Лекция 4

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Математический аппарат химической термодинамики позволяет определять тепловые эффекты химических реакций и прогнозировать направление протекания процессов, но при этом важнейшая для практики величина − время, за которое протекает процесс − не рассматривается в рамках классической термодинамики.

Раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических процессов, называется химической кинетикой.

Знание законов химической кинетики необходимо врачу, чтобы:

1) глубже понимать суть процессов, протекающих в организме;

2) определять оптимальные промежутки времени между приемами лекарственного средства;

3) оценивать остаточное количество токсиканта в организме.

Основы химической кинетики

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Основная величина в химической кинетике − скорость реакции. В общем случае, скорость химической реакции // определяется изменением количества реагирующего вещества в единицу времени:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Для гомогенной (однородной) системы средняя скорость химической реакции измеряется количеством веществ, вступивших в реакцию или образующихся в результате реакции за единицу времени в единице объема системы. Иными словами, в данном случае скорость реакции определяется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Истинная скорость гомогенной реакции, т.е., скорость реакции в данный момент времени, рассчитывается по уравнению:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Концентрации реагирующих веществ принято выражать в моль/л, а время – в секундах, минутах или часах. Если время измерять в секундах, то размерность скорости гомогенной реакции: [моль∙л−1∙с−1].

Для гетерогенной (неоднородной) системы скорость химической реакции измеряется количеством веществ, вступивших в реакцию или образующихся в результате реакции за единицу времени на единице поверхности раздела фаз:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Размерность скорости гетерогенной реакции: [моль∙м–2∙с–1].

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора. В некоторых случаях на скорость реакции оказывают влияние давление (если реакция протекает в газовой фазе), природа растворителя (если реакция протекает в растворе) и вид излучения (солнечная энергия, радиоактивное излучение). Скорость гетерогенных реакций зависит также от площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

1. Зависимость скорости реакции от концентраций реагентов.

Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость реакции выражается основным законом химической кинетики или законом действующих масс:

Скорость химической реакции, протекающей при постоянной температуре в гомогенной среде, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных коэффициентам, стоящим перед формулами этих веществ в уравнении реакции.

Так, для реакции, протекающей по уравнению:

aA + bB = cC + dD,

скорости прямой и обратной реакций определяются выражениями:





где k1 и k2 – константы скоростей прямой и обратной реакций.

Необходимо отметить, что данное определение справедливо только для простых реакций, т.е., для реакций, в которых порядок реакции совпадает со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции и может быть равен молекулярности.

Уравнения, выражающие зависимость скорости химических реакций от концентраций реагентов, называют кинетическими.

Коэффициент пропорциональности k называют константой скорости химической реакции.

Величина k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ. Физический смысл константы скорости реакции заключается в следующем: она равна скорости реакции в случае, если концентрации всех реагирующих веществ равны и составляют 1 моль/л.

Например:

H2(газ) + I2(газ) ⇄ 2HI(газ)

;

.

Если система гетерогенна, то концентрация твердой фазы в кинетическом уравнении учитывается в значении константы скорости (т.е., в явном виде в уравнении не присутствует):

S(тв) + O2(газ) ⇄ SO2(газ)

;

.

2. Зависимость скорости реакции от температуры.

При повышении температуры скорость реакции, как правило, увеличивается. Эта закономерность может быть выражена уравнением:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

где  и  − скорости реакций при температурах  и ;

γ − температурный коэффициент скорости реакции (температурный коэффициент Вант-Гоффа), который показывает во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 100.

Для большинства реакций γ  = 2-4. В таких случаях выполняется правило Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 100 скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.

Для ферментативных процессов, протекающих в биосистемах, γ больше 4 (обычно около 7).

Основное влияние температура оказывает на константу скорости реакции. Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (6) |

где: k – константа скорости реакции;

А – частотный фактор, отражающий число столкновений между реагирующими молекулами в единице объема в единицу времени;

R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж⋅моль−1⋅К−1);

T – температура по Кельвину (273 + t0С);

Ea – энергия активации, кДж/моль.

3. Энергия активации

Важным понятием в химической кинетике является энергия активации:

Энергия активации представляет тот избыток энергии, которым должны обладать молекулы взаимодействующих веществ по отношению к средней энергии молекул.

Химическое взаимодействие, как правило, начинается с разрыва или ослабления связи между атомами в молекулах реагирующих веществ. Этот процесс осуществляется путем столкновения молекул. Однако далеко не все столкновения заканчиваются химической реакцией. Так, в реакции разложения йодоводорода, протекающей при комнатной температуре, эффективным (т.е., приводящим к химической реакции) является лишь одно столкновение из 2⋅1017 столкновений молекул.

Такое соотношение между числом эффективных столкновений и общим числом столкновений объясняется тем, что в ходе взаимодействия частиц образуется неустойчивое промежуточное состояние, которое называется активированным комплексом. Для создания активированного комплекса молекулам необходимо преодолеть силы межъядерного отталкивания. Для преодоления этих сил молекулам требуется дополнительная энергия, т.е., энергия активации. Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время и распадается с образованием продуктов реакции и выделением энергии.

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и в некоторой степени от температуры.

Если энергия активации мала (меньше 40 кДж/моль), скорость реакции велика. Так, ионные реакции в растворах протекают практически мгновенно.

Если энергия активации реакции велика (больше 120 кДж/моль), скорость реакции мала. Например, синтез йодоводорода из I2 и H2 (Еа = 163 кДж/моль) при обычных условиях протекает за астрономический промежуток времени.

Реакции, энергия активации которых находится в пределах от 40 до 120 кДж/моль, протекают за время, которое можно зафиксировать в лабораторных условиях. Так, время протекания реакции разложения тиосульфата натрия серной кислотой, Еа = 86,5 кДж/моль:

Na2S2O3 + H2SO4 = Na2SO4 + S + SO2 + H2O

составляет несколько минут.

Соотношение констант скоростей при разных температурах определяется уравнением:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (7) |

где – константы скорости реакции при температурах T1 и T2;



R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31⋅10−3 кДж/моль⋅К;

Ea – энергия активации данной реакции в кДж/моль.

Данное уравнение позволяет рассчитать энергию активации системы.

Порядок и молекулярность реакции

Реакции, подчиняющиеся уравнениям типа:



принято классифицировать по признаку кинетического порядка.

Общим или суммарным порядком реакции называют сумму всех показателей степеней при концентрациях в выражении закона действующих масс, установленным опытным путем:

n = a + b + c …,

где a, b, с − частные порядки реакции, соответственно по веществам A, B и C.

Наиболее просты следующие случаи:

1) реакции нулевого порядка: , n = 0;

2) реакции первого порядка: , n = 1;

3) реакции второго порядка: ,

*n = 2;*



4) реакции третьего порядка: ,

*n = 3.*

,



С общим кинетическим порядком выше третьего встречаться практически не приходится.

Для элементарных реакций (т. е. протекающих в один элементарный акт) показатели степеней a, b и c обычно представляют собой положительные целые числа. Для более сложных реакций известны дробные и даже отрицательные показатели.

Другой характеристикой механизма протекания химических реакций является молекулярность реакции.

Молекулярностью реакции называется число молекул, участвующих в одном элементарном акте реакции.

Следует отметить, что понятие молекулярности можно применять только для элементарных реакций. К числу элементарных реакций относится, например, разложение 1,2-диметилдиазена:

CH3N = NCH3 C2H6 + N2.

Данная реакция является мономолекулярной − в элементарном акте участвует одна молекула. Если в одном акте в реакцию вступают две молекулы, то реакция является бимолекулярной. Например:

H2 + I2 2HI.

Соответственно при тримолекулярной реакции в одном элементарном акте участвуют три частицы (молекулы):

2NO + O2 2NO2

Интересно, что большинство реакций, встречающихся на практике, кажутся простыми. Однако детальное изучение кинетики показывает, что зачастую они протекают по более сложным механизмам. Так, реакция термического разложения паров дихлорэтана:

CH2Cl – CH2Cl CHCl = CH2 + HCl

на первый взгляд представляется элементарной.

Действительно, кинетическое уравнение этой реакции имеет вид:

,

что указывает на первый порядок.

Однако данная реакция не является мономолекулярной, так как протекает в несколько стадий:

Порядок реакции далеко не всегда совпадает с ее молекулярностью. В целом, моно-, би- и тримолекулярные реакции являются, соответственно, реакциями первого, второго и третьего порядков; обратное же заключение может оказаться ошибочным.

В организме человека процессы метаболизма лекарственных препаратов протекают, в основном, в соответствии с уравнением реакции первого порядка. Период, за который превращению подвергается половина действующего начала препарата называется периодом полувыведения или полуэлиминации. Зная величины kI и τ1/2, можно рассчитать оптимальные промежутки времени между приемами лекарственного средства.

Варианты задач для самостоятельного решения

###### Вариант № 1

1. На сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 64 раза? Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2.

2. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, протекающих в газовой фазе и подчиняющихся уравнениям:



а) при увеличении давления в системе в 2 раза?

б) при увеличении объемов газов в 2 раза?

Вариант №2

1. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 10 до 700С, если температурный коэффициент скорости γ равен 2?

2. Скорость реакции A(тв) + 2B(газ) = C(тв) выражается уравнением:  Как изменится скорость реакции, если концентрацию B увеличить в 2 раза?

Вариант №3

1. Скорость некоторой реакции при повышении температуры с 40 до 700С увеличилась в 8 раз. Определить величину γ.

2. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, протекающих в газовой фазе и подчиняющихся уравнениям:



при изотермическом увеличении давления в 2 раза?

Вариант №4

1. На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 9 раз, если температурный коэффициент скорости γ равен 3?

32Как изменится скорость прямой газофазной реакции: 2A = B, порядок которой оценивается как 0,5, при изотермическом уменьшении давления в системе в 3 раза?

Химическое равновесие

Химические реакции бывают необратимыми и обратимыми.

Необратимыми называют реакции, которые протекают только в одном направлении.

В частности, к необратимым реакциям относятся те, которые сопровождаются образованием осадка, газа или малодиссоциирующего вещества (например, Н2О).

Примеры:

BaCl2 + K2SO4  BaSO4↓ + 2KCl

Na2CO3 + 2HCl  2NaCl + CO2↑ + H2O

HCl + KOH  KCl + H2O

Необратимые реакции протекают до конца, т.е до полного израсходования одного из реагентов. Выход продукта в таких реакциях близок к 100%. Практика показывает, что таких реакций не так много.

Обратимыми называют реакции, которые одновременно протекают в двух противоположных направлениях.

Большинство реакций являются обратимыми. Такие реакции не протекают до конца и характеризуются выходом продукта, который всегда <100%. При записи подобных реакций вместо знака равенства пользуются противоположно направленными стрелками.

Примеры:

N2 + 3H2 ⇄ 2NH3

H2 + I2 ⇄ 2HI

2NO + O2 ⇄ 2NO2

Следует отметить, что полностью необратимых реакций в природе не существует. Для любого химического процесса можно подобрать такие условия, при которых он станет обратимым.

Термодинамика равновесных процессов

Рассмотрим обратимую гомогенную реакцию, протекающую в закрытой системе при T = const и p = const, в общем виде:

aA + bB ⇄ cC + dD.

Изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции можно определить по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

где c(A), c(B), c(C) и c(D) − текущие концентрации веществ.

Это уравнение называется изотермой химической реакции или уравнением изотермы Вант-Гоффа.

Согласно I постулату термодинамики в определенный момент система самопроизвольно достигнет равновесного состояния. Такое состояние называют химическим равновесием.

Химическое равновесие − это динамическое состояние системы, которое характеризуется:

1. Энергетической выгодностью, т.е. минимальным значением и отсутствием изменений энергии Гиббса (G = Gmin, ΔG = 0).

2. Постоянством параметров и функций состояния, в том числе концентраций исходных веществ и продуктов реакции. Концентрации веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными концентрациями и обозначаются квадратными скобками, например [A].

Поскольку в состоянии химического равновесия ΔG = 0, можем записать:



При постоянстве внешних условий подлогорифмическое отношение равновесных концентраций является величиной постоянной и называется константой равновесия K.

Тогда:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Заменив натуральный логарифм на десятичный и подставив значение R = 8,31⋅10−3 кДж/моль⋅К, получим:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Это уравнение позволяет производить расчет изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции, а также расчет константы химического равновесия при различных температурах:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Последнее соотношение позволяет определить равновесный состав системы.

Если  << 0, то К >> 1 и равновесие устанавливается при практически полном стехиометрическом израсходовании исходных веществ.

Если  >> 0, то К << 1 и исходные вещества практически не взаимодействуют друг с другом.

Кинетика равновесных процессов

С течением времени скорость любой реакции, измеряемая по убывающим концентрациям исходных веществ, уменьшается, так как по мере взаимодействия веществ их концентрации уменьшаются. Если реакция является обратимой, то одновременно с уменьшением концентраций исходных веществ и, следовательно, с уменьшением скорости прямой реакции будет увеличиваться скорость обратной реакции, так как увеличиваются концентрации продуктов реакции.

Так, для гомогенной реакции:

aA + bB ⇄ cC + dD,

скорость прямой реакции: 

скорость обратной реакции: 

Как только скорости обеих реакций становятся одинаковыми, в системе устанавливается динамическое равновесие и дальнейшее изменение концентрации всех участвующих в реакции веществ прекращается.

Таким образом, в состоянии химического равновесия мы имеем:



Данное соотношение можно преобразовать следующим образом:



Полученная формула показывает, что при обратимых реакциях равновесие наступает тогда, когда отношение произведения равновесных концентраций образующихся веществ к произведению равновесных концентраций вступающих в реакцию веществ, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, станет равно некоторой постоянной для данной реакции величине. Эта величина Кс – константа химического равновесия, заменяющая собой отношение двух постоянных величин kпр. и kобр.. Данная связь константы равновесия с равновесными концентрациями представляет собой выражение закона действующих масс для равновесных систем.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия, так же, как и в выражение закона действующих масс для скорости химической реакции, не входят концентрации веществ, находящихся в твердой фазе.

Например:

3Fe(тв.) + 4H2O(пар) ⇄ Fe3O4(тв.) + 4H2(газ),



Для реакций, протекающих между газами, константа равновесия может быть выражена через парциальные давления газов p:



Например:

2NO + O2 ⇄ 2NO2,



Несложно видеть, что между константой равновесия, выраженной через равновесные концентрации (Kc) и константой равновесия, выраженной через парциальные давления (Kp) существует взаимосвязь:



где Δn – разность числа молекул между левой и правой частями уравнения.

Отметим основные свойства константы равновесия:

1. Численное значение константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от концентраций реагентов (парциальных давлений для газофазных реакций).

2. Катализатор не влияет на величину константы равновесия. Присутствие катализатора в системе лишь приближает момент наступления равновесия.

3. Величина K никогда не бывает равной нулю или бесконечности, т.е., для любой реакции выход отличается от нуля, хотя положение равновесия может быть сильно сдвинуто в любую сторону.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Как уже отмечалось ранее, химическое равновесие всегда отвечает определенным условиям. При изменении внешних параметров (температуры, концентрации, в некоторых случаях – давления) равновесие может нарушиться. Это объясняется тем, что изменение условий неодинаково влияет на скорости прямой и обратной реакций. Через некоторое время эти скорости вновь сравниваются (за счет изменения равновесных концентраций) и наступает состояние равновесия, отвечающее новым условиям. Изменение равновесных концентраций реагирующих веществ, вызванное изменением какого-либо параметра системы, называется смещением, или сдвигом, химического равновесия.

В 1884 г. Ле Шателье сформулировал принцип, который помогает качественно предсказать смещение химического равновесия при изменении одного из параметров:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказано внешнее воздействие, то равновесие сместится в направлении той реакции, которая ослабляет это воздействие.

1. Влияние изменения концентрации.

Введение в равновесную систему дополнительных количеств любого из реагирующих веществ ускоряет ту реакцию, в которой оно расходуется.

Например, в реакции:

2NO + O2 ⇄ 2NO2

повышение концентраций NO или O2 смещает равновесие вправо, повышение концентрации NO2 – влево. Равновесие смещается вправо также при уменьшении концентрации NO2, а при уменьшении концентрации NO или O2 – влево.

2. Влияние температуры.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции.

Таким образом, для того, чтобы судить о влиянии температуры на химическое равновесие, необходимо знать тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции.

Например, реакция:

CO(газ) + H2O(пар) ⇄ CO2(газ) + H2(газ);  = −43,0 кДж

характеризуется отрицательным значением стандартной энтальпии, следовательно, прямая реакция является экзотермической, обратная – эндотермической. Таким образом, при увеличении температуры равновесие сместится в сторону эндотермической, т.е., обратной реакции, а уменьшение температуры сместит равновесие в сторону экзотермической (прямой) реакции.

2. Влияние давления.

Изменение давления оказывает существенное влияние только на реакции, протекающие в газовой фазе.

При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа моль (молекул) газа.

Действительно, уменьшение общего числа молекул в газовой смеси влечет за собой уменьшение давления в системе, что в свою очередь, ослабляет внешнее воздействие.

Так, уравнение обратимого процесса:

N2 + 3H2 ⇄ 2NH3,

показывает, что из четырех молекул в левой части (одной молекулы азота и трех молекул водорода) образуются две молекулы аммиака. Таким образом, повышение давления смещает равновесие вправо, а понижение давления – влево.

В тех случаях, когда в результате реакции число молекул остается постоянным, равновесие при изменении давления не смещается.

К таким реакциям относятся, например:

CO + H2O ⇄ CO2 + H2;

N2 + O2 ⇄ 2NO.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называют обратимыми? Какие необратимыми? Приведите примеры.

2. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте термодинамическое и кинетическое определение состояния химического равновесия.

3. Прекращаются ли реакции после наступления равновесия?

4. Как формулируется закон действующих масс для обратимой реакции?

5. Концентрации каких фаз входят в выражение закона действующих масс для обратимой реакции?

6. Что такое константа равновесия?

7. От каких факторов зависит и от каких не зависит константа равновесия?

8. Может ли К быть равной нулю?

9. Какова взаимосвязь между Kc и Kp?

10. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Какие факторы влияют на химическое равновесие?

11. Сформулируйте частные принципы смещения равновесия при изменении температуры, концентрации, давления.

12. Смещает ли равновесие в системе введение в нее катализатора?