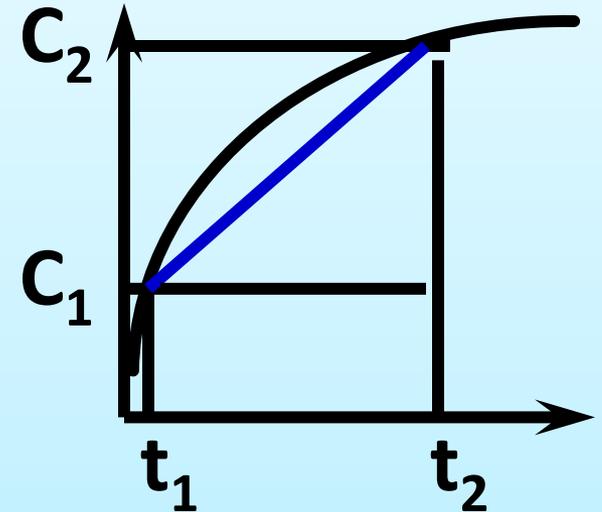
- это число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций:

$$V_{\text{гом}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} ; V_{\text{гетер}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

Скорость средняя и мгновенная

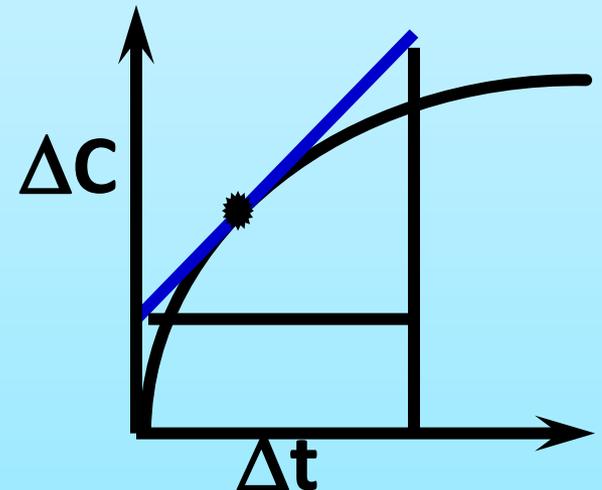
- Средняя скорость:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t}$$



- Мгновенная скорость:

$$\frac{dC}{dt}$$



ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- *природа реагирующих веществ;*
- *концентрация реагентов;*
- *температура;*
- *катализаторы*

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:
- $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ - медленно
- $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ очень быстро
- $\text{H}\cdot$ (радикал) + $\text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$ очень быстро

**Радикалы - частицы, имеющие
неспаренный электрон.**

Радикалами могут быть: атомы

**H^* , Cl^* ; группы атомов $*OH$,
 HO^*_2 , $*CH_3$; ионы H_2O^{+*} , $*O_2^-$.**

**Возникновение радикалов обычно
происходит под действием различных
источников энергии: нагревание, свет,
радиоактивное излучение.**

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ

Элементарный акт химической реакции осуществляется в момент столкновения реагирующих частиц. Увеличение концентрации реагентов соответствует увеличению числа частиц в объеме, что приводит к более частым их столкновениям, а следовательно, к увеличению скорости реакции.

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации

выражается **ОСНОВНЫМ**

ПОСТУЛАТОМ ХИМИЧЕСКОЙ

КИНЕТИКИ, НАЗЫВАЕМЫМ

ЗАКОНОМ

ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Закон действующих масс

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

Константа скорости реакции

- Выражение для скорости реакции является кинетическим уравнением только для простой реакции.
- Константа скорости реакции является *индивидуальной* характеристикой реакции. Значение константы скорости реакции *зависит* от *природы реагирующих веществ, температуры системы и наличия в ней катализатора*. Значение k для данных условий реакции *не зависит от концентрации* реагентов, и поэтому константа скорости остается неизменной в течение реакции и является ее фундаментальным кинетическим параметром

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

**Определить константу скорости
реакции можно только
экспериментальным путем, изучая
кинетику этой реакции и составляя
ее кинетическое уравнение по
полученным данным**

**Кинетическое уравнение
каждой реакции определяют
экспериментально, так
как его нельзя
предсказать по виду
химического уравнения
реакции**

**Поэтому вначале при постоянной
температуре экспериментально
устанавливают зависимость
скорости реакции от концентрации
каждого реагента в отдельности.**

**При этом концентрации всех
других реагентов должны
оставаться постоянными, что
обеспечивается обычно большим
их избытком в реакционной среде.**

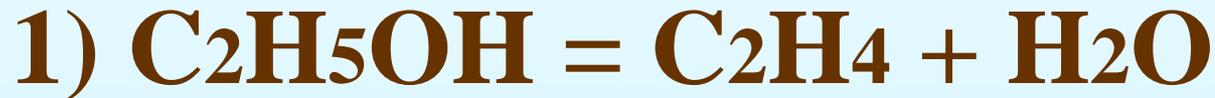
Для определения концентрации интересующего реагента в любой момент времени используют методы:
титрования , потенциометрии , кондуктометрии, хроматографии или другие, выбирая из них такой, чтобы значение измеряемой с помощью этого метода характеристики четко зависело от концентрации данного реагента.

По экспериментальным
данным составляют
кинетическое уравнение
для изучаемой реакции:

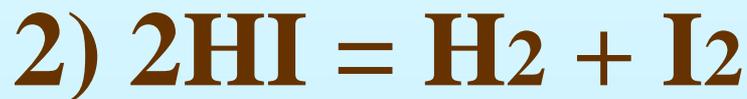
$$v = k c^{n(A)}(A) c^{n(B)}(B)$$

где $n(A)$ и $n(B)$ - порядок
реакции по реагентам А
и В соответственно.

Пример записи кинетического уравнения простой реакции



$$V = kC(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$



$$V = k C^2(\text{HI})$$



$$V = k C^2(\text{NO})C(\text{Cl}_2)$$

- **Общий кинетический порядок простой реакции равен ее молекулярности**

**Для экспериментального
определения значений
константы скорости реакции
(k) и порядка реакции по
реагенту А (n_A) необходимо
исследовать зависимость
скорости этой реакции от
концентрации реагента А.**

**Условие эксперимента:
концентрации других
реагентов в реакционной
смеси должны быть
настолько большими, что
практически не будут
изменяться в ходе данного опыта**

Кинетическое

уравнение изучаемой

реакции имеет вид:

$$v = k c^n(A) (A)$$

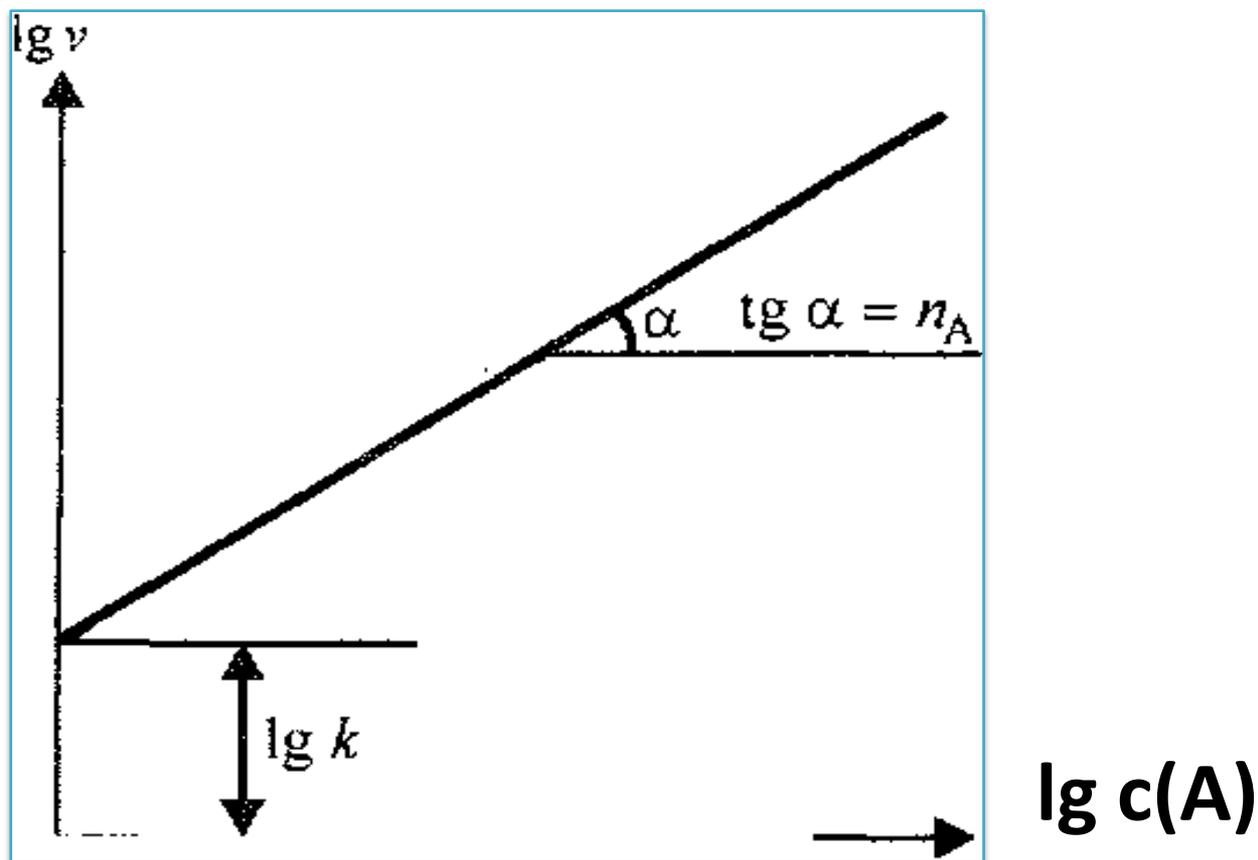
**Логарифмирование этого выражения
приводит к уравнению**

$$\lg \nu = \lg k + n_A \lg c(A),$$

**которое при графическом выражении
имеет вид прямой линии, тангенс угла
наклона которой к оси $\lg c(A)$ равен
порядку реакции n_A . Отрезок,
отсекаемый этой прямой на
оси $\lg \nu$, когда $\lg c(A) = 0$, дает
значение $\lg k$.**

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

**Определение порядка
реакции n_A по компоненту А**



Вывод: при подобной обработке экспериментальных данных можно определить значения важнейших кинетических параметров реакции - порядка реакции по реагенту и константы скорости данной реакции.

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

Порядок реакции по реагенту не зависит от стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, а определяется ее механизмом.

**Если значения порядка
реакции по каждому
реагенту совпадают со
стехиометрическими
коэффициентами в
химическом уравнении
реакции, то это обычно означает,
что изучаемая реакция — простая.**

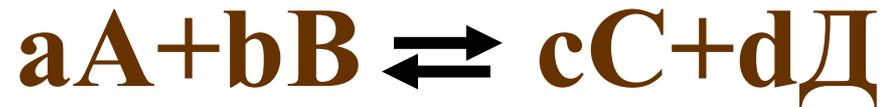
Вывод:

Несоответствие между порядком реакции по реагенту и его стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции свидетельствует о сложности и многостадийности данной реакции.

Представление о механизме такой реакции можно составить, если предположить, что ее скорость в основном определяется скоростью наиболее медленной, т. е. лимитирующей, стадии. В этом случае кинетическое уравнение, полученное по экспериментальным данным, прежде всего отражает протекание именно лимитирующей стадии, а не всего процесса.

Константа равновесия с позиции кинетики

- Для простой обратимой реакции:



В состоянии равновесия:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}};$$
$$k_{\text{пр}}[A]^a[B]^b = k_{\text{обр}}[C]^c[D]^d$$

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Скорость гетерогенных реакций

- зависит от удельной поверхности и концентраций реагентов в газовой фазе или в растворе

$$V = k S_{\text{уд}}(\text{реаг}) C(\text{реаг})$$

- **Пример:** $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{г})}$

$$V = k S_{\text{уд}}(\text{CaO}) C(\text{CO}_2)$$

$S_{\text{уд}}(\text{CaO})$ – уд. поверхность оксида

- Удельная поверхность по ходу реакции мало изменяется , поэтому ее объединяют с константой скорости реакции
- Пример: записать кинетическое уравнение гетерогенной реакции:

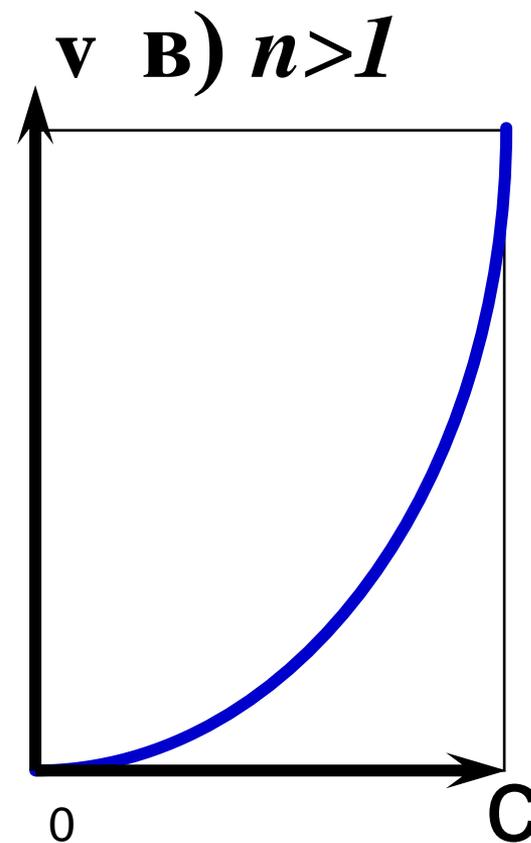
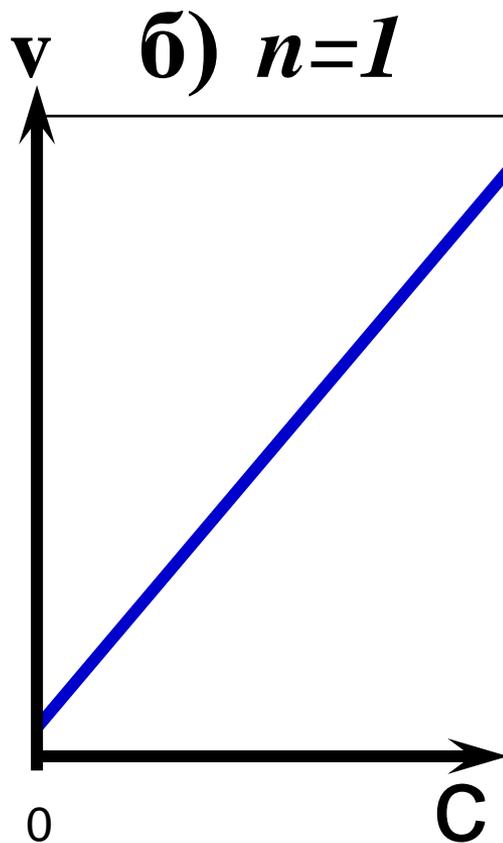
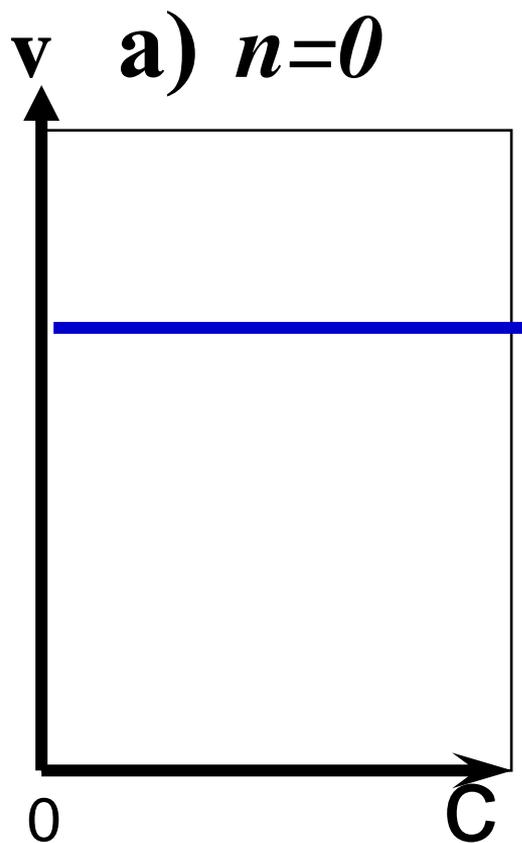


Почему на тепловых электростанциях уголь перед сжиганием измельчают?

Ответ: $V = kS_{\text{уд}}(C)C(\text{O}_2)$ или $V = k^i C(\text{O}_2)$

Графическое определение n

$$V = \frac{dc}{dt} = f(C)$$



Сложные реакции

- *Совокупность элементарных реакций представляет механизм суммарной реакции.*
- Сложные реакции состоят из двух и более элементарных реакций
- При рассмотрении механизма реакции используют понятие *молекулярности элементарной реакции.*

Молекулярностью
реакции называется
число молекул,
непосредственно
принимающих участие
в элементарной реакции

Молекулярность реакций

- По числу молекул одновременно участвующих в химическом превращении простые реакции делятся на:

- **Мономолекулярные**



- **Бимолекулярные**



- **Тримолекулярные**



Кинетика реакций в статических условиях

Изучение кинетики реакции в статических условиях позволяет

- а) установить временные зависимости концентраций веществ, участвующих в реакции;
- б) найти аналитические выражения константы скорости, периода полупревращения и т.д.

Реакции нулевого порядка

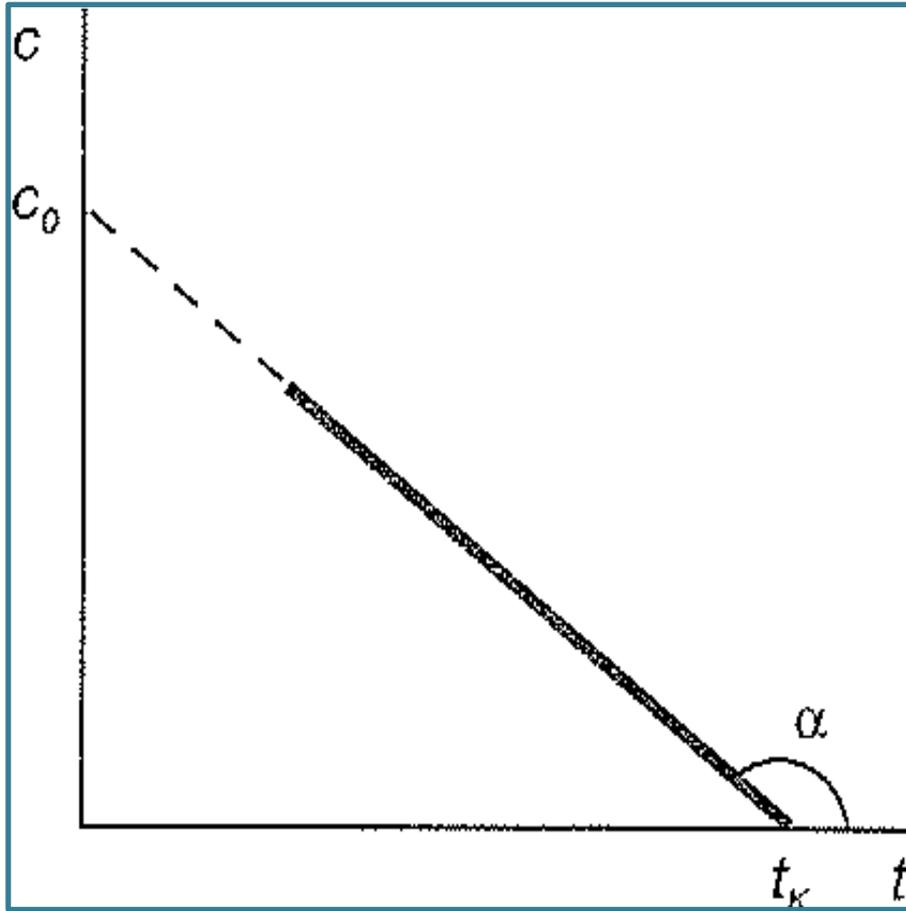
Реакции, скорость которых не меняется с изменением концентрации одного или нескольких реагентов, являются примерами реакции нулевого порядка. В них скорость не изменяется с изменением концентрации реагирующих веществ, поскольку она определяется не концентрацией, а некоторыми другими факторами, например интенсивностью света или количеством катализатора.

Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0.$$

Его интегрирование приводит к уравнению:

$$c = -k_0 t + \text{const.}$$



$$c = c_0 - k_0 t$$

Это уравнение
выражает линейную
зависимость
концентрации от
времени и позволяет
найти константу
скорости, как
тангенс угла
наклона этой
зависимости

$$k_0 = \operatorname{tga}$$

Из уравнения

$$c = c_0 - k_0 t$$

находим

$$k_0 = 1/t \cdot (c_0 - c)$$

$$[k_0] = \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Период полупревращения

Время

полупревращения

($t_{1/2}$) для реакций

называют периодом

полураспада

Период полупревращения, или время полупревращения ($t_{1/2}$) для реакций нулевого порядка

$$n = 0; \quad t_{1/2} = C_0/2k$$

Нулевой порядок встречается в гетерогенных и фотохимических реакциях.

Реакции первого порядка

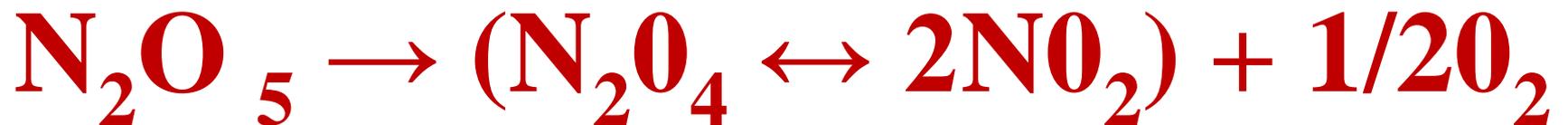
$$k_1 = 1/t \ln c_0 / c$$

$$[k_1] = \text{с}^{-1}$$

**Время полупревращения реакции
первого порядка не зависит от
начальной концентрации исходного
вещества и обратно
пропорционально константе
скорости реакции**

$$n = 1; t_{1/2} = 0,69/k$$

Примером реакции первого порядка является разложение пятиоксида азота. Пятиокись азота разлагается полностью, строго следуя реакции первого порядка. Конечными продуктами являются кислород и смесь четырехоксида и двуоксида азота:



**Для реакций второго порядка
время полупревращения и
константа скорости реакции
обратно пропорциональны
начальной концентрации
исходного вещества C_0 (при $C_1 = C_2$)**

$$n = 2; \quad t_{1/2} = 1/C_0 k$$

Пример.

Для реакции превращения цианата аммония в мочевины получены

$t_{1/2} = 9.45; 18.9; 37.8$ с при $c_0 = 0.20; 0.10; 0.05$ кмоль/м³. Требуется определить порядок реакции.

Решение. Вполне очевидна обратнопропорциональная зависимость между периодом полупревращения и начальной концентрацией: $t_{1/2} \sim 1/c_0$
Следовательно, это реакция второго порядка.

Зависимость скорости реакции от температуры

Правило Вант-Гоффа

При увеличении температуры на 10 градусов скорость простой реакции возрастает в 2 ÷ 4 раза: $T > T_0$, γ - температурный коэффициент

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{T - T_0}{10}}$$

**Сильное влияние
температуры на
скорость химической
реакции объясняет
теория активных
столкновений.**

Основные постулаты *теории*

активных столкновений:

- 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.

Теория активных столкновений

Если бы все столкновения молекул реагирующих веществ вызывали реакции, то реакций либо совершенно не могло бы быть, либо они протекали бы с огромной (взрывной) скоростью.

Так, например, в реакции



при $T = 700\text{K}$ общее число столкновений в секунду в одном кубическом сантиметре равно примерно 2×10^{28} .

**Каждое столкновение
рассматривается как единичный акт
взаимодействия или превращения
частиц (молекул, радикалов, ионов,
атомов), в результате которого
образуются:**

**Новые частицы
продуктов
реакции**

ИЛИ

**Промежуточные
соединения**

Не всякое столкновение приводит к взаимодействию!

Столкновение может быть неэффективным (т.е. не приводит к химическому изменению) по двум причинам:

1. Столкновение недостаточно энергично, чтобы обеспечить активацию молекул;

2. Сталкивающиеся молекулы ориентированы так, что они не могут реагировать друг с другом;

Принцип столкновения



Чтобы произошло эффективное столкновение, частицы должны сблизиться на расстояние.

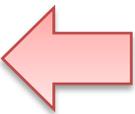
При сближении электроны и атомы одной молекулы попадут в среду действия электростатических сил притяжения другой или других молекул.

Эффективно могут столкнуться только те молекулы и атомы, которые имеют достаточно энергии, чтобы преодолеть отталкивание.

ТОГДА



НО! Притяжению предшествует отталкивание (т.к. все атомы окружены «атмосферой» из отрицательных зарядов).



Энергией, вызывающей реакцию, является не полная кинетическая энергия двух сталкивающихся молекул, а та часть кинетической энергии, с которой молекулы «вдавливаются» друг в друга.

Уравнение ТАС

$$k = p \cdot T^{1/2} \cdot z' e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

p - стерический фактор,
учитывающий ориентацию
частиц;

z - некоторая константа;

k-константа скорости;

Теория активных столкновений установила связь между скоростью химической реакции, размером молекул, энергией их

поступательного движения, частотой

столкновений, но не объясняет, *почему энергия*

молекулы, необходимая для вступления в

реакцию (энергия активации), обычно намного

меньше энергии химической связи, которую

нужно разорвать, для того чтобы реакция

произошла.

Теория активации Аррениуса

Химическая **реакция** может происходить только при столкновении **активных частиц**, т.е. тех, которые обладают характерной для данной реакции **энергией**, необходимой для преодоления **сил отталкивания** между электронными оболочками частиц

Согласно молекулярно-кинетической теории газов, для каждой системы существует порог энергии E_a , начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции

Энергия активации химической реакции

Энергией активации называется минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих веществ, который необходим для того, чтобы пошла химическая реакция (**E_a , Дж/моль**)

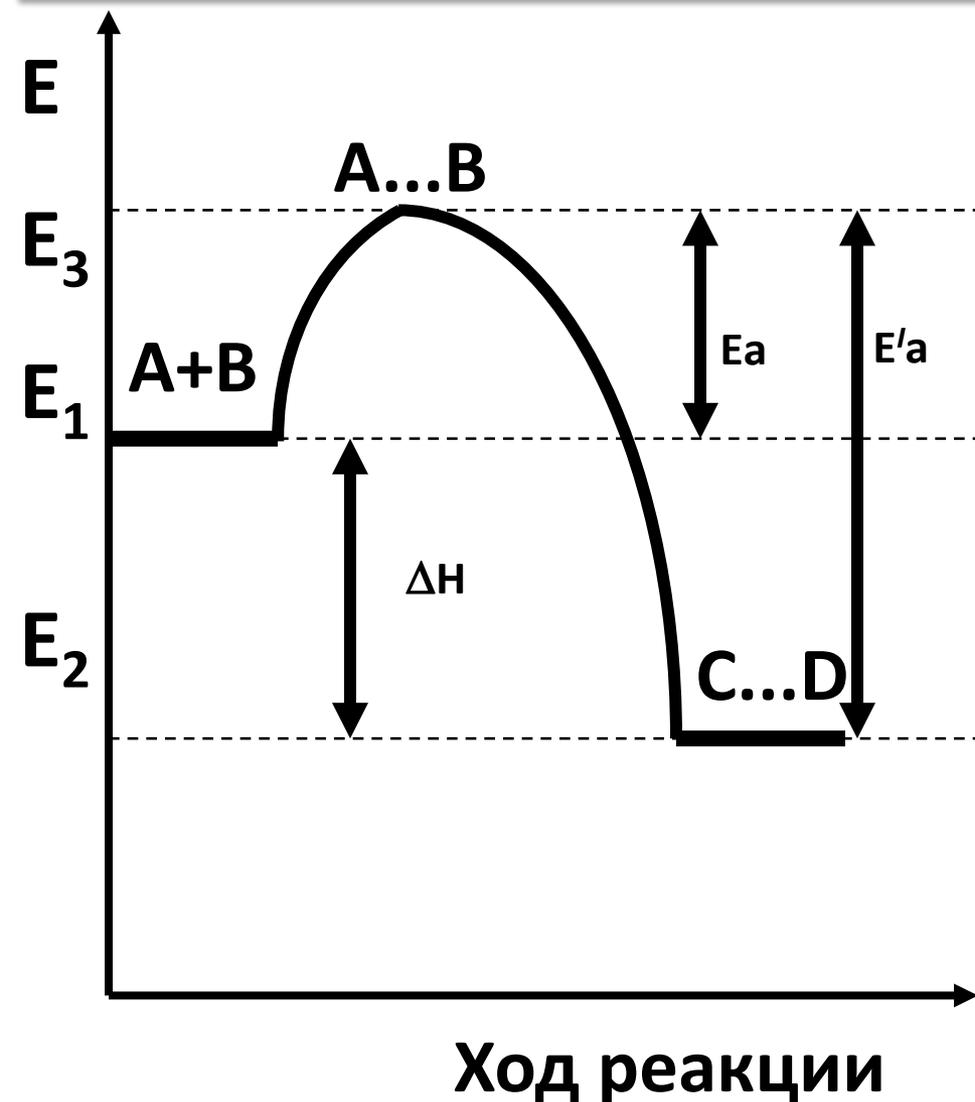
Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- где k - константа скорости реакции при температуре T ; A - предэкспоненциальный коэффициент (коэффициент Аррениуса), учитывающий частоту столкновения частиц, ориентированных определенным образом; E_a - энергия активации реакции, Дж/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль • К) - универсальная газовая постоянная

Из уравнения следует: чем больше энергия активации, тем меньше константа и скорость химической реакции, так как в системе будет меньше число активных частиц. Если доля активных молекул превышает 10^{-7} , то реакция идет практически мгновенно, а если эта доля меньше 10^{-18} - реакция при данных условиях практически не идет.

Энергетический профиль экзотермической реакции



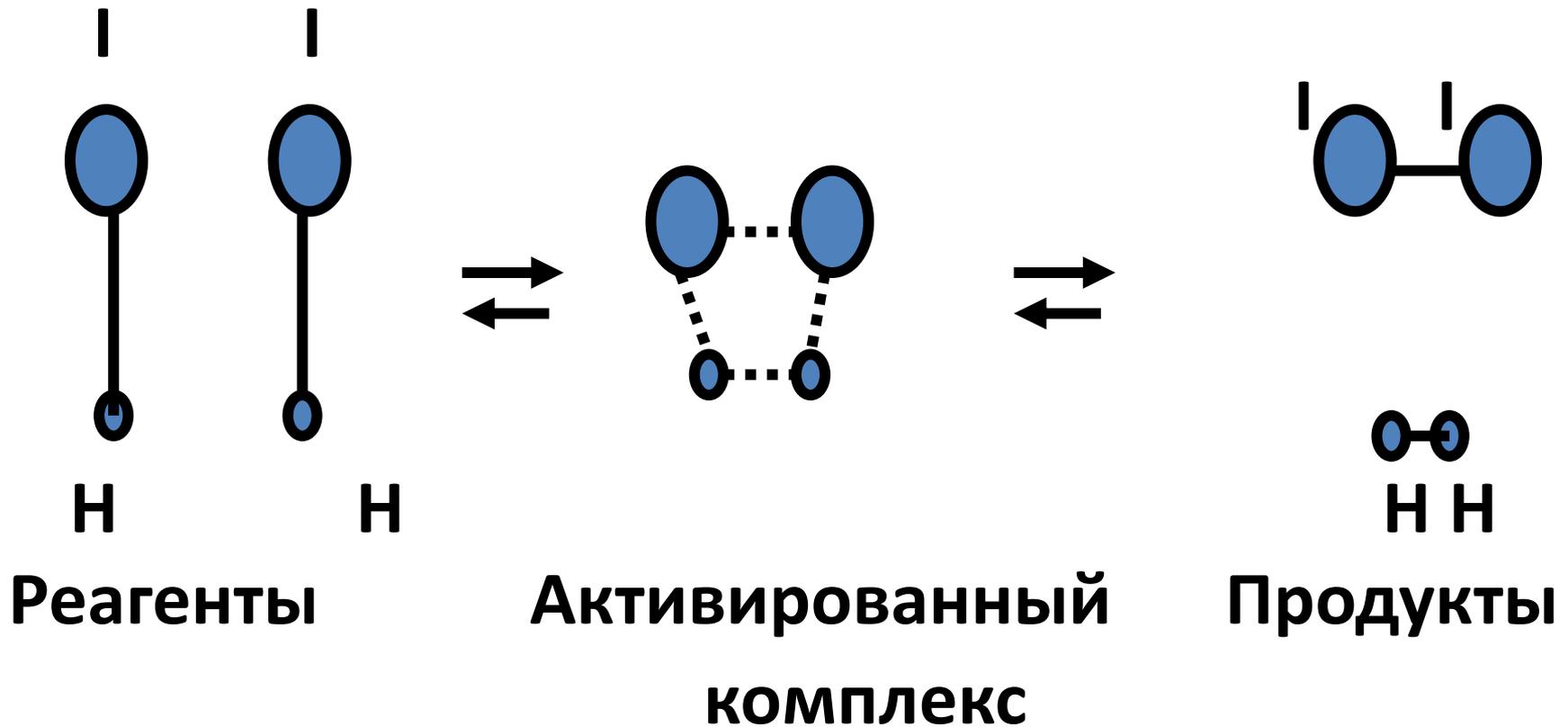
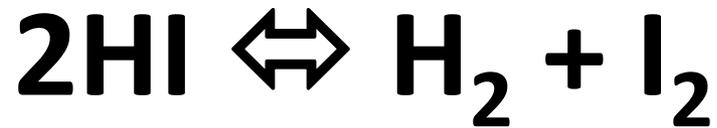
A...B – активир.
комплекс

E_1, E_2, E_3 - средняя
энергия молекул
реагентов,
продуктов,
переходного
состояния

$E_a = E_3 - E_1$ - энергия
активации.

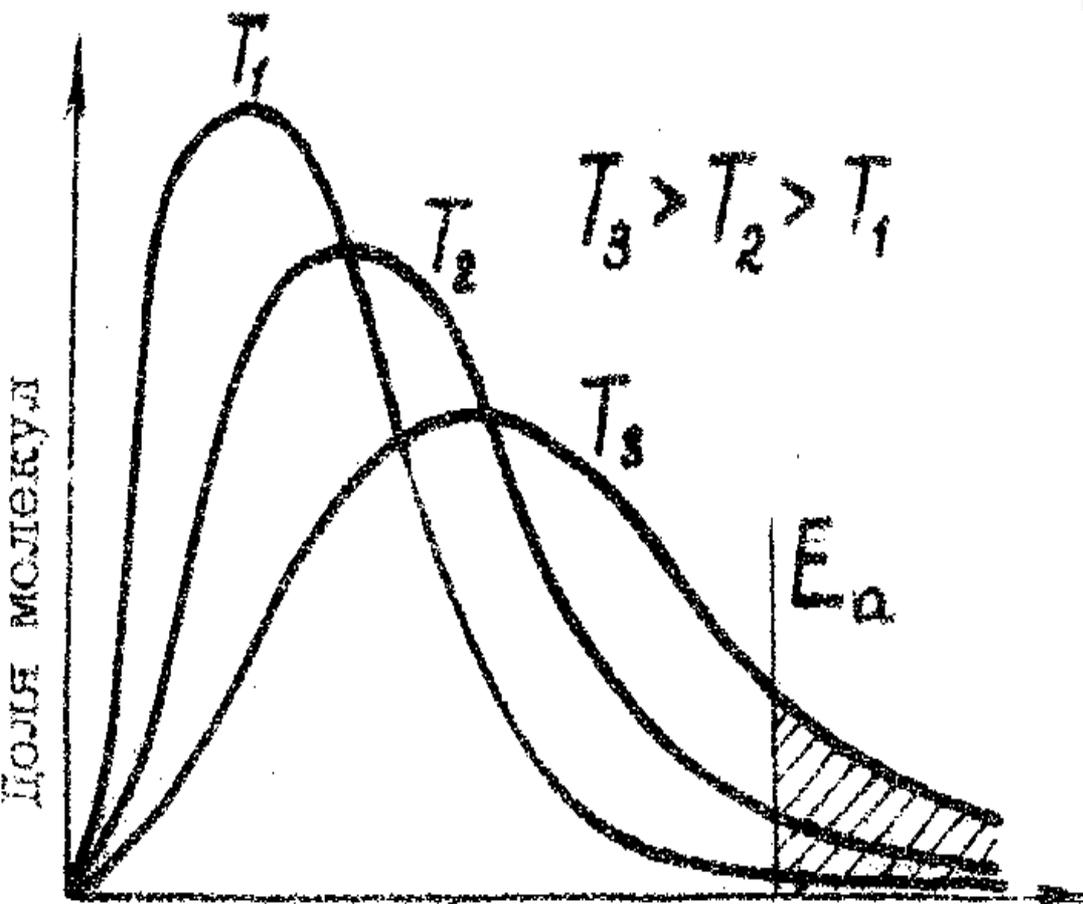
E'_a - энергия
активации
обратной р-ции

Промежуточный активированный комплекс



Распределение молекул газа по их энергии при различных температурах

(Исследования Максвелла – Больцмана)



При увеличении t° доля молекул, имеющих энергию $\geq E_a$, увеличивается. Это приводит к увеличению скорости.

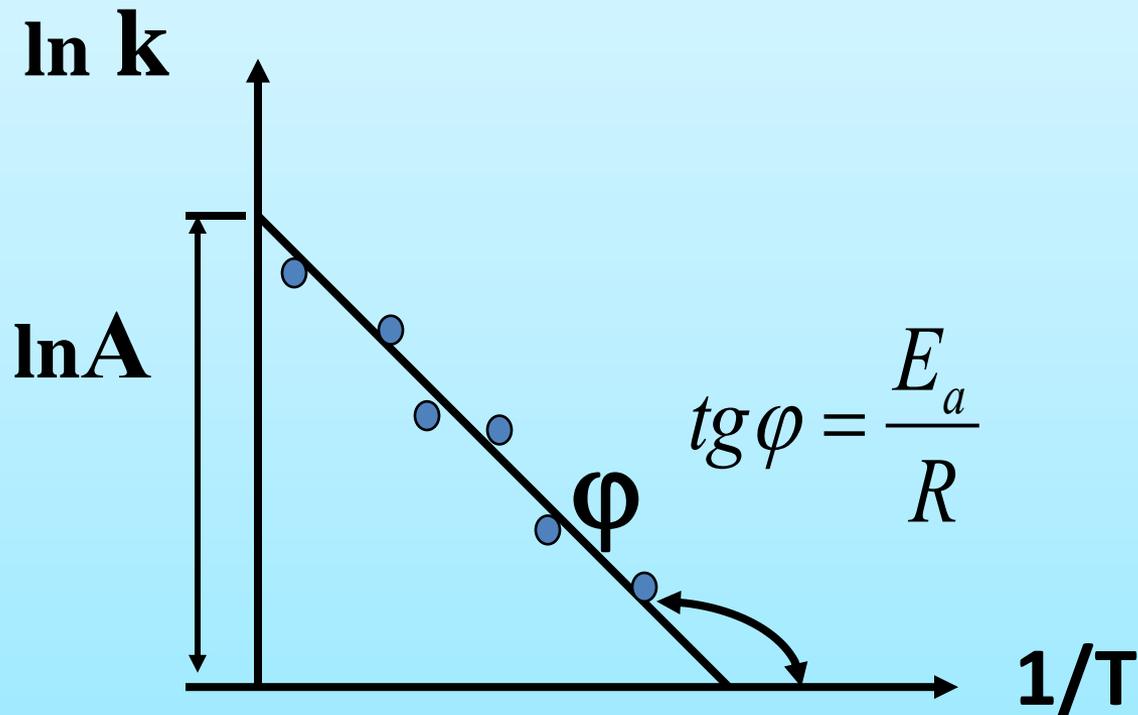
Определение энергии активации

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Графическое определение E_a

E_a и A находят из графика в аррениусовских координатах ($\ln k$ — $1/T$)



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

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

Высокая энергия активации делает практически невозможными многие реакции, которые, с точки зрения термодинамики, могли бы происходить. Очень многие из окружающих нас веществ находятся в термодинамически неустойчивом состоянии, и только наличие барьера активации препятствует их превращению в другие вещества.

Исчезни энергия активации, тогда азот, кислород воздуха и вода океанов образовали бы азотную кислоту, все живые ткани разрушились бы вследствие реакций гидролиза и т. д. Эта химическая хаотизация невероятна из-за существования энергии активации - характернейшей черты любых химических превращений. Молекула любого вещества потому и существует, что изменения ее состояния связаны с преодолением энергетического барьера, т. е. с энергией активации на пути ее превращений.

Способы активации молекул

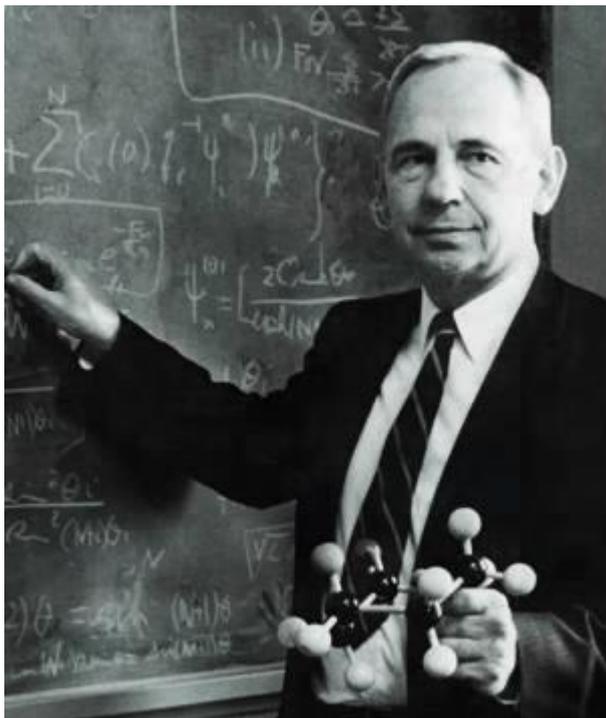
- термический
- свет
- ионизирующее излучение: γ ,
 e^- , p^+ , n^0
- механохимическая и звуковая активация

Молекулярная кинетика. Теория активированного комплекса

Введение в уравнение для константы скорости реакции стерического фактора не решило проблемы в теории активных соударений. **Почему?**

Причина в отсутствии прямой корреляции между вероятностными факторами и вероятностью того, что реагирующие молекулы столкнутся определенными группами.

В связи с этим большинство расчетов химической кинетики сегодня выполняются на основе теории абсолютных скоростей реакций (теории активированного комплекса или теории переходного состояния) — *теории Эйринга.*



Теория Эйринга

американский химик-
теоретик

мексиканского
происхождения,
специалист в области
изучения скоростей

химических реакций и
промежуточных
соединений

Генри Эйринг

20.02.1901

02.12. 1981

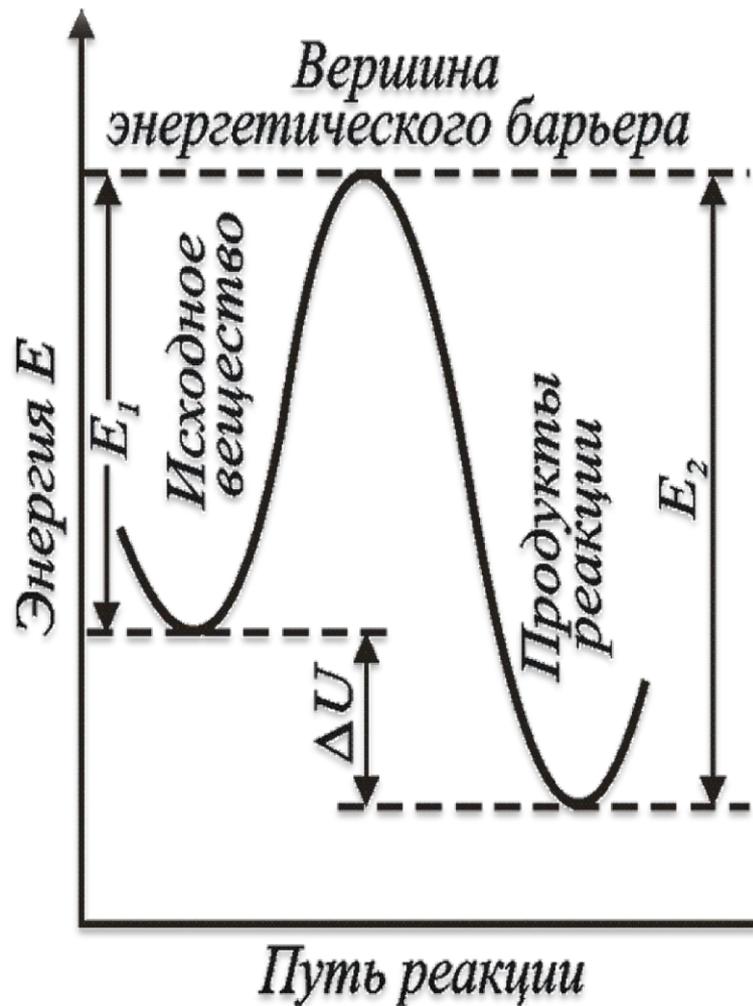
Теория Эйринга

- 1. Полная реакция складывается из повторяющихся элементарных актов (каждый акт осуществляется при непрерывном изменении координат реагентов).**

Начальные и конечные конфигурации представляют собой стабильные состояния. Им соответствует относительный минимум энергетического рельефа, так что система в каждом из этих состояний стремится вернуться в исходное положение, если ей сообщена малая энергия.

Теория Эйринга

2. На любом пути реакции между начальным и конечным состояниями существует энергетический барьер, а наиболее предпочтительным путем реакции оказывается тот, для которого этот **барьер наименьший**



Теория Эйринга

3. На предпочтительном пути реакции между начальным и конечным состоянием существует критическая конфигурация. Она отвечает **максимуму свободной энергии**. Эта конфигурация называется **активированным комплексом M^{++}**

Если он достигнут, то существует большая вероятность, что реакция пройдет до конца

Теория Эйринга

4. В начальном состоянии реагирующие объекты находятся в равновесии с активированными комплексами, несмотря на то, что комплексы M^{++} не образуют равновесных состояний

Теория Эйринга

5. Активированный комплекс обладает всеми свойствами обычной равновесной конфигурации. Но он **не обладает степенью свободы, отвечающей колебательному движению** по пути реакции. Колебание в сторону пути реакции рассматривается как вступление в реакцию.

Вывод уравнение Эйринга для бимолекулярной реакции, протекающей через образование активированного комплекса M^{++}



Одно из внутренних колебаний Эйринг принял за поступательное движение в сторону реакции, и предположил, что колебание имеет энергию,

равную: $U = k_B T$

$$k_B = R/N_a$$

Постоянная
Больцмана

N_a - число
Авогадро

Энергия молекулярного колебания = $h\nu$

h - Постоянная Планка

ν - Частота колебаний

$$k_B T = h\nu$$

Скорость реакции :

$$v = k^* v [M^{++}] = k^* \left(\frac{T k_B}{h} \right) [M^{++}]$$

k^* - трансмиссивный коэффициент, который представляет собой вероятность, того, что молекула, прошедшая через потенциальный барьер, продолжит свой путь вперед, а не возвратиться назад

Уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^{++0} = \Delta H^{++0} - T\Delta S^{++0}$$

Фундаментальное уравнение теории Эйринга

$$k = k \left(\frac{k_B T}{h} \right) * e^{-\frac{\Delta S^{++0}}{R}} * e^{-\frac{\Delta H^{++0}}{RT}}$$

Наличие **энтропийного** множителя, позволяет объяснить различие в скоростях реакций с близкими энергиями активации. **Скорость больше там, где энтропия активации больше.**

Влияние растворителя на кинетику химической реакции

При переносе теории, составленной для газовой фазы, на растворы необходимо учесть появление нового объекта — молекул растворителя. Возможно два крайних случая влияния молекул растворителя:

1) Молекулы растворителя не участвуют в формировании активированного комплекса, и их роль сводится к дополнительным столкновениям с молекулами веществ, вступающих в химическую реакцию.

2) Молекулы растворителя непосредственно участвуют в формировании активированного комплекса.

Последний случай можно отнести к каталитическому действию растворителя и рассматривать его в рамках соответствующих теорий

СРС 17.3 /Беляев А.П./

Влияние катализатора

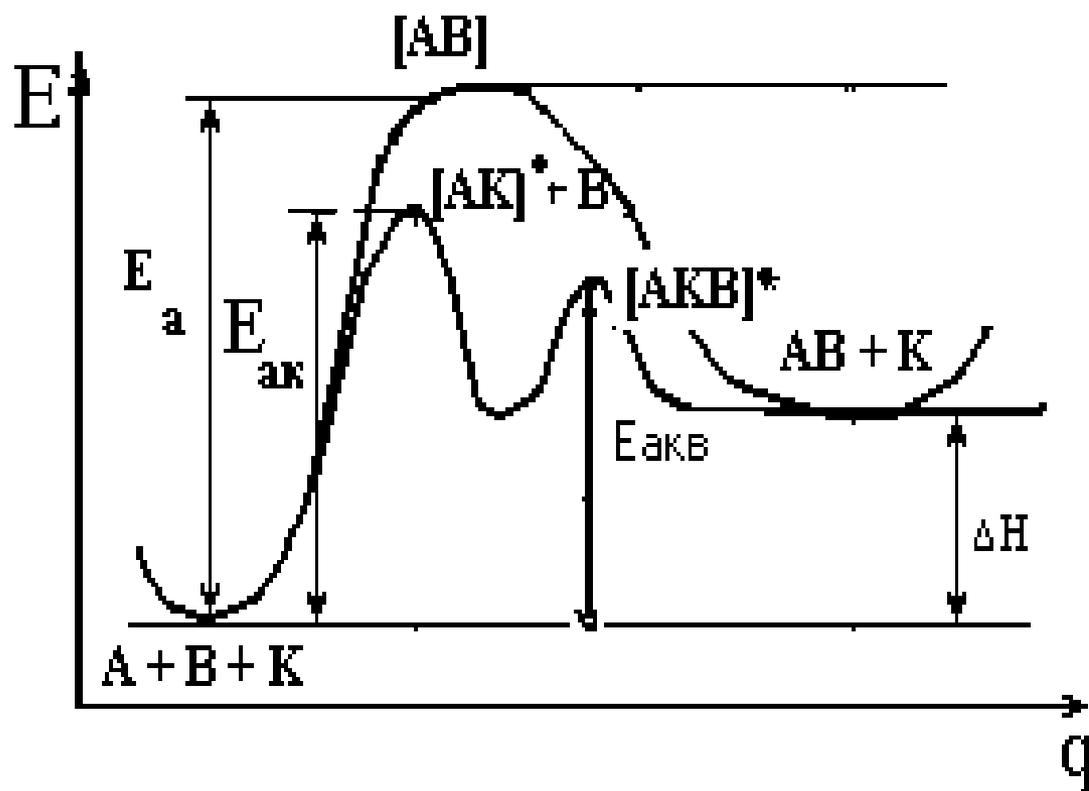
- **Катализ** – это явление ускорения реакции под действием веществ, не расходующихся в реакции
- **Каталитические реакции** – это реакции, в которых изменяется путь при неизменных реагентах и продуктах

- **Катализатор** – это вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным
- **Энергия активации E_a** промежуточных стадий с участием катализатора меньше, чем **E_a** реакции без катализатора

Энергетический профиль реакции

$A + B = AB$ (без катализатора)

$A + B + K \rightarrow [AK] + B \rightarrow [AKB] \rightarrow$
 $\rightarrow AB + K$ (с катализатором)



$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2; E_a = 184 \text{ кДж/моль}$

**$E_{\text{ак}} = 69 \text{ кДж/моль}$ в присутствии
катализатора(Pt),
тогда при 500 К:**

$$\frac{k'}{k} = \frac{k'_o}{k_o} \cdot e^{\frac{184000-69000}{8,31 \cdot 500}} = \frac{k'_o}{k_o} e^{\frac{115000}{4155}} = \frac{k'_o}{k_o} e^{27,7} \approx \frac{k'_o}{k_o} 10^{12}$$

Гомогенный катализ

катализатор и реагент образуют одну фазу

Пример: получение SO_3 окислением SO_2 в технологии получения H_2SO_4

Катализатор NO_2 ; все вещества - газы



Гетерогенный катализ

*Получение H_2SO_4 с помощью
Pt катализатора*



**Эффективность гетерогенных
катализаторов больше, чем
гомогенных**

**Скорость реакций в
гомогенном катализе
зависит от
концентрации
катализатора, а для
гетерогенного - от его
удельной поверхности**

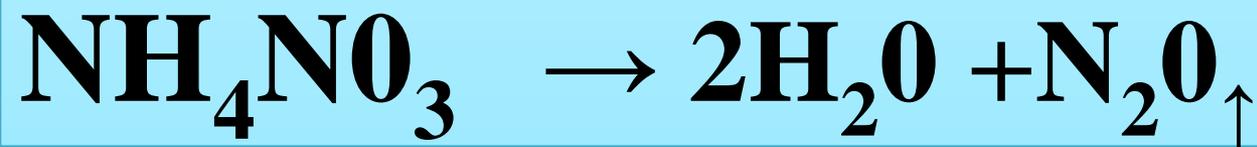
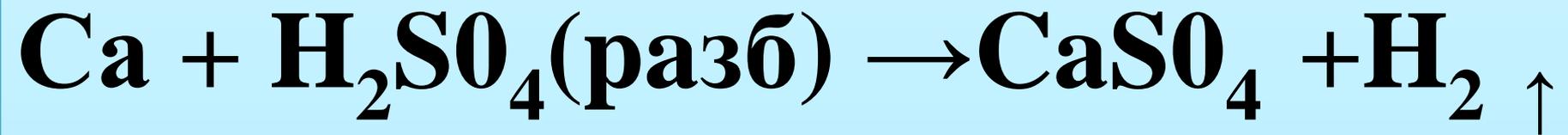
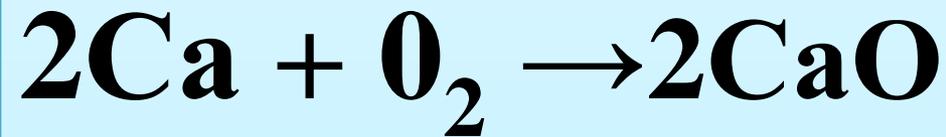
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

- **Химические реакции бывают необратимые и обратимые**
- ***Необратимыми* называются реакции, которые протекают только в **одном** направлении до **полного** израсходования одного из реагирующих веществ**

Необратимыми являются, например, взаимодействие активных металлов с кислородом, водой, кислотой или термическое разложение сложных веществ.

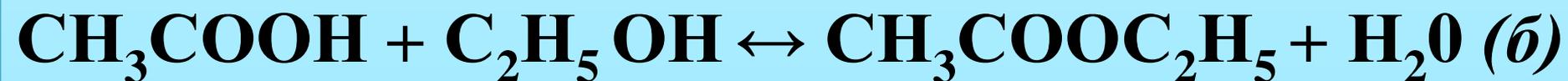
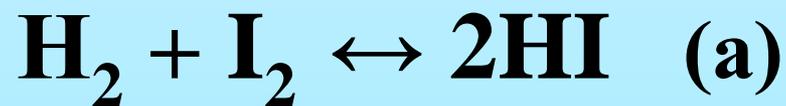
В природе необратимых реакций меньше, чем обратимых, которые лучше называть обратимыми процессами

Примеры необратимых реакций:

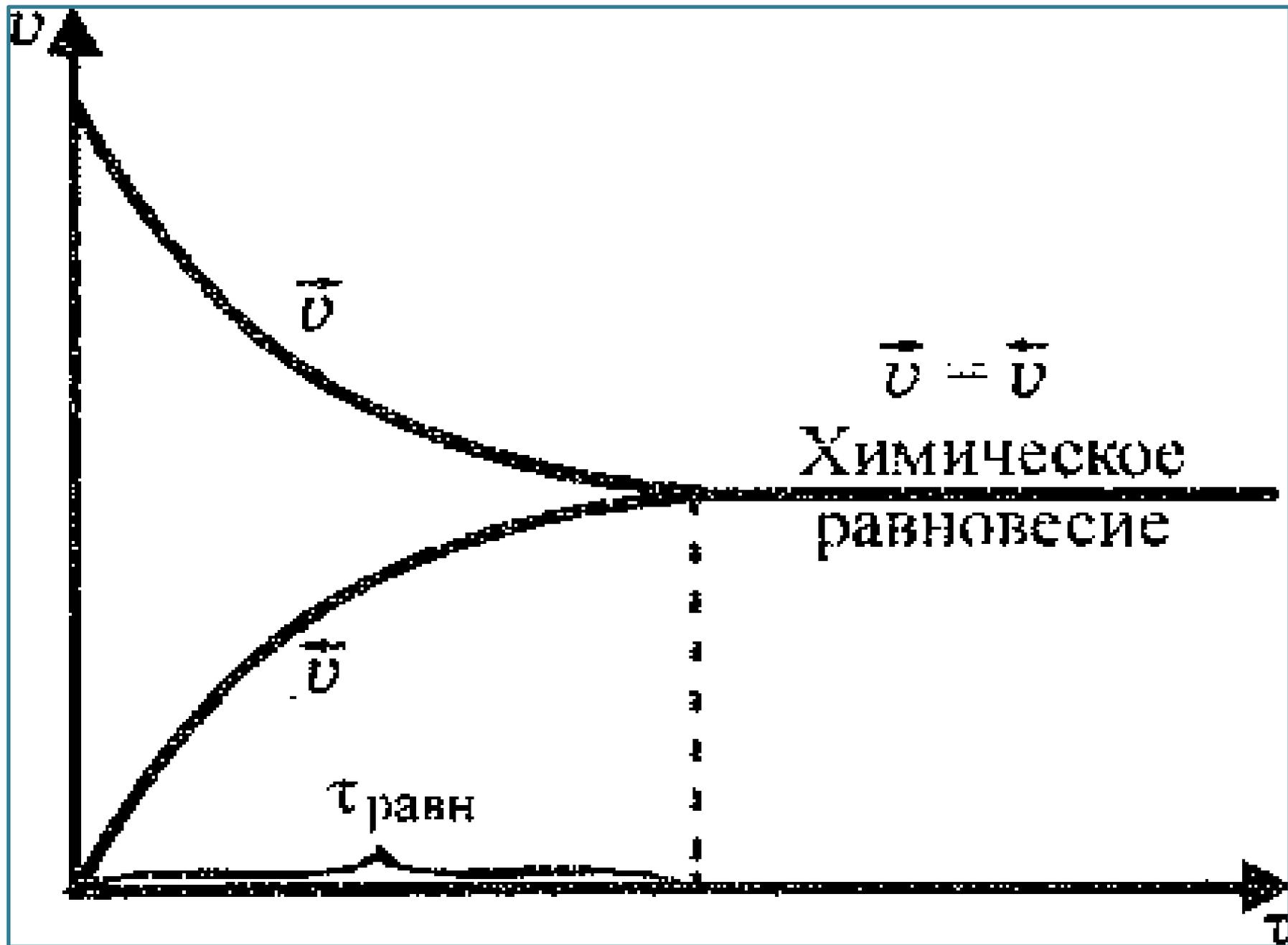


Обратимыми называются процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции - прямая и обратная.

Примером обратимых процессов являются реакции образования и разложения иодоводорода (а) или сложного эфира (б) :



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



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

Особенности состояния химического равновесия

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

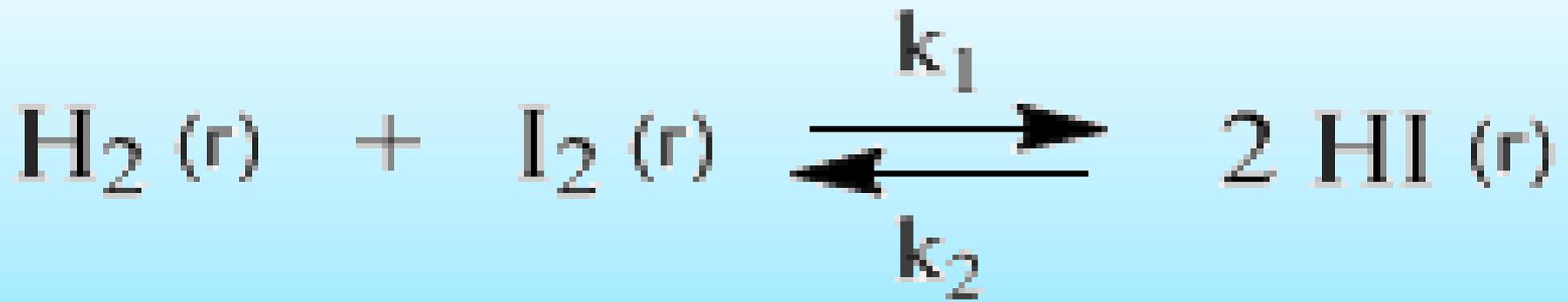
Закон действующих масс для обратимых процессов

- *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*

При установлении в системе химического равновесия изменение энергии Гиббса равно нулю ($\Delta G_p = \Delta G = 0$), и концентрации всех реагирующих веществ становятся равновесными, а их соотношение - равным константе химического равновесия

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

**Можно ли изменить
состояние химического
равновесия? Иными словами
– можно ли сдвинуть
равновесие в сторону
образования продуктов или в
сторону образования
исходных веществ?**



Для **внешнего наблюдателя** в такой системе химические превращения не происходят, но **на самом деле здесь постоянно идут прямая и обратная реакции**. Рассмотрим эту систему с точки зрения химической кинетики.

Допустим, для опыта взяли газообразные водород и йод. В первый момент времени еще нет HI, поэтому идет только прямая реакция, скорость которой ($v_{\text{пр}}$) выражается кинетическим уравнением:

$$v_{\text{пр}} = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

Напротив, добавление HI приведет к сдвигу равновесия *влево*. Это подтверждает кинетическое уравнение обратной реакции ($v_{\text{обр}}$): она получит преимущество, поскольку возрастет величина $[\text{HI}]^2$

$$v_{\text{обр}} = k_2[\text{HI}]^2$$

Ответ на этот вопрос подсказывают кинетические уравнения прямой и обратной реакций. Если добавлять в равновесную систему извне «лишний» водород, то возрастет величина молярной концентрации $[H_2]$ в кинетическом уравнении прямой реакции. Следовательно, увеличится скорость прямой реакции $v_{пр}$, а скорость обратной реакции $v_{обр}$ останется неизменной. В итоге израсходуется какая-то часть добавленного водорода, а равновесие сместится *вправо*, т.е. в сторону образования продукта реакции. Такой же эффект даст и введение в систему дополнительных порций I_2 .

Когда HI образуется уже достаточно много (т.е. когда его концентрация достигнет определенной величины), скорости прямой и обратной реакции выравниваются:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$$

Иными словами, наступило **химическое равновесие**. Количество содержащихся в равновесной системе веществ H_2 , I_2 и HI теперь не меняется со временем, **если нет внешних воздействий** на систему.

Химическим равновесием называется такое состояние химической системы, при котором количества исходных веществ и продуктов не меняются со временем.

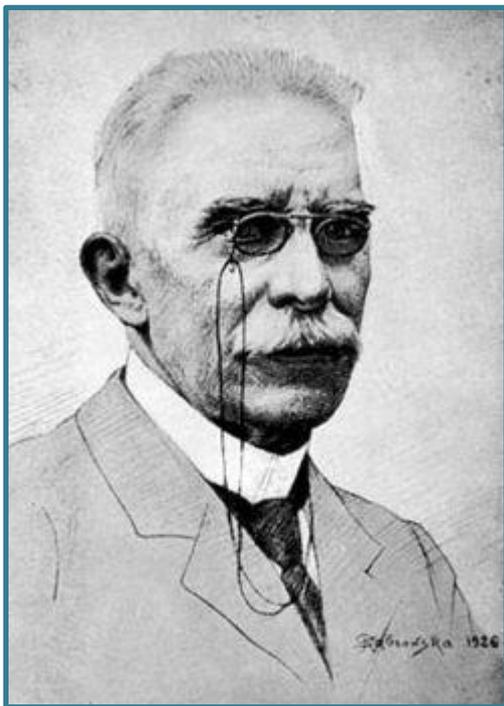
Химическое равновесие носит *динамический* характер.

Например, в приведенной реакции HI постоянно образуется и расходуется.

Если добавить в такую равновесную смесь **радиоактивный йод-131, то он быстро распределяется между молекулами I_2 и HI. Это говорит о постоянном переходе атомов йода из исходного вещества в продукт реакции и обратно.**

Можно заметить важную закономерность: при попытке воздействовать на равновесную систему она **«сопротивляется»** такому воздействию. Действительно, добавление в равновесную систему H_2 или I_2 приводит к увеличению их расходования в прямой реакции. В итоге H_2 или I_2 в системе окажется меньше, чем было добавлено, зато возрастет количество HI . Наоборот, добавление HI приводит к более быстрому его расходованию в обратной реакции. Такая способность равновесных систем «сопротивляться» внешним воздействиям носит общий характер и известна под названием ***принципа Ле Шателье:***

Принципа Ле Шателье: если на равновесную систему воздействовать извне, изменяя какой-нибудь из факторов, **определяющих положение равновесия,** то в системе усилится то направление процесса, которое ослабляет это воздействие.



Анри Луи Ле Шателье родился в Париже 8 октября 1850 г. В 1869 г. Анри Ле Шателье поступил в Политехническую школу, а окончив ее, перешел в Высшую национальную горную школу. С 1877 по 1919 г. Ле Шателье был профессором Парижской Высшей горной школы, где преподавал общую и техническую химию. Он также был профессором Коллеж де Франс (с 1898 по 1907 г.) и Парижского университета (с 1907 по 1925 г.), где стал преемником А. Муассана на кафедре химии. В 1907 г. Парижская Академия наук избрала Ле Шателье своим действительным членом. Он также был членом многих других академий и научных обществ, в том числе почетным членом Академии наук СССР (1927 г.).

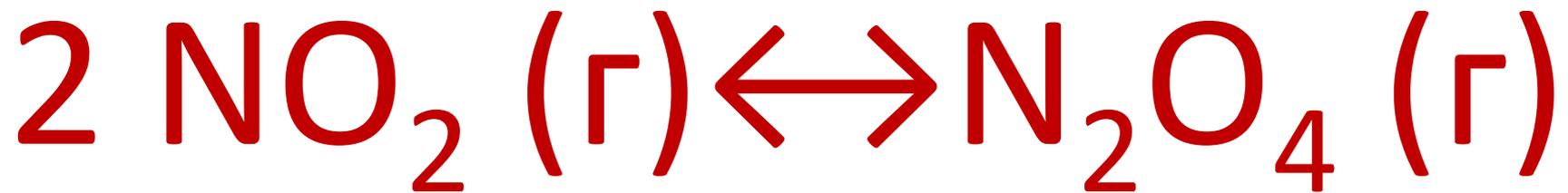
В некоторых учебных пособиях формулировку принципа Ле Шателье упрощают: *равновесная система, на которую оказывают воздействие, смещает равновесие так, чтобы уменьшить влияние этого воздействия.* На самом деле не всякое воздействие может приводить к смещению равновесия, а только *определяющее*.

Например, рассмотрим ту же реакцию между H_2 и I_2 . **Давление в данной конкретной системе не является определяющим** фактором, поскольку в прямой и обратной реакциях образуется одинаковое количество молекул газа. В итоге ни одна из реакций не получает преимущества при изменении концентраций газов и положение равновесия не меняется.

Вывод: для смещения равновесия надо изменять только те параметры, которые являются для данной реакции определяющими. В рассмотренном случае давление не является таким фактором.

Приведем пример реакции, в которой важным для положения равновесия фактором является *давление*.

Она происходит в газовой фазе:



При комнатной температуре **NO₂ – темно-коричневый газ** (часто его называют «бурым» газом). Продукт его **димеризации N₂O₄ бесцветен**. Оба газа при **обычных условиях** присутствуют в смеси, т.е. находятся в **химическом равновесии**.

Если **увеличивать** в такой равновесной химической системе **давление**, то равновесие сдвигается **вправо** – в сторону образования **N₂O₄**.

Дело в том, что при одновременном увеличении концентрации [NO₂] и [N₂O₄] преимущество получает прямая реакция. В ее кинетическое

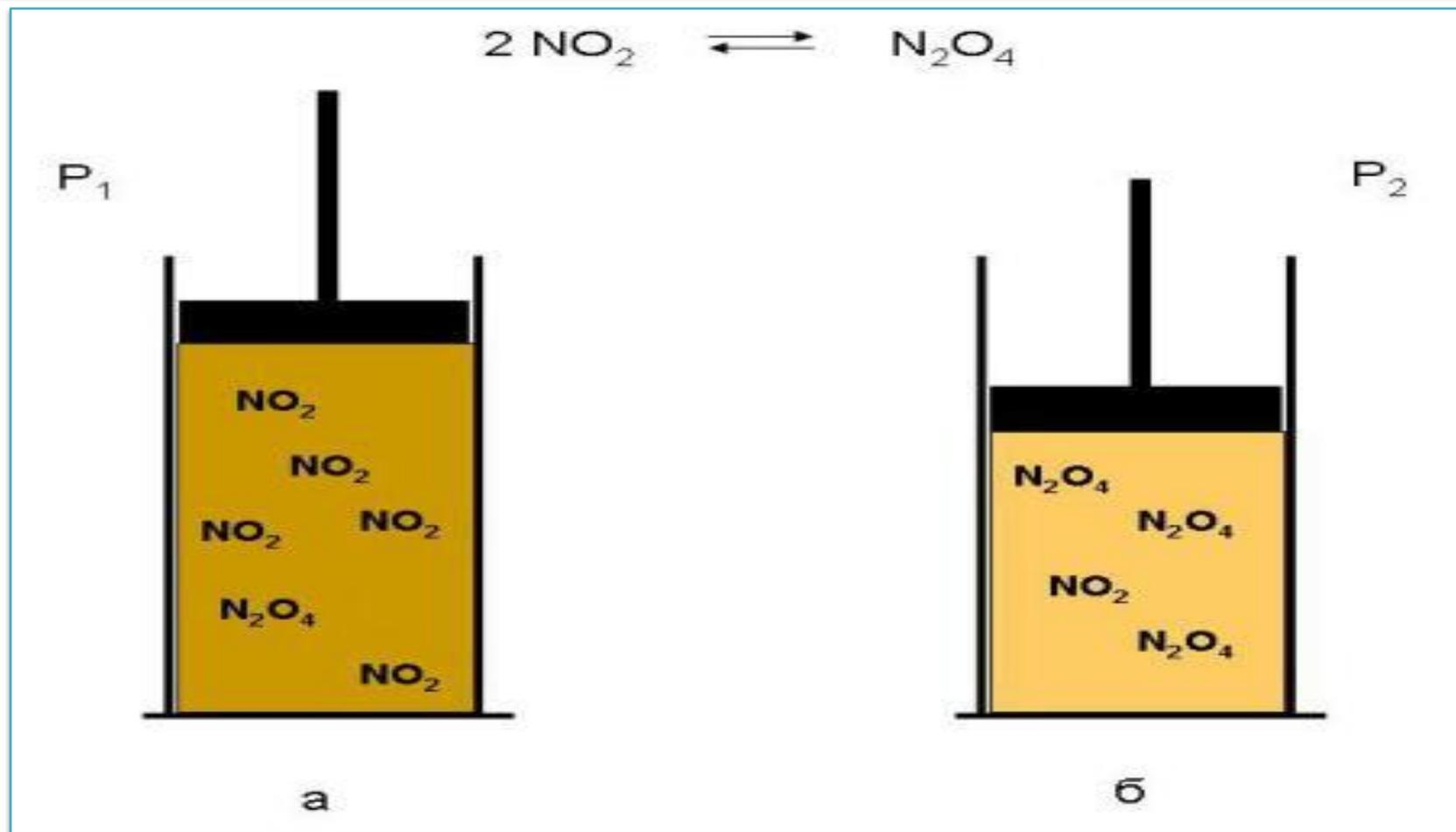
уравнение концентрация [NO₂] входит в квадрате:

$$v_{\text{пр}} = k_1 [\text{NO}_2]^2;$$

$$v_{\text{обр}} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_4]$$

**Происходящий при этом сдвиг
равновесия вправо можно
наблюдать экспериментально:
при сжатии смеси газов она
светлеет, поскольку
уменьшается концентрация
окрашенного NO_2 и возрастает
концентрация бесцветного N_2O_4**

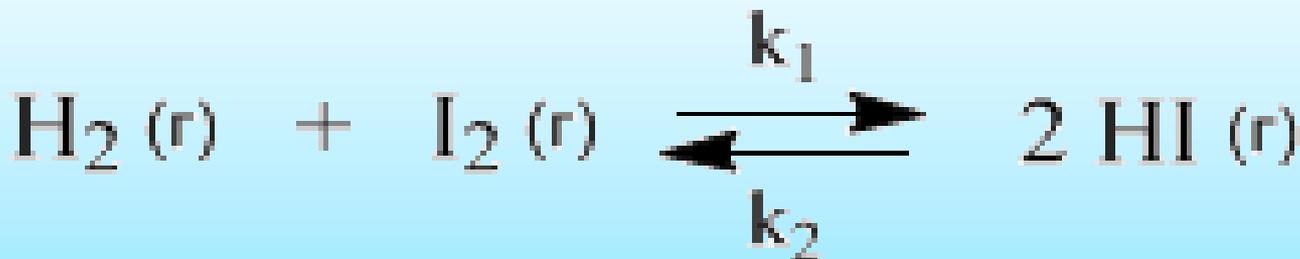
молекул в равновесной смеси уменьшается – система «сопротивляется» повышению давления: а) в системе больше молекул NO_2 (смесь интенсивно окрашена); б) после увеличения давления молекул NO_2 становится меньше (окраска ослабевает).



На равновесные реакции в *растворах* изменение давления не оказывает заметного влияния, если только в реакции не выделяется какой-нибудь газ. Дело в том, что жидкости почти не сжимаются под давлением, и концентрации растворенных в них реагирующих веществ практически не изменяются (если это не газообразные реагирующие вещества).

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Это математическая запись **закона действующих масс для химического равновесия**. Например, для рассмотренной реакции



$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Константа равновесия

определяется

экспериментально. Численное

значение K_p характеризует

положение равновесия при

данной температуре и **не**

меняется с изменением

концентраций реагирующих

веществ.

Примечание: в отличие от закона действующих масс **для скорости реакции**, в математическом выражении для **константы равновесия** показатели степени **a, b, c, d** всегда равны **стехиометрическим коэффициентам в равновесной реакции**. Это связано с тем, что как бы не были сложны механизмы прямой и обратной реакций, в состоянии равновесия они должны обеспечить перенос исходных веществ в продукты реакции и обратно в точном соответствии с коэффициентами перед этими веществами в суммарном уравнении.

Можно качественно предсказывать направление смещения равновесия по кинетическим уравнениям. Например, для сложной гетерогенной химической реакции



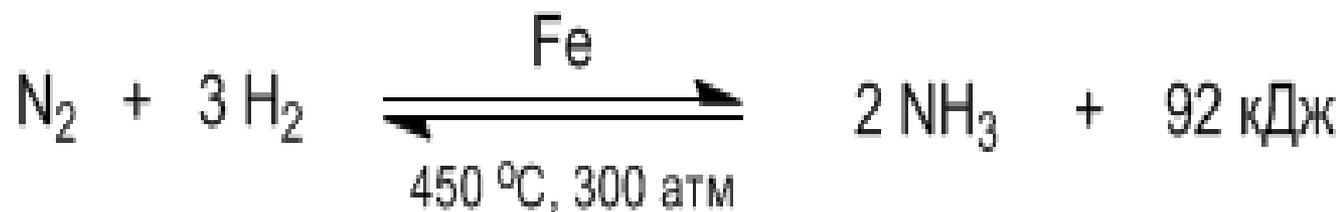
можно предсказать, что **изменение давления не приведет к смещению равновесия**. Здесь скорости прямой и обратной реакции **зависят** в основном от **концентраций газов** (которые при изменении давления меняются одинаково), а твердые вещества не входят в кинетические уравнения.

$$v_{\text{пр}} = k_1[\text{CO}];$$

$$v_{\text{обр}} = k_2[\text{CO}_2]$$

Теплоту тоже можно рассматривать как **«продукт»** реакции. Следовательно, нагревание такой равновесной смеси должно приводить к **активизации обратной реакции** и смещению равновесия **влево** – в сторону образования исходных Fe_3O_4 и CO . Наоборот, отведение образующегося тепла (понижение температуры) будет уменьшать скорость обратной реакции и равновесие сдвинется **вправо** – в сторону продуктов FeO и CO_2 .

Способы смещения химического равновесия играют большую роль в химической промышленности. Например, синтез аммиака является обратимой, **экзотермической**, **каталитической** реакцией:



Принцип Ле Шателье говорит о том, что для смещения равновесия вправо нужно, во-первых, повышать давление. Во-вторых, необходимо отводить образующееся в реакции тепло, т.е. понижать температуру.

В промышленности находят компромисс – давление в аппаратах синтеза аммиака держат настолько высоким, насколько может выдержать их конструкция, а температуру выбирают средней, при которой равновесие в системе наступает достаточно быстро и в то же время не слишком сильно смещено в сторону исходных веществ – азота и водорода.



Этой же цели служит и железный **катализатор** – он **ускоряет наступление химического равновесия**. Но катализаторы одинаково хорошо ускоряют как прямую, так и обратную реакции, поэтому ***добавление катализатора не может изменить положение равновесия, но способствует более быстрому его достижению.***

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Промышленное получение аммиака из атмосферного азота имеет огромное **значение** для современной **цивилизации**. Азот – весьма **инертное** вещество и его соединения в виде **полезных ископаемых (селитр)** встречаются **очень редко**. В то же время растения нуждаются в азоте, поэтому современное сельское хозяйство требует интенсивного применения все большего количества азотных удобрений, которые делают на основе аммиака. Также аммиак служит сырьем для производства азотной кислоты, а уже с участием HNO_3 осуществляются многие другие важнейшие промышленные процессы – от **получения лекарств и взрывчатых веществ до переработки ядерного топлива**.

Применение принципа Ле Шателье - Брауна

- 1. Если давление повышается, то равновесие смещается в сторону уменьшения объема реагирующей системы**
- 2. Если давление понижается, то равновесие смещается в сторону увеличения объема реагирующей системы**

3. Если температура повышается, то равновесие смещается в сторону эндотермической реакции

4. Если температура понижается, то равновесие смещается в сторону экзотермической реакции

5. Если **увеличивается** концентрация одного из **ИСХОДНЫХ** реагентов, то равновесие смещается в сторону **прямой** реакции

6. Если **уменьшается** концентрация одного из **ИСХОДНЫХ** реагентов, то равновесие смещается в сторону **обратной** реакции

7. Связь константы равновесия с изменением энергии Гиббса:

Равновесие смещается вправо:

$$\Delta G < 0, \quad K > 1, \quad \lg K > 0$$

8. Равновесие смещается влево

$$\Delta G > 0, \quad K < 1, \quad \lg K < 0$$



Основная литература

- 1. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. проф. А.П.Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 704 с.: (2изд., 2014. - 752 с.)**
- 2. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов. – СПб, 2007. – 784 с.**
- 3. Физическая и коллоидная химия. Задачник: учеб.пособие для вузов / А.П.Беляев, А.С.Чухно, Л.А.Бахолдина, В.В.Гришин; под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 288с.**
- 4. Электронные ресурсы**

Дополнительная литература

- 1. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/view/book/45679/> А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014. ЭБС Лань**
- 2. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии : учеб. пособие А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014.**
- 3. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс] : учеб. для мед. вузов (с задачами и решениями). - Режим доступа: <http://ibooks.ru/reading.php?productid=351894> Н. Н. Муш камбаров М.: Флинта , 2015. ЭБС iBooks**

Дополнительная литература

4. Физическая и коллоидная химия. Задачник : учеб. пособие . А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.

5. Физическая и коллоидная химия. Задачник [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970428443.html> А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. ЭБС
Консультант студента (ВУЗ)

6. Физическая и коллоидная химия. Практикум обработки экспериментальных результатов : учеб. пособие А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015.

Дополнительная литература

7. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям : учеб. пособие ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012.

8. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970422076.html>

ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012.

ЭБС Консультант студента (ВУЗ)

9. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970423905.html>

Ю. Я. Харитонов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013.

ЭБС Консультант студента (ВУЗ)

10. Химия: Основы химии живого : учеб. для вузов В. И. Слесарев СПб. : Химиздат, 2007. 299



