

## 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 )

$\Delta C$  – 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, концентрации 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.