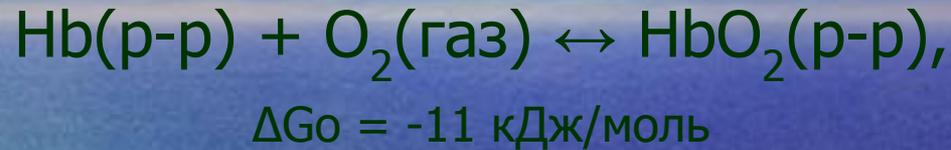
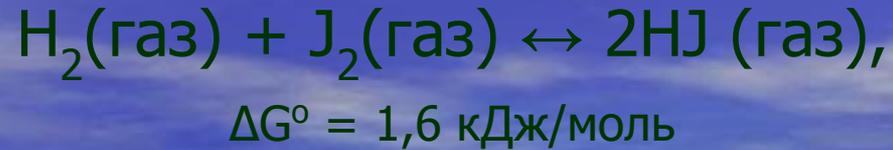
The background of the slide is a photograph of a sunset over a vast body of water. The sky is a mix of deep blue and purple, with soft, wispy clouds. A bright rainbow is visible on the left side of the image, arching over the horizon. The water in the foreground is dark blue with gentle ripples.

Химическое равновесие и химическая кинетика

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



Реакции обратимы, если

$$|\Delta G_{\text{реакции}}| \leq 10 \text{ кДж/моль}$$

Гульдберг, Вааге и Бекетов открыли закон действующих масс (ззм).

Он отражает соотношение между равновесными концентрациями реагирующих веществ. Вытекает из II закона термодинамики.

Для реакции:



$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta G + RT \ln \Pi_c, \text{ где}$$

$$\Pi_c = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}, \text{ в отличие от}$$

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} - \text{это константа равновесия.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{р-ции}} = -RT \ln k_c, \text{ т.к. при равновесии}$$
$$\Delta G^{\circ}_{\text{р-ции}} = 0 \text{ (стандартные условия)}$$

С учетом этого:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\Pi_c}{K}$$

Это уравнение изотермы химической реакции.

при $\Pi_c > K \rightarrow \Delta G > 0$ - в системе будет протекать *обратная реакция*
при $\Pi_c < K \rightarrow \Delta G < 0$ - в системе будет протекать *прямая реакция*

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ:

1) По способу выражения

а) термодинамическая $K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b}$

б) концентрационная $K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$

в) для газов через давление $K_p = \frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b}$

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ:

2) По типу реакции

а) константа диссоциации (ионизации)



б) константа гидролиза



в) константа автопротолиза воды



г) константа образования (нестойкости) комплексов



Влияние температуры на величину константы химического равновесия выражается уравнением:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

K_2 и K_1 – константы равновесия при температурах T_2 и T_1 , соответственно;

ΔH° – стандартная энтальпия данной реакции.

Это уравнение называют *уравнением изобары химической реакции.*

Принцип смещения химического равновесия был сформулирован Ле-Шателье в 1884 году.

Если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменив какое-либо из условий, то в результате протекающих в ней процессов равновесие начнет смещаться в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается.

Это T , C , P (для газов).

! катализаторы не влияют на химическое равновесие

Химическая кинетика – учение о закономерностях протекания химических реакций.

Она рассматривает скорость и механизм реакций.

Их знание позволяет управлять реакциями, выбирать оптимальные условия для их проведения.

По механизму реакции делятся на простые и сложные.

Простые реакции осуществляются посредством однотипных элементарных актов.

Под элементарным актом понимают единичный акт взаимодействия или превращения частиц, в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений.

Для осуществления **сложных реакций** необходимы два или более элементарных акта (биохимические реакции).



Молекулярность реакции – число молекул, участвующих одновременно в элементарном акте.

Различают: **мономолекулярные** (термическое разложение, цис-транс – изомеризации и т. д.),

бимолекулярные ($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$)



тримолекулярные ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$)



Порядок реакции – это эмпирически установленная зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ.

Известны реакции: нулевого порядка
первого порядка
второго порядка
дробного порядка

Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ за единицу времени

$$V = \pm \Delta C_A / \Delta t$$

для реакции $A \rightarrow B$

Средняя скорость

$$V_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Истинная скорость

$$V_{ист} = \pm \frac{dC}{dt}$$

Единица измерения $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$

Гульдберг, Вааге и Бекетов (здм)

Скорость простой реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ



$$V = k \cdot C_A \cdot C_B$$

где $k = V$, если $C_A = C_B = 1$ моль/л

(константа скорости – единичная скорость)

Для гетерогенных реакций

$$C(\text{тв.фазы}) = \text{const}$$

Например: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

$$V = - d(\text{CO}_2) / dt = k \cdot C(\text{CO}_2)$$

**Кинетическое уравнение реакции –
функциональная зависимость
концентрации реагирующих веществ от
времени.**

Они получаются из уравнений здм.

1) Реакции нулевого порядка (скорость не зависит о концентрации исходных веществ). Это гетерогенные реакции.

A → продукты

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad \text{или} \quad dC_A = -kdt$$

После решения уравнения:

$$C_A = C_{A_0} - kt \quad (\text{интегральное})$$

$$\text{Если } C_A = C_{A_0}/2, \quad \text{то} \quad t_{0,5} = C_{A_0}/2k$$

$t_{0,5}$ – период полупревращения веществ

2) Реакции первого порядка

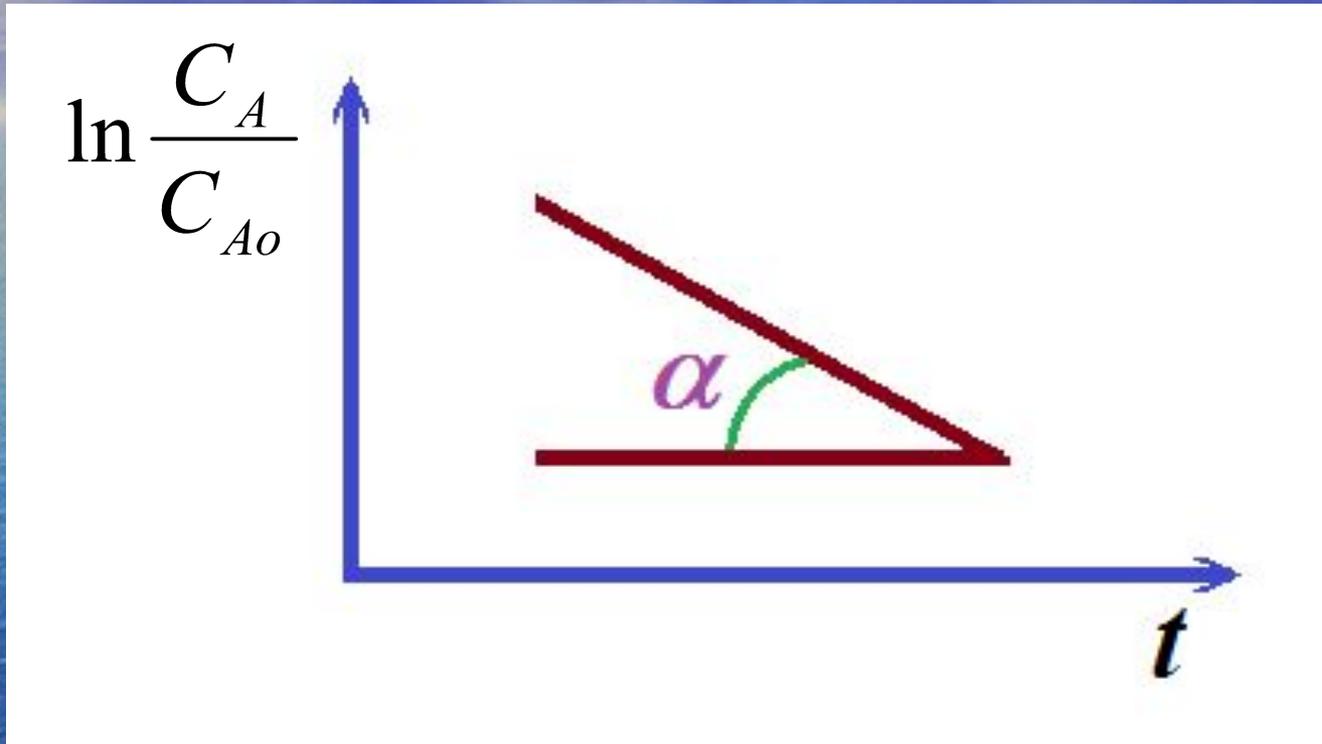
A → продукты реакции

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \quad \text{или} \quad \frac{dC_A}{C_A} = -kdt$$

После интегрирования:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt \quad \text{или} \quad C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt}$$

График зависимости $\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$ от t – прямая линия, где $-\operatorname{tg} \alpha = k$



Для $C_A = C_{A0}/2$ имеем $t_{0,5} = \ln 2/k$,
т.е время полупревращения не зависит от C_A .

3) Реакции второго порядка

$2A \rightarrow$ продукты реакции

или

$A + B \rightarrow$ продукты реакции

$$\frac{-dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \quad \text{или} \quad \frac{dC_A}{C_A^2} = -k dt$$

Интегральное уравнение:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$$

Для $t_{0,5}$ когда $C_A = C_{A_0}/2 \rightarrow t_{0,5} = \frac{1}{k \cdot C_{A_0}}$

Реакции второго порядка – самые распространенные реакции

Есть реакции псевдопервого порядка, если концентрация одного из веществ большая и практически не меняется.



$$C_{(\text{H}_2\text{O})} \approx \text{const} \quad V \approx k \cdot C_{\text{эфир}}$$

Порядок реакции определяется:

1. Физическими методами
2. Химическими методами (по $t_{0,5}$)
3. Биохимическими методами

Порядок реакции	Дифференциальная форма уравнения реакции	Интегральная форма уравнения реакции	$t_{0,5}$	Размерность $t_{0,5}$
0	$-\frac{dC}{dt} = k$	$C_0 - C_t = k \cdot t$	$t_{0,5} = \frac{C_0}{2k}$	$\left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$
I	$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C$	$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t$	$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}$	$\left[\text{с}^{-1} \right]$
II	$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2$	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t$	$t_{0,5} = \frac{1}{C_0 \cdot k}$	$\left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$

Зависимость скорости от температуры может быть различной



Правило Вант-Гоффа (для небольших температур)

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}} \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{T_1 + 10}{T_1}$$

$$\gamma = 2 \div 4 \text{ раз}$$

Но для биохимических реакций

$$\gamma = 1,06 - 1,82 \text{ (при } 310 \pm 5^0 \text{ К)}$$

С. Аррениус создал теорию активных соударений. Уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

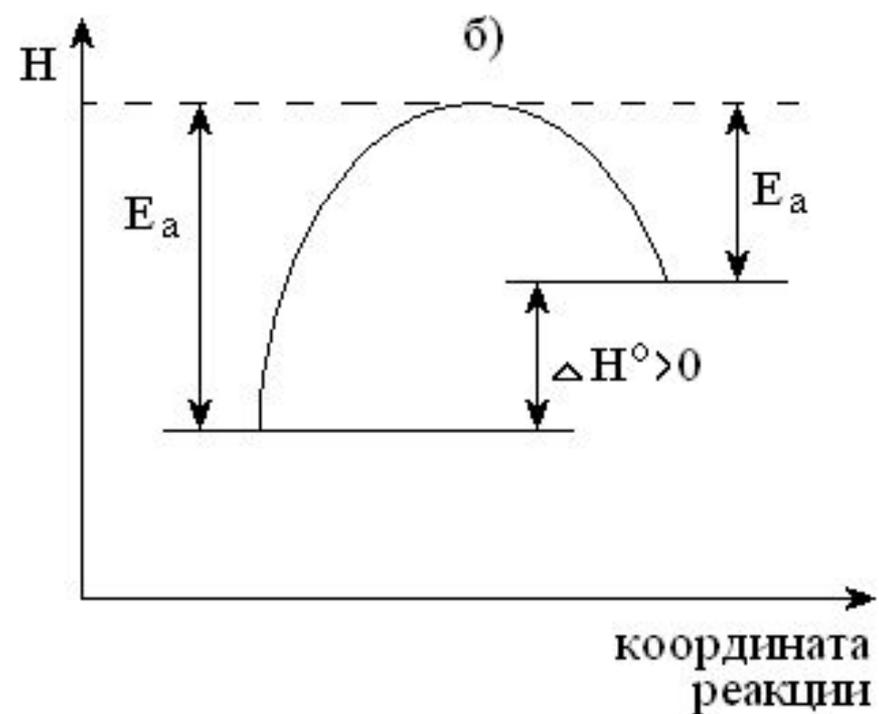
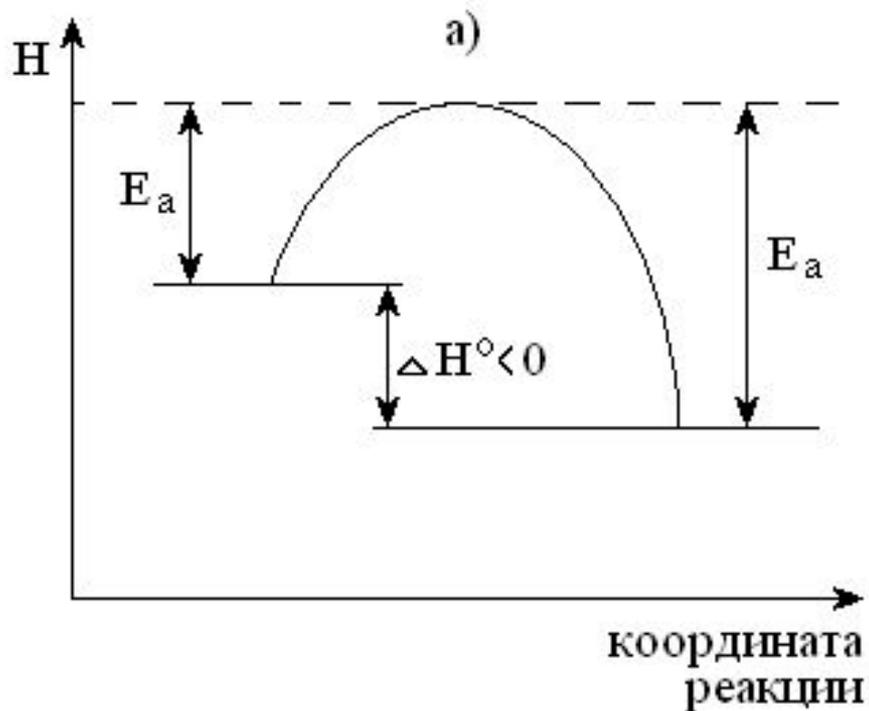
где A – предэкспоненциальный множитель, пропорциональный числу столкновений реагирующих частиц;

E_a – энергия активации реакции;

$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}^\circ}$

e – основание \ln .

На рисунках показаны энергетические профили реакций: а) экзотермической, б) эндотермической.



Энергия активации - тот энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества по пути превращения в продукты реакции, [Дж/моль].

Для двух температур
уравнение Аррениуса имеет вид:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

или

$$E_a = \frac{2,3R \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

k_1 и k_2 – константы скорости при температурах T_1 и T_2

Катализ – это явление изменения скорости химических реакций в присутствии веществ, которые после завершения реакции остаются в неизменном виде и количестве.

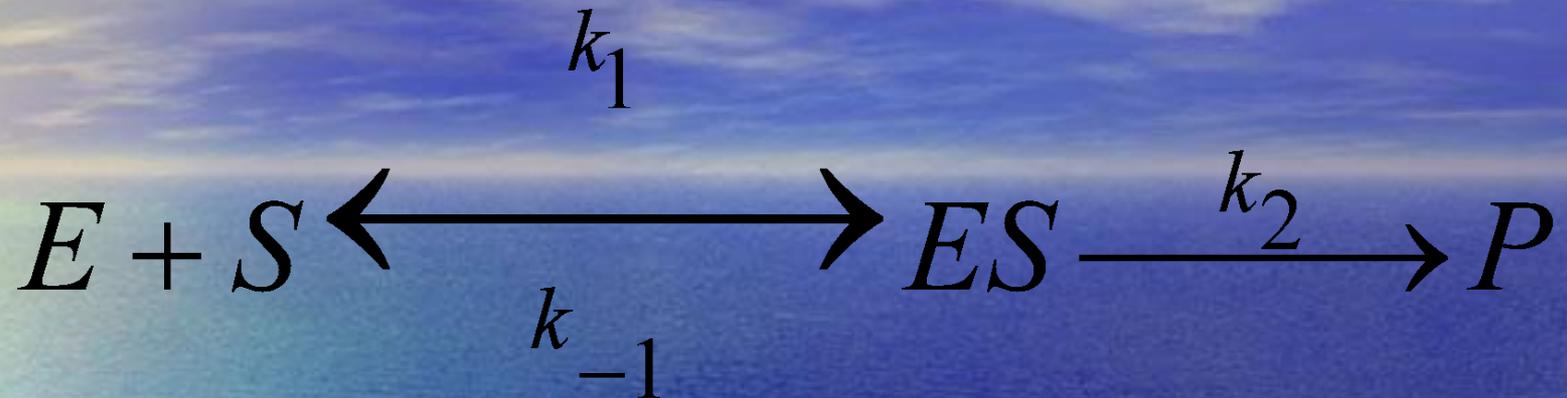
Положительный катализ - увеличение скорости реакции,
отрицательный катализ – уменьшение скорости реакции.

Катализаторы – увеличивают скорость реакции
(вызывают положительный катализ).

Ингибиторы – уменьшают скорость реакции
(вызывают отрицательный катализ).

Каталитические яды выводят катализаторы из строя,
отравляя их.

Для ферментативных процессов:



где E – энзим (фермент);

S – субстрат, вещество на которое действует фермент;

ES – фермент-субстратный комплекс или интермедиат;

P – продукты реакции.

Михаэлис и Ментен дали уравнение ферментативного катализа (уравнение Михаэлиса – Ментен)

$$V_{ст} = V_o = \frac{V_m \cdot [S]}{k_M + [S]}$$

$V_{ст}$ – стационарная скорость (она равна начальной скорости);

$[S]$ – равновесная концентрация субстрата;

K_M – константа Михаэлиса, равная $k_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

V_m – максимальная скорость процесса, равная $V_m = k' \cdot C_0(E)$
где $C_0(E)$ – начальная концентрация фермента, k' - число оборотов фермента.

Ферменты - белковые вещества.
Содержат один или несколько
активных центров, где и
происходит превращение
субстратов.

Металлоферменты – содержат
ионы металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и
др.)

Механизм действия ферментов заключается в изменении пути процесса превращения реагентов в продукты. Новый путь характеризуется меньшим энергетическим барьером, т.е. меньшей энергией активации.

Обычно $E_{\text{акт}}$ 10-100 кДж/моль

Ферменты ускоряют реакции в 10^4 - 10^5 раз.

Каталитические реакции – сложные, многостадийные. Катализатор участвует в элементарном акте.

Итак, на скорость химических реакций оказывают влияние:

- **природа реагирующих веществ;**
- **концентрации исходных веществ;**
- **температура;**
- **катализаторы;**
- **давление (если реагируют газообразные вещества).**



**БЛАГОДАРЮ
ЗА ВНИМАНИЕ!**