

ЛЕКЦИЯ №3

КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ – это изменение концентрации реагирующего вещества за единицу времени в единице объема системы – для гомогенной реакции, или на единице площади поверхности раздела фаз – для гетерогенной реакции.

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

где V – скорость реакции (моль/л*с)

ΔC – изменение концентрации (моль/л)

$\Delta \tau$ – интервал времени (с)

СИСТЕМА – одно или несколько веществ, физически отграниченных от внешней среды.

Система может быть замкнутой или открытой. В открытой системе возможен обмен веществом и энергией с внешней средой.

ФАЗА – это часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы меняются скачком.

ГОМОГЕННАЯ СИСТЕМА – система, состоящая из одной фазы. Например, воздух, любая газовая смесь, раствор соли в воде (без осадка), однородный сплав металлов.

ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА – система, состоящая из нескольких фаз. *Например, вода со льдом, любой раствор с осадком, эмульсия масла в воде и т.д.*

2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

2а) Влияние концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается

законом действия масс (закон Гульдберга и Вааге).

ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС – *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.*

Т.е. для реакции $aA + bB \rightarrow C$ закон действия масс имеет вид $V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$. Здесь k – константа скорости данной реакции, $[A]$ и $[B]$ – молярные концентрации веществ А и В (моль/л), a и b – стехиометрические коэффициенты реакции.

Например:

1. $3H_2_{(газ)} + N_2_{(газ)} \rightarrow 2NH_3$; $V = k \cdot [H_2]^3 \cdot [N_2]$.
2. $2NaOH_{(р-р)} + H_2SO_4_{(р-р)} \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$; $V = k \cdot [NaOH]^2 \cdot [H_2SO_4]$.
3. $CaO_{(тв)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow Ca(OH)_2$; $V = k$. В данном случае оксид кальция – твердое вещество, вода – жидкость, концентрации нет – есть определенное количество оксида кальция и определенное количество воды. Таким образом, если реагирующие вещества не являются газами или не находятся в растворе, то их концентрации считаются равными единице.

2б) Влияние природы реагирующих веществ

Для того, чтобы произошла химическая реакция (то есть, чтобы образовались новые молекулы), необходимо сначала разорвать связи между атомами в молекулах исходных веществ. Для этого надо затратить определенную энергию. Если исходные молекулы этой энергией не обладают, то их столкновение не при-

ведет к химическому взаимодействию. Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы вступить в химическую реакцию, называется **ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ** (E_A , кДж/моль) данной реакции.

Например, при взаимодействии водорода с галогенами реакция с фтором протекает мгновенно со взрывом, реакция с хлором идет только на свету, а для взаимодействия с бромом и йодом требуется нагревание. В данных реакциях природа первого реагента остается неизменной (водород), а природа второго меняется (галогены). При этом молекулы фтора обладают огромной внутренней энергией (фтор – самый активный химический элемент) и ее с избытком хватает для реакции с водородом; внутренней энергии молекул хлора уже недостаточно для подобного взаимодействия – требуется дополнительная энергия света; энергии брома и йода еще ниже, поэтому достичь энергии активации в этих случаях можно только при повышении температуры.

(Написать уравнения реакций)...

2в) Влияние температуры

Большинство химических реакций протекает быстрее при повышении температуры, так как возрастает кинетическая энергия молекул и, следовательно, число столкновений молекул в единицу времени. Кроме того, возрастает число молекул, обладающих энергией активации, то есть способных к химическому взаимодействию.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется **эмпирическим правилом Вант-Гоффа**: *при повышении температуры на каждые 10 градусов, скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза.*

Изменение скорости реакции при любом изменении температуры рассчитывается по **формуле Вант-Гоффа**: *(написать формулу)...*

2г) Влияние катализатора

КАТАЛИЗАТОР – это вещество, ускоряющее протекание химической реакции, но не расходуемое в результате нее.

ИНГИБИТОР – это катализатор отрицательного действия, то есть вещество, замедляющее химическую реакцию, но не расходуемое в результате нее.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ – это реакции, протекающие в присутствии катализатора.

КАТАЛИЗ – явление изменения скорости реакции под действием катализатора.

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ – процесс, при котором реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу, например, газовую или жидкую.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ – процесс, при котором реагенты и катализатор находятся в разных фазах. Например, катализатор твердый, а реагенты жидкие или газообразные. При гетерогенном катализе реакция идет на поверхности катализатора, причем реагенты *адсорбируются* (то есть оседают и закрепляются) на его активных центрах (особых атомных группах, определенным образом ориентированных в пространстве), где и происходит каталитический процесс.

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции бывают *обратимыми* и *необратимыми*. **Необратимые** реакции протекают до конца, т.е. до полного израсходования одного из реагирующих веществ. **Обратимые** реакции протекают не до конца. В определенный момент времени помимо прямой реакции начинается обратная. Прямая и обратная реакции протекают одновременно, но с разными скоростями. Когда скорость обратной реакции становится равна скорости прямой – наступает *химическое равновесие*. При химическом равновесии никаких изменений в системе заметить нельзя, т.к. количество веществ, прореагировавших с образованием продукта реакции, равно количеству продукта, распавшегося до исходных реагентов.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ – *это динамическое состояние системы в котором при постоянстве внешних условий скорости прямой и обратной реакций равны.*

Состояние равновесия является динамическим (т.е. подвижным) потому, что достаточно небольшого внешнего воздействия, чтобы вывести систему из этого состояния. Таким образом, равновесное состояние неустойчиво.

КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Константой химического равновесия называется отношение константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции.

Таким образом, *константа химического равновесия равна отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.*

(Записать формулу)...

Концентрации веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются **равновесными концентрациями**. Численное значение константы равновесия характеризует **выход продукта реакции**. Чем оно больше, тем больше выход продукта.

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Химическое равновесие можно преднамеренно сместить в сторону продуктов реакции (например, для того, чтобы получить больший выход продукта) или в сторону исходных веществ (если данная реакция по какой-либо причине нежелательна). Для того, чтобы вывести систему из состояния равновесия, необходимо изменить внешние условия.

Направление смещения химического равновесия в зависимости от изменения внешних факторов описывается *принципом Ле Шателье*.

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ – *если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону процесса, уменьшающего это воздействие.*

Внешнее воздействие может выражаться в изменении температуры, давления или концентрации реагирующих веществ.

- **ТЕМПЕРАТУРА** – при повышении температуры равновесие смещается в сторону **эндотермической** реакции (идущей с поглощением теплоты), а при понижении – в сторону **экзотермической** (идущей с выделением теплоты).
- **ДАВЛЕНИЕ** – при повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, приводящей к уменьшению объема системы. Уменьшение давления смещает равновесие в сторону реакции, протекающей с увеличением объема системы. Если объем системы не изменяется в

ходе реакции, то давление не влияет на смещение химического равновесия. *(Все это верно только для реакций, протекающих с участием газообразных реагентов).*

- **КОНЦЕНТРАЦИЯ** – при увеличении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону реакции, приводящей к расходу этого вещества. При уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

*Таким образом, чтобы увеличить выход продукта реакции, концентра-
ции исходных реагентов необходимо повышать, а продукт непрерывно
отводить из системы, что и делается на производстве.*

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Катализатор не смещает химическое равновесие. Он изменяет энергию активации прямой и обратной реакций на одну и ту же величину, т.е. одинаково увеличивает скорости как прямой, так и обратной реакций. Таким образом, присутствие в системе катализатора ускоряет наступление химического равновесия, но никак не влияет на выход продукта реакции.

Задания для самостоятельного выполнения:

1. Напишите математические выражения для скоростей реакций, протекающих по уравнениям:

$$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$$
2. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при увеличении температуры на 60 градусов скорость реакции возросла в 10 раз?
3. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, если концентрации исходных веществ увеличить в 4 раза?

4. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен 3.