

## Лекция №5 Химическая кинетика. Катализ. Химическое равновесие

**Химическая кинетика** - учение о скорости химических реакций и её зависимости от различных факторов.

**Система** - рассматриваемое вещество или совокупность веществ. При этом системе противопоставляется внешняя среда - вещества, окружающие систему. Обычно система физически отделена от среды.

**Гомогенной** называется система, состоящая из одной фазы, **гетерогенной** - система, состоящая из нескольких фаз.

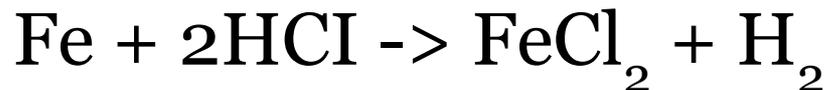
**Фазой** называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно.

## Реакции бывают:

- **Гетерогенные**

Если реакция протекает между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз, образующих систему.

Например, растворение металла в кислоте



может протекать только на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующие вещества.

- **Гомогенные**

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Например, при сливании (и перемешивании) растворов серной кислоты и тиосульфата натрия помутнение, вызываемое появлением серы, наблюдается

во всем объеме раствора:



В связи с этим скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно.

**Скоростью гомогенной** реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

$$V_{\text{гомог.р.}} = \frac{n_2 - n_1}{v(\tau_2 - \tau_1)} = \frac{\Delta n}{v\Delta\tau}$$

$$\frac{\Delta n}{v} = \Delta c$$

$$v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta\tau}$$

$$\left[ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$$

**Скоростью гетерогенной** реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице поверхности фазы.

$$V_{\text{гетер.р.}} = \frac{n_2 - n_1}{S(\tau_2 - \tau_1)} = \frac{\Delta n}{S\Delta\tau}$$

## **Факторы, влияющие на скорость химической реакции:**

- природа реагирующих веществ;
- их концентрации;
- температура;
- присутствие в системе катализаторов.

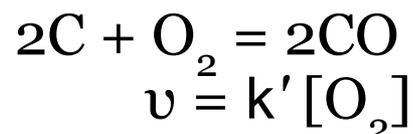
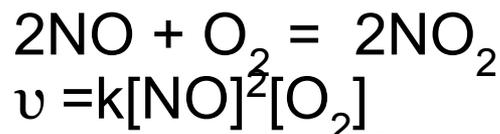
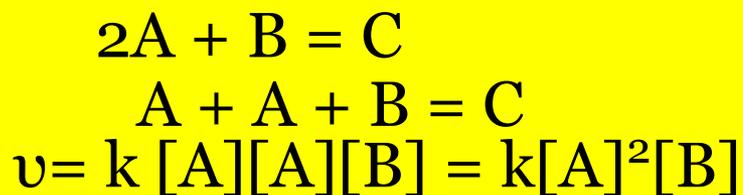
Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакция.

# Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

## Закон действующих масс

К.М. Гульдберг и П. Вааге (1867 г.):

При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая концентрация входит в произведение в степени, равной коэффициенту, стоящему перед формулой данного вещества в уравнении реакции.



Величина константы скорости  $k$  зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ.

## Зависимость скорости реакции от температуры

### Правило Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые  $10^{\circ}\text{C}$  скорость реакции и константа скорости увеличиваются в 2-4 раза.

$$\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

или

$$\frac{\tau(t_2)}{\tau(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где  $V(t_2)$  и  $V(t_1)$  – скорости химической реакции при соответствующих температурах;  $\tau(t_2)$  и  $\tau(t_1)$  – продолжительность химической реакции при соответствующих температурах;  $\gamma$  – температурный коэффициент Вант-Гоффа, который может принимать числовое значение в интервале 2-4.

Правило Вант-Гоффа довольно грубо описывает зависимость скорости от температуры. Значительно более точно зависимость константы скорости  $k$  от температуры описывается **уравнением Аррениуса**

$$K = A \exp \left[ \frac{-E_a}{RT} \right]$$

где  $K$  – константа скорости химической реакции;

$E_a$  – энергия активации;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$A$  – предэкспоненциальная постоянная, пропорциональна числу столкновения частиц;

$\exp$  – основание натуральных логарифмов.

Величина энергии активизации может быть определена, если известны два значения константы скорости  $K_1$  и  $K_2$  при температуре соответственно  $T_1$  и  $T_2$ , по следующей формуле:

$$E_a = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot \lg \left( \frac{K_2}{K_1} \right)}{T_2 - T_1}$$

Это - **уравнение Аррениуса**, показывающее, что при данной температуре константа скорости определяется энергией активации.

$E_a$  - энергия активации,

$R$  — газовая постоянная,

$e$  - основание натурального логарифма ( $e = 2,7183$ ),

$C$  - коэффициент пропорциональности.

Чем выше энергия активации, тем ниже константа скорости и сама скорость химической реакции.

## Теория соударений

Согласно этой теории:

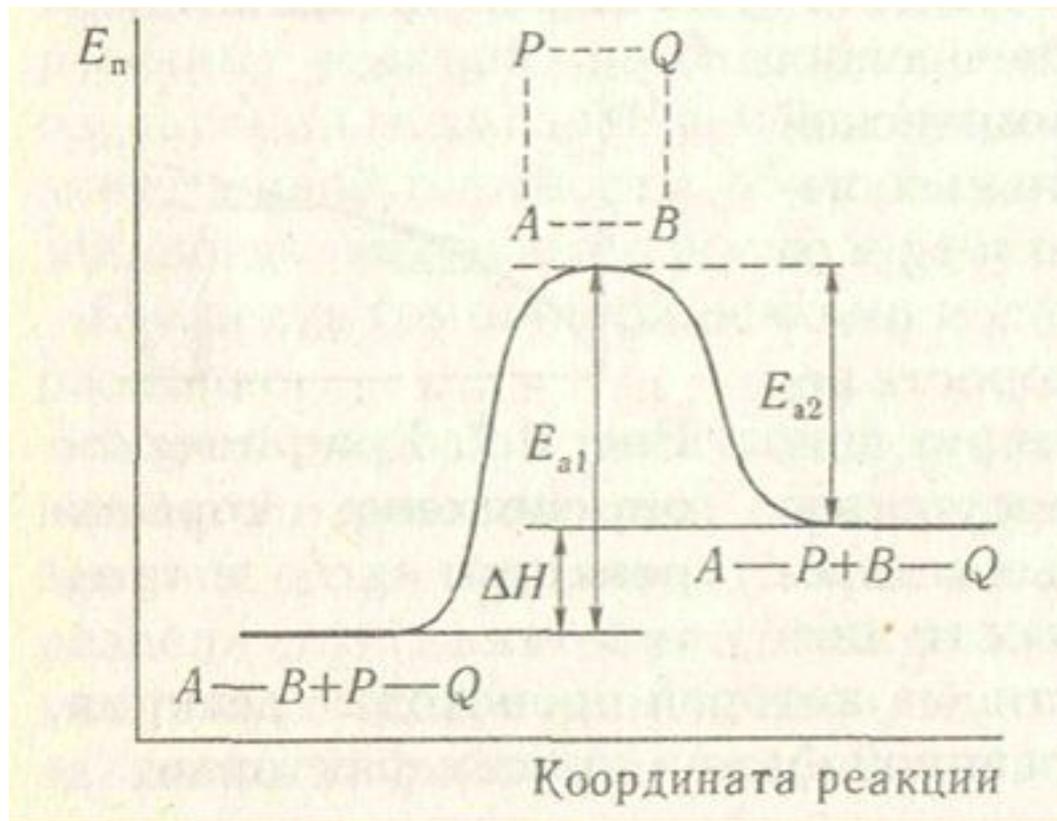
- частицы должны столкнуться
- с энергией, достаточной для того, чтобы разорвать существующие связи
- с ориентацией, обеспечивающей максимальное сближение реагирующих групп

**Энергия активации** данной реакции – избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества

$$E_a, [\text{кДж/моль}]$$

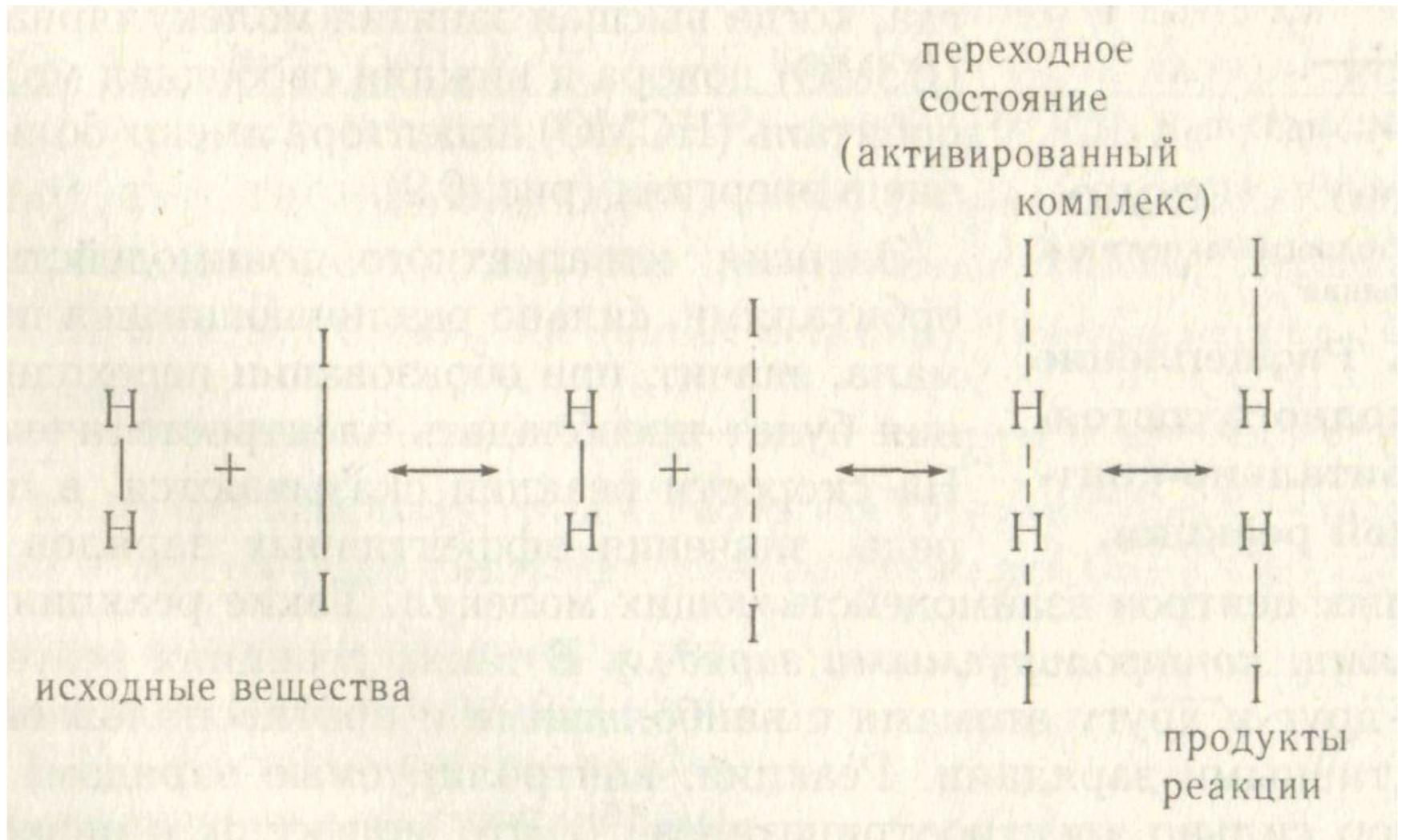
**Активные молекулы** – молекулы, обладающие такой энергией

## Изменение потенциальной энергии между реакционными центрами в бимолекулярной реакции



**AB** и **PQ** – исходные вещества; **AP** и **BQ** – продукты реакции; **APQB** – переходное состояние;  $E_{a1}$  – энергия активации прямой реакции;  $E_{a2}$  – энергия активации обратной реакции;  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции

## Схема синтеза иодоводорода



## **Зависимость скорости реакции от катализатора**

Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются **катализаторами**.

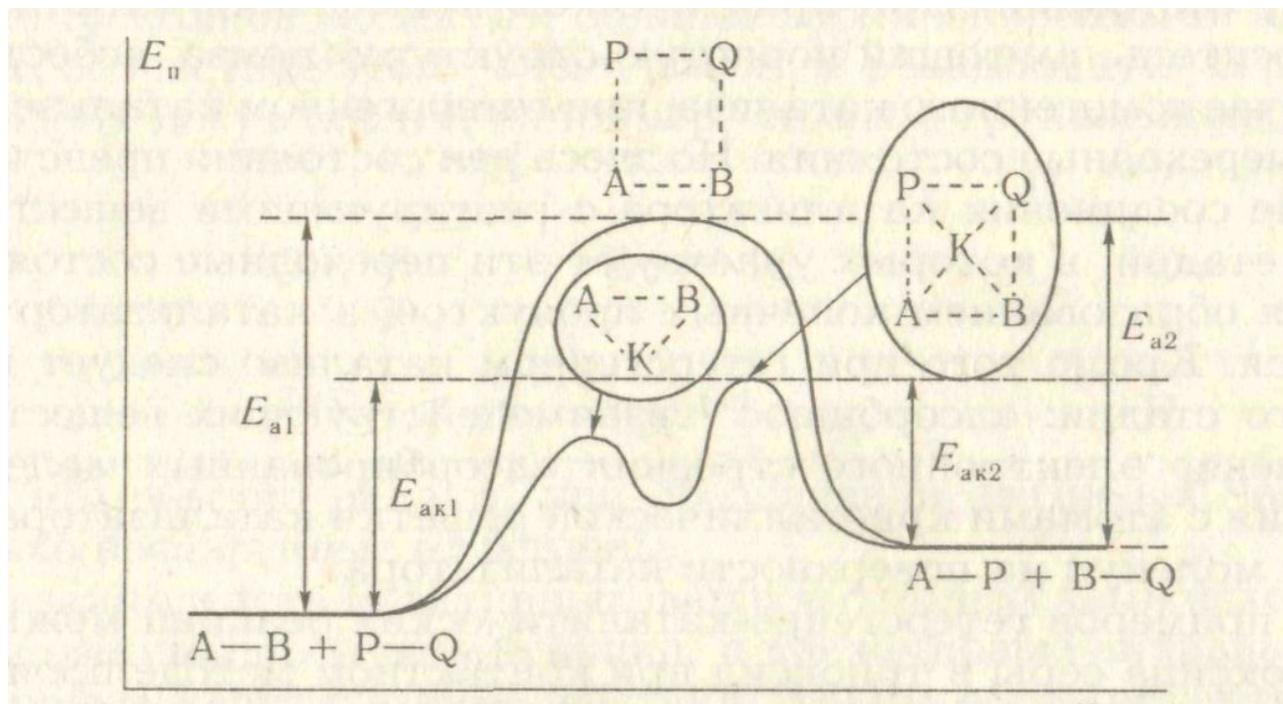
Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ, называется **катализом**.

Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются **каталитическими**.

Катализатор увеличивает скорость реакции, но сам в ней не расходуется, не входит в состав конечных продуктов. Он направляет реакцию по пути с меньшей энергией активации:

- 1) увеличивая число благоприятно ориентированных соударений;
- 2) локально увеличивая концентрации реагентов на своей поверхности;
- 3) создавая последовательность промежуточных реакций, каждая из которых имеет энергию активации меньшую;
- 4) чем энергия активации реакции без катализатора;
- 5) образуя новые, более активные группы;
- 6) увеличивая реакционную способность (активность) реагирующих групп.

## Энергетическая схема реакции, протекающей с участием катализатора

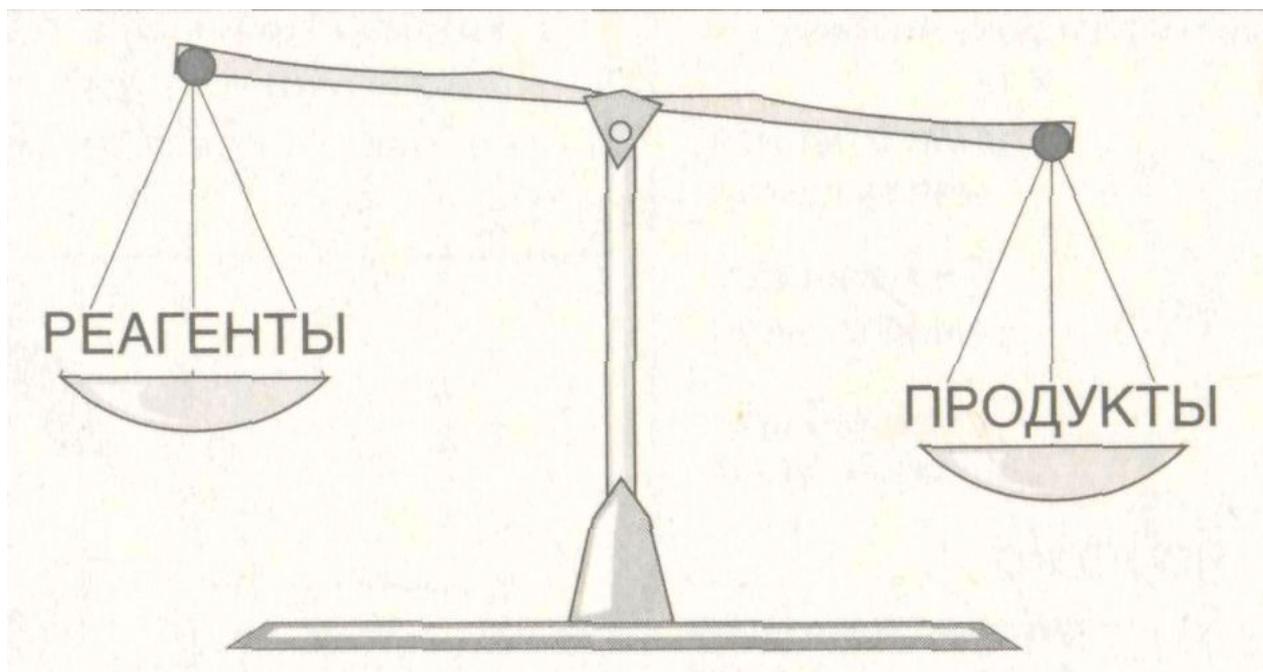


**AB** и **PQ** – исходные вещества; **AP** и **BQ** – продукты реакции; **APQB** – переходное состояние без катализатора; **ABK** – первое переходное состояние в присутствии катализатора; **APQBK** – второе переходное состояние в присутствии катализатора;  $E_{a1}$  – энергия активации прямой реакции без катализатора;  $E_{a2}$  – энергия активации обратной реакции без катализатора;  $E_{ак1}$  – энергия активации прямой реакции в присутствии катализатора;  $E_{ак2}$  – энергия активации обратной реакции в присутствии катализатора.

**Катализ** бывает:

- **Гомогенный** (каталитическое разложение перекиси водорода в водном растворе на воду и кислород. Ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , катализирующие разложение перекиси водорода, образуют с ней промежуточные соединения, которые далее распадаются с выделением кислорода);
- **Гетерогенный** (окисление сернистого ангидрида в серный при контактном методе производства серной кислоты ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), синтез аммиака (Pt))
- Каталитические реакции, в которых катализатором является один из продуктов реакции, называются **автокаталитическими (автокатализ)**.

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

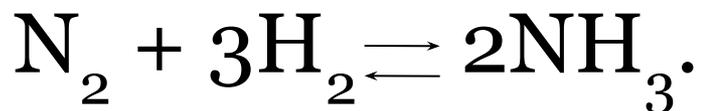


**По обратимости реакции делят на:**

- **Необратимые**



- **Обратимые**

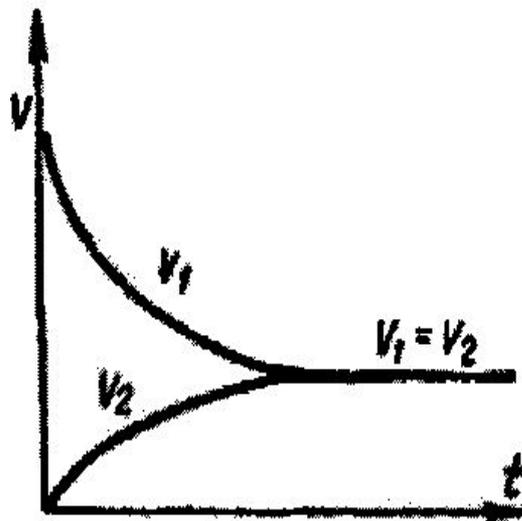


Необратимые реакции протекают до конца - до полного израсходования одного из реагирующих веществ.

Обратимые реакции протекают не до конца: при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

Это различие связано с тем, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

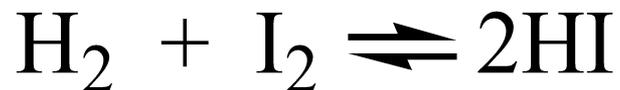
По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации падают. В результате этого уменьшается скорость прямой, реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает **химическое равновесие**.



Изменение скорости прямой ( $v_1$ ) и обратной ( $v_2$ ) реакций со временем.

Химическое равновесие называют динамическим равновесием. Этим подчеркивается, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не наблюдается.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая **константой химического равновесия**. Рассмотрим ее на примере реакции синтеза йодистого водорода:



Согласно закону действия масс, скорости прямой ( $v_1$ ) и обратной ( $v_2$ ) реакций выражаются уравнениями:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] \\ v_2 &= k_2 [\text{HI}]^2 \end{aligned}$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны друг другу, откуда

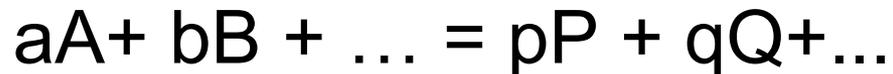
$$v_1 = v_2; \quad k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]};$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций тоже представляет собой константу. Она называется **константой равновесия** данной реакции (K):

$$\frac{k_1}{k_2} = K; \quad K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

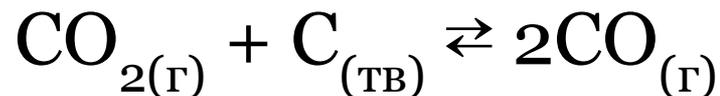
*При постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель), которое устанавливается при равновесии.*



$$K = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots}$$

## Равновесие в гетерогенных системах

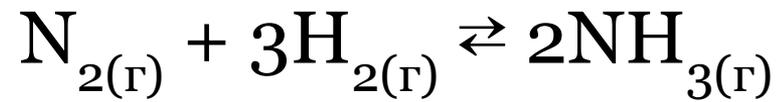
В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действия масс, входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Например, для реакции



константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

## Равновесие в гомогенных системах



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

## Смещение (сдвиг) химического равновесия

Концентрации, при которых устанавливается равновесие, называются **равновесными**. Изменение внешних условий (концентрации, температуры, давления) вызывает смещение химического равновесия в системе и переход ее в новое равновесное состояние.

Подобный переход реакционной системы из одного состояния к другому называется **смещением** (или **сдвигом**) **химического равновесия**.

## Связь константы равновесия с энергией Гиббса

$$\Delta G = - RT \cdot \ln K_p \quad (\text{кДж/моль})$$

Если  $K_p > 1$  ( $k_1 > k_2$ ), то равновесие смещено вправо, и  $\Delta G < 0$ ;  
если же  $K_p < 1$  ( $k_1 < k_2$ ), то равновесие смещено влево, и  $\Delta G > 0$ .

Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в нем до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если же условия изменятся, то система выйдет из равновесия - скорости прямого и обратного процессов изменятся неодинаково - будет протекать реакция.

Наибольшее значение имеют случаи нарушения равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, давления или температуры.

### **Нарушение равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в реакции**

**Правило:** при увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества: при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

## **Нарушение равновесия вследствие изменения давления**

**Правило:** при увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т.е. в сторону уменьшения давления, при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т.е. в сторону увеличения давления.

## **Нарушение равновесия вследствие изменения температур**

**Правило:** при повышении температуры равновесие смещается в направлении **эндотермической**, а при понижении - в направлении **экзотермической** реакции.

**Принцип Ле-Шателье – Брауна:** *Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.*

## Вопросы по лекции

*В день лекции до 20:00 свои листочки с решениями загрузить в личный кабинет. Листы подписать (Фамилия И.О., группа).*

*Задание № 1. Укажите, в какую сторону сместится химическое равновесие в системе  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})} - Q$ , если:*

- а) увеличить концентрацию водорода*
- б) уменьшить концентрацию азота*
- в) уменьшить концентрацию аммиака*
- г) повысить температуру.*

*Напишите выражения для прямой реакции, обратной реакции и выражение константы химического равновесия.*