

Рис. 1. Зависимость концентрации исходных веществ (кривая 1) и продуктов реакции (кривая 2) от времени .

уменьшается во времени ($C_2 < C_1$, $\Delta C < 0$), а концентрация каждого из продуктов реакции (кривая 2) возрастает ($C'_2 > C'_1$, $\Delta C > 0$). Следовательно, среднюю скорость (V_{cp}) в интервале времени $t_1 \div t_2$ можно выразить следующим образом:

$$V_{cp} = \pm (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm \Delta C / \Delta t. \quad (1)$$

Средняя скорость является грубым приближением, т.к. в интервале времени $t_1 \div t_2$ она не остается постоянной. Истинная или мгновенная скорость (V) в момент времени t определяется следующим образом:

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\pm \Delta C / \Delta t) = \pm dC / dt = \pm C'_t = \operatorname{tg} \alpha, \quad (2)$$

т.е. мгновенная скорость химической реакции равна первой производной от концентрации одного из веществ по времени и определяется как tg угла наклона касательной к кривой $C_A = f(t)$ в точке, соответствующей данному моменту времени t : $dC / dt = \operatorname{tg} \alpha$.

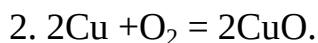
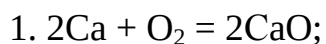
Скорость химической реакции зависит от различных факторов:

- природы реагирующих веществ;
- их концентрации;
- температуры протекания процесса;
- присутствия катализатора.

Рассмотрим более подробно влияние каждого из перечисленных факторов на скорость химической реакции.

Влияние природы реагирующих веществ

Например, взаимодействие кальция и меди с кислородом протекает в соответствии с уравнениями реакций:



Первый процесс протекает со скоростью V_1 , второй – V_2 , причем, $V_1 \gg V_2$.

Закон действующих масс

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс. Этот закон установлен норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге в 1867 г. Он формулируется следующим образом: **при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению**

концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для химической реакции, протекающей по уравнению, записанному в общем виде



математическое выражение закона действующих масс, называемое кинетическим уравнением химической реакции, имеет вид

$$V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (4)$$

где V – скорость химической реакции; $[A]$, $[B]$ – молярные концентрации реагентов A и B ; a и b – стехиометрические коэффициенты для реагентов A и B в уравнении реакции; k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции.

Ее физический смысл становится понятным, если принять $[A] = [B] = 1$ моль/л, тогда $k = V$ (константа скорости численно равна скорости химической реакции при концентрациях компонентов 1 моль/л), или удельная (единичная) скорость.

Константа скорости химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Для гомогенных газовых систем существует прямо пропорциональная зависимость между концентрацией газов и их парциальным давлением, определяемая уравнением Менделеева-Клапейрона:

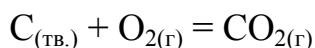
$$P_i V = \left(\frac{m_i}{M_i} \right) RT; \quad P_i V = \nu_i RT, \Rightarrow P_i = C_i RT, \quad (5)$$

где C_i – молярная концентрация i -того компонента в системе, моль/л; P_i – парциальное давление i -того компонента в системе.

Учитывая вышесказанное, математическое выражение закона действующих масс для уравнения химической реакции (3), протекающей в газовой фазе, можно записать в виде

$$V = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b. \quad (6)$$

В случае гетерогенных реакций в математическое выражение закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Вещества, находящиеся в конденсированном состоянии (твердом или жидком), реагируют лишь на поверхности раздела фаз, которая остается неизменной, поэтому концентрация веществ (поверхностная) постоянна и входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля:



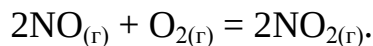
закон действующих масс запишется так:

$$V = k' \cdot [C] \cdot [O_2] = k \cdot [O_2],$$

где $k = k' \cdot [O_2]$.

Примеры.

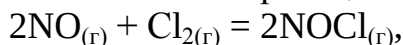
1. Запишите математическое выражение закона действующих масс для гомогенной реакции:



Решение:

$$V = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2] \text{ или } V = k \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}.$$

2. Как изменится скорость химической реакции:



если концентрацию первого реагирующего вещества увеличить в 3 раза?

Решение: до изменения условий скорость данной гомогенной химической реакции выражалась уравнением

$$V = k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2]$$

Концентрации веществ и скорость химической реакции при изменении условий выделим штрихом ('). При изменении условий: $C'_{NO} = 3 \cdot C_{NO}$, тогда

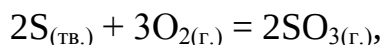
$$V' = k \cdot 3^2 [NO]^2 \cdot [Cl_2] = 9 \cdot k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2]$$

Найдем, во сколько раз изменилась скорость химической реакции при увеличении концентрации первого реагирующего вещества в 3 раза:

$$\frac{V'}{V} = \frac{9kC_{NO}^2 C_{Cl_2}}{kC_{NO}^2 C_{Cl_2}} = 9.$$

Ответ: скорость химической реакции увеличится в 9 раз.

3. Как изменится скорость химической реакции:



если давление в системе уменьшить в 2 раза?

Решение: до изменения условий (уменьшение давления) скорость данной гетерогенной химической реакции выражалась уравнением

$$V = k \cdot [O_2]^3 = k \cdot (P_{O_2})^3.$$

После уменьшения давления в системе в 2 раза парциальное давление кислорода, как и его молярная концентрация, также уменьшается в 2 раза: $P'_{O_2} = 1/2 P_{O_2}$, тогда

$$V' = k \cdot (P'_{O_2})^3 = k \cdot (1/2 P_{O_2})^3 = 1/8 k \cdot (P_{O_2})^3;$$

отсюда

$$\frac{V'}{V} = \frac{\frac{1}{8} k P_{O_2}^3}{k P_{O_2}^3} = \frac{1}{8}.$$

Ответ: скорость химической реакции уменьшится в 8 раз.

Зависимость скорости химической реакции от температуры

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа: *при увеличении температуры на каждые 10° скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.*

Математически это запишется следующим образом:

$$\frac{V_{t+10}}{V_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma, \quad (7)$$

где: V_t и k_t – скорость и константа скорости химической реакции при температуре t ; V_{t+10} и k_{t+10} – скорость и константа скорости химической реакции при температуре $t+10$; γ – температурный коэффициент скорости химической реакции, показывающий во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов; для большинства реакций значения $\gamma = 2 \div 4$.

В общем случае, когда температура процесса изменилась на Δt , уравнение (7) можно преобразовать к виду

$$\frac{V_{t+\Delta t}}{V_t} = \frac{k_{t+\Delta t}}{k_t} = \gamma^{\Delta t/10}. \quad (8)$$

Уравнение Аррениуса. Уравнения (7) и (8) лишь приближенно оценивают зависимости $V = f(t)$ и $k = f(t)$. Функциональная зависимость константы скорости химической реакции (скорости химической реакции) от температуры была установлена шведским ученым Св. Аррениусом (1889 г.). Она выражается уравнением, названным в его честь уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a/RT}, \quad (9)$$

где: A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации химической реакции.

A и E_a являются важными характеристиками каждой химической реакции. Выясним физический смысл этих величин.

Предэкспоненциальный множитель

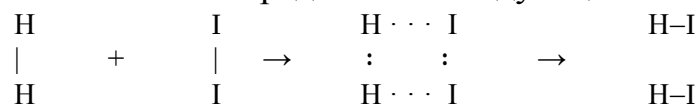
$$A = p \cdot z, \quad (10)$$

где z – число соударений молекул реагирующих веществ в единице объема за единицу времени; p – стерический (вероятностный) фактор, учитывает влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции (или константу скорости). Значения $p = 10^{-9} \div 1$. Малые значения p отвечают реакциям между сложными по своей структуре органическими соединениями.

Энергия активации химической реакции. Не все сталкивающиеся молекулы взаимодействуют с образованием продуктов реакции, а только те активные молекулы, которые обладают достаточной энергией, чтобы разорвать или ослабить связи в исходных молекулах, создав возможность образования новых молекул.

Например, при химическом взаимодействии: $H_2 + I_2 = 2HI$ должны разорваться связи $H-H$ и $I-I$ и образоваться связи $H-I$. В некоторый момент времени возникает переходное состояние, когда одни связи не полностью

разорвались, а другие уже начали формироваться. Такой нестабильный ассоциат называется активным (активированным) комплексом. Его образование можно представить следующей схемой:



Исходные вещества Активный комплекс Продукты реакции

Для образования активного комплекса нужно преодолеть некоторый энергетический барьер, затратив энергию E_A . Эта энергия и есть **энергия активации** – некоторая избыточная энергия, по сравнению со средней при данной температуре энергией, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновения были эффективными.

В общем случае для химической реакции $A + B = C + D$ переход от исходных веществ А и В к продуктам реакции С и D через состояние активного комплекса $A + B = A \cdots B = C + D$ схематически можно представить в виде энергетических диаграмм (рис.2).

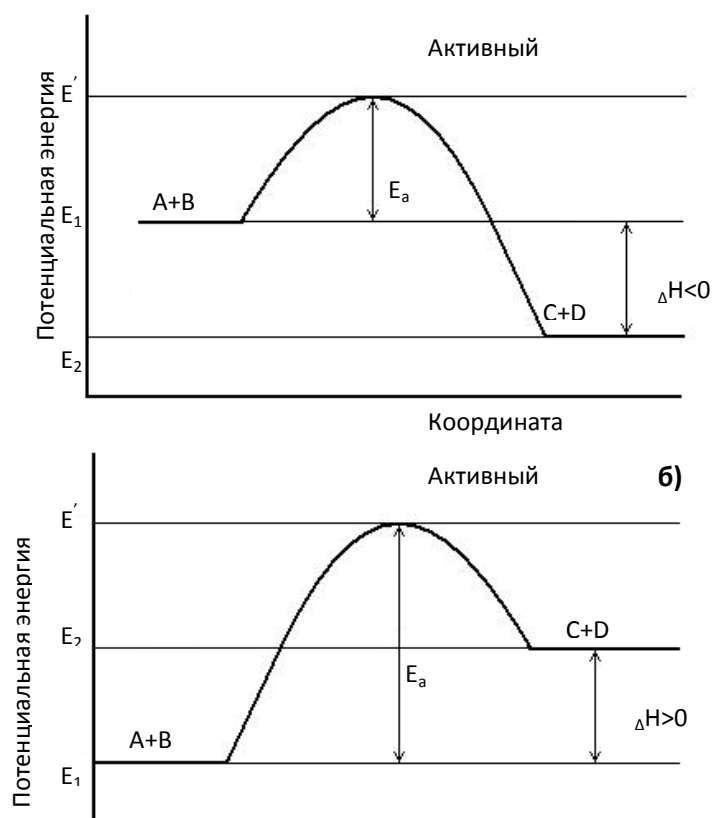


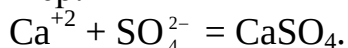
Рис. 2. Энергетическая диаграмма для реакции:
а) экзотермической; б) эндотермической

Энергия активации E_A – один из основных параметров, который характеризует скорость химического взаимодействия. Она зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше E_A , тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. При повышении температуры число активных частиц сильно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Обычно реакции между веществами с прочными ковалентными связями характеризуются большими значениями E_A и идут медленно, например:

а) взаимодействия между органическими веществами		Скорость этих процессов при стандартных условиях близка к нулю
б) $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$		
в) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$		

Низкими значениями E_A и очень большими скоростями характеризуются ионные взаимодействия в растворах электролитов. Например:



Объясняется это тем, что разноименно заряженные ионы притягиваются друг к другу и не требуется затрат энергии на преодоление сил отталкивания взаимодействующих частиц.

Влияние катализатора

Изменение скорости реакции под воздействием малых добавок особых веществ, количество которых в ходе процесса не меняется, называется катализом.

Вещества, изменяющие скорость химической реакции, называются катализаторами (вещества, изменяющие скорость химических процессов в живых организмах – ферменты). Катализатор в реакциях не расходуется и в состав конечных продуктов не входит.

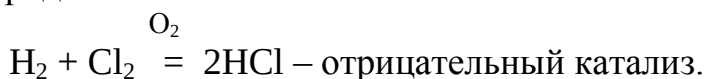
Химические реакции, протекающие в присутствии катализатора, называются каталитическими. Различают положительный катализ – в присутствии катализатора скорость химической реакции возрастает - и отрицательный катализ (ингибирование) – в присутствии катализатора (ингибитора) скорость химической реакции замедляется.

Примеры:

1. Окисление сернистого ангидрида в присутствии платинового катализатора:



2. Замедление процесса образования хлороводорода в присутствии кислорода:



Различают: а) гомогенный катализ – реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему; б) гетерогенный катализ – реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз.

Механизм действия катализатора. Механизм действия положительных катализаторов сводится к уменьшению энергии активации

реакции. При этом образуется активный комплекс с более низким уровнем энергии и скорость химической реакции сильно возрастает. На рис. 3 представлена энергетическая диаграмма химической реакции, протекающей в отсутствие (1) и в присутствии (2) катализатора.

Если медленно протекающую реакцию $A + B = AB$ вести в присутствии катализатора K , то катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение: $A + K = AK$.

Энергия активации этого процесса мала. Промежуточное соединение AK – реакционноспособно, оно реагирует с другим исходным веществом, при этом катализатор высвобождается и выходит из зоны реакции:

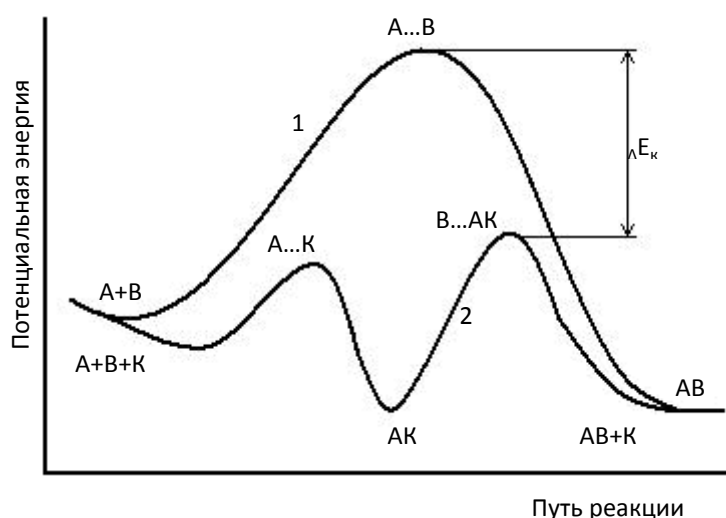
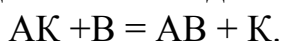


Рис 3. Энергетическая схема хода реакции в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) катализатора.

Суммируя оба процесса, получаем уравнение быстро протекающей реакции: $A + B + (K) = AB + (K)$.

Пример. Окисление сернистого ангидрида с участием катализатора NO : $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ – медленная реакция;

При введении катализатора – NO – образуется промежуточное соединение: $2NO + O_2 = 2NO_2$.

Далее: $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ – быстрая реакция.

В гетерогенном катализе ускоряющее действие связано с адсорбцией. Адсорбция – явление поглощения газов, паров, растворенных веществ поверхностью твердого тела. Поверхность катализатора неоднородна. На ней имеются так называемые активные центры, на которых происходит адсорбция реагирующих веществ, что увеличивает их концентрацию.

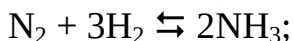
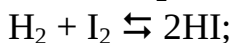
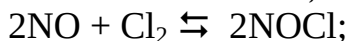
Есть и такие вещества, которые усиливают действие катализатора, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются промоторами.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Общие представления о химическом равновесии. Константа химического равновесия

Химические реакции, в результате которых хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, называются необратимыми, протекающими до конца. В уравнениях таких реакций принято ставить знак “=”.

Однако большинство реакций являются обратимыми, т.е. идущими в двух противоположных направлениях (прямом и обратном). Особенность таких реакций: они не протекают до конца, в системе всегда остается каждое из исходных веществ. Примеры:



Все обратимые реакции идут до состояния равновесия. Реакция, протекающая в правую сторону ($\rightarrow$) – прямая реакция, а в левую сторону ($\leftarrow$) – обратная реакция. Кинетические кривые для прямой (1) и обратной (2) реакции представлены на рис. 4.

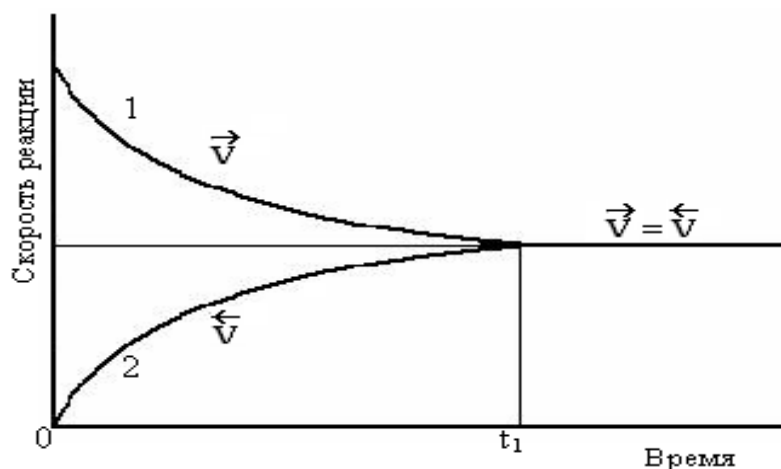


Рис. 4. Зависимость скорости химической реакции: прямая реакция (кривая 1), обратная реакция (кривая 2) – от времени.

Со временем скорость прямой реакции, $V^{\rightarrow}$, уменьшается, а скорость обратной, $V^{\leftarrow}$, возрастает. В некоторый момент времени $V^{\rightarrow}$ становится равной $V^{\leftarrow}$, наступает химическое равновесие (частный случай термодинамического равновесия).

Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции $V^{\rightarrow}$ равна скорости обратной реакции $V^{\leftarrow}$. Равенство $V^{\rightarrow} = V^{\leftarrow}$ является кинетическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянством величины энергии Гиббса системы $G_{p,T}$. Равенство $\Delta G_{p,T} = 0$ является термодинамическим условием химического равновесия.

Концентрации исходных веществ и продуктов реакции (реагирующих веществ), которые устанавливаются при химическом равновесии, называют равновесными. Обычно их обозначают при помощи квадратных скобок, например, $[NO]$, $[Cl_2]$, $[NOCl]$, в отличие от неравновесных концентраций, C_{NO} , C_{Cl_2} , C_{NOCl} .

Химическое равновесие является динамическим или подвижным. Это означает, что в системе, находящейся в состоянии химического равновесия, с равной скоростью идут прямой и обратный процессы, поэтому в системе видимых изменений не наблюдается, т.е. макроскопические параметры, в том числе концентрации веществ, остаются постоянными.

Допустим, что в гомогенной системе протекает обратимая химическая реакция:



В соответствии с законом действия масс:

$$V^{\rightarrow} = k^{\rightarrow} \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (2)$$

$$V^{\leftarrow} = k^{\leftarrow} \cdot [C]^c \cdot [D]^d. \quad (3)$$

В состоянии химического равновесия $V^{\rightarrow} = V^{\leftarrow}$ или

$$k^{\rightarrow} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k^{\leftarrow} \cdot [C]^c \cdot [D]^d. \quad (4)$$

После преобразования:

$$\frac{k^{\rightarrow}}{k^{\leftarrow}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K , \quad (5)$$

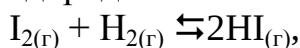
где K – константа равновесия химической реакции.

Закон действия масс для обратимых химических процессов формулируется следующим образом: отношение произведения равновесных молярных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных молярных концентраций исходных веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов, при данной температуре равно постоянной величине, называемой константой химического равновесия.

Константа равновесия, как следует из выражения (5), равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций. Она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л. В этом заключается физический смысл константы химического равновесия K .

Константа равновесия зависит от температуры протекания процесса (поскольку $k^{\rightarrow}$ и $k^{\leftarrow}$ зависят от температуры) и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации и наличия катализатора.

Например, для гомогенной химической реакции синтеза и разложения йодоводорода:



выражение для константы химического равновесия будет иметь вид

$$K = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}.$$

Если в гетерогенной системе протекает обратимая химическая реакция, то к ней также применим закон действующих масс, но в выражение для константы химического равновесия не входят концентрации реагирующих веществ, находящихся в конденсированном состоянии (твердом или жидком), т.к. их концентрации остаются, как правило, постоянными и входят в значение соответствующих констант скоростей химической реакции. Например, для гетерогенной реакции (термического разложения) карбоната кальция:



выражение для константы химического равновесия будет иметь вид $K=[CO_2]$.

Константа химического равновесия связана с изменением энергии Гиббса химической реакции (изобарно-изотермическим потенциалом) ΔG уравнением

$$\Delta G = -RT \ln K \text{ или } K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)); T – абсолютная температура, К; K – константа равновесия.

При стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$):

$$\Delta G^0_{298} (\text{кДж}) = -5,71 \cdot \lg K_{298}.$$

Приведенное уравнение позволяет по величине ΔG вычислить K , а затем и равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов.

Если:

- $K > 1$, то $\Delta G < 0$, в равновесной смеси преобладают продукты взаимодействия, равновесие смещено вправо (протекает прямая реакция);
- $K < 1$, то $\Delta G > 0$, в равновесной смеси преобладают исходные вещества, равновесие смещено влево (обратная реакция);
- $K = 1$, то $\Delta G = 0$, скорости прямой и обратной реакций равны между собой, состояние химического равновесия.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока постоянны параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Через некоторое время в системе вновь наступает равновесие, характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех веществ. *Процесс перехода системы от одного равновесного состояния к другому называется смещением или сдвигом химического равновесия.*

Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше. Например, если при изменении

внешних условий равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($V^{\rightarrow} > V^{\leftarrow}$), то равновесие смещается вправо.

В общем случае направление смещения равновесия определяется принципом Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.*

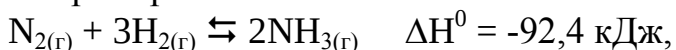
Смещение равновесия может быть вызвано:

- изменением температуры;
- изменением концентрации одного из реагентов;
- изменением давления.

Остановимся на влиянии каждого из этих факторов на состояние химического равновесия более подробно.

Изменение температуры. Повышение температуры вызывает увеличение константы скорости эндотермического процесса ($\Delta H^0_T > 0$ и $\Delta U^0_T > 0$) и уменьшение константы скорости экзотермического процесса ($\Delta H^0_T < 0$ и $\Delta U^0_T < 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермической реакции, а при понижении температуры – экзотермической реакции.

Например:



т.е. прямой процесс экзотермический, следовательно, при увеличении температуры равновесие сместится влево (в сторону протекания обратной реакции).

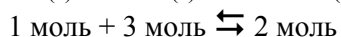
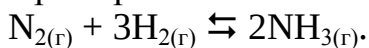
Изменение концентрации. При увеличении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, а уменьшение концентрации какого-либо вещества смещает равновесие в сторону его образования.



увеличение концентрации хлороводорода приводит к смещению равновесия вправо (в сторону протекания прямой реакции). Этот же результат можно получить при уменьшении концентрации водорода или хлора.

Изменение давления. Если в реакции участвует несколько газообразных веществ, то при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего количества молей газообразных веществ в газовой смеси и, соответственно, в сторону уменьшения давления в системе. Наоборот, при понижении давления равновесие смещается в сторону образования большего количества молей газа, что вызывает увеличение давления в системе.

Пример:



При увеличении давления в системе равновесие данной реакции смещается вправо (в сторону протекания прямой реакции).

Если в прямой и обратной реакциях участвует одинаковое количество молей газообразных веществ, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Катализатор на смещение равновесия влияния не оказывает, он только ускоряет наступление химического равновесия.