

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Для получения полного понятия  
о химических изменениях ...  
необходимо обобщить все те реакции,  
вследствие которых оно происходит...

Д.И. Менделеев

Раздел физической химии, изучающий механизмы химических реакций и их скорости, называют **химической кинетикой**.

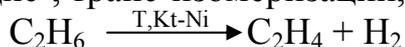
**Механизмом химических реакций** называют совокупность всех элементарных стадий реакции, при переходе вещества из начального в конечное состояние. Например, для реакции:



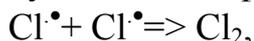
где (aA + bB) - реагенты; (aA' + bB') - промежуточные соединения или интермедиаты; (P) - продукт реакции. Установление механизма вышеприведенной реакции будет заключаться в определении всех возможных промежуточных соединений и элементарных стадий реакции, при получении конечного продукта.

**Молекулярность** реакции равна общему числу частиц (молекул, радикалов, атомов), принимающих участие в элементарной реакции или элементарном акте реакции. Молекулярность всегда целочисленна, положительна и меньше либо равна 3.

а) **мономолекулярные реакции** наблюдаются при распаде молекул, при цис-, транс-изомеризации, например :



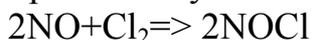
в) **бимолекулярные реакции** осуществляющиеся путем столкновения двух молекул в газовой фазе:  $K + HBr \Rightarrow KBr + H$



при димеризация алкинов, диенов, например:



с) **тримолекулярные реакции** наблюдаются при одновременном соударении трех молекул:  $2NO + O_2 \Rightarrow 2NO_2$



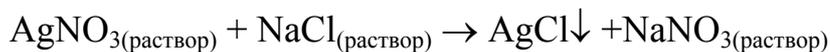
Тримолекулярные реакции встречаются редко, т.к. вероятность одновременного столкновения трех частиц достаточно мала.

**Скорость химической реакции** определяется как количество вещества (n, моль), превращенного (образовавшегося или распавшегося) в единицу времени (t, с), в единице реакционного пространства (V, л).

Поскольку количество вещества в единице объема есть выражение молярной концентрации, то можно сказать, что скорость гомогенной реакции определяется изменением концентрации реагентов или продуктов реакции за единицу времени.

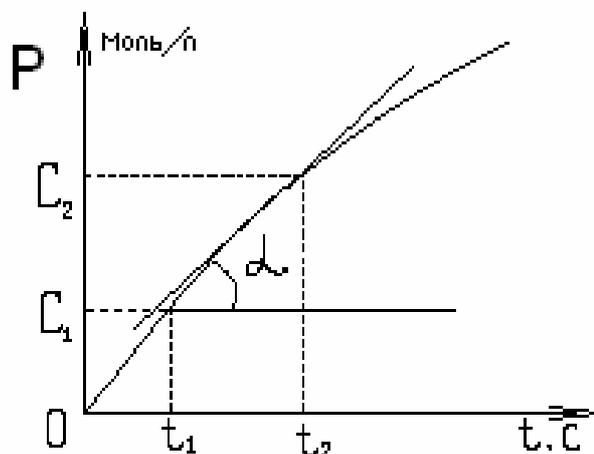
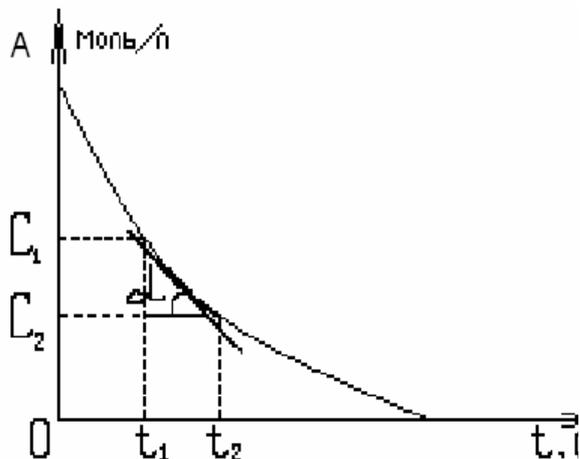
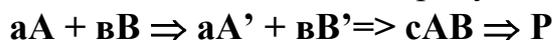
Примеры гомогенных реакций:





Изменение концентраций исходных веществ или концентрации продукта реакции в зависимости от времени можно представить графически:

А) по изменению концентрации реагентов    б) по изменению концентрации продуктов реакции



$$\Delta t = t_2 - t_1 > 0$$

$$\Delta C = C_2 - C_1 < 0$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} < 0$$

$$\bar{V}_{cp} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$\Delta t = t_2 - t_1 > 0$$

$$\Delta C = C_2 - C_1 > 0$$

$$\bar{V}_{cp} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Таким образом, в общем случае:  $\bar{V}_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$  [моль/л\*с].

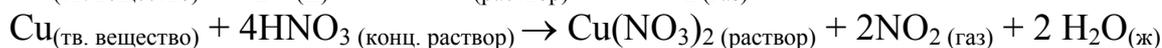
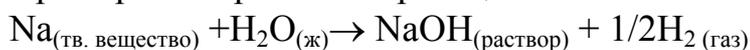
**Истинная скорость** (или скорость в данной точке) определяется как

$$V = \pm \frac{dC}{dt}$$

Для гетерогенных реакций, протекающих на границе раздела фаз, важной величиной является площадь поверхности раздела фаз (S). Поэтому под **скоростью гетерогенной реакции** понимают изменение концентрации реагирующих веществ за определенный промежуток времени на единице поверхности раздела фаз:

$$\bar{V}_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t * S}$$

Примеры гетерогенных реакций:

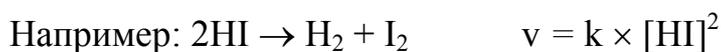


Скорость химической реакции определяется многими факторами:

- природой вещества, дисперсностью, наличием дефектов;
- концентрациями реагирующих веществ;
- температурой;
- наличием катализатора;
- давлением (для реакций протекающих в газовой фазе).

Изучением *влияния концентрации на скорость химических реакций* в растворах занимался Н.Н.Бекетов, в газовых фазах - К.Гульдберг и Вааге (1862-1867г.г.). Ими и был сформулирован основной постулат химической кинетики – **закон действующих масс (ЗДМ)**:

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях соответствующих им стехиометрических коэффициентов.



где  $k$  – константа скорости химических реакций, независимая от концентрации, но зависящая от температуры и природы веществ.

Однако, как было установлено позднее, вышеприведенная формулировка ЗДМ справедлива только для простых (элементарных) реакций, протекающих в одну стадию. Для сложных реакций, осуществляемых через ряд промежуточных стадий, **ЗДМ** имеет следующую формулировку:

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.

**Эти степени определяются только экспериментальным путем и не совпадают со стехиометрическими коэффициентами.**

Например, для гомогенной реакции:  $a\text{A} + \beta\text{B} \Rightarrow p\text{P}$ , когда  $a, \beta, p$  – стехиометрические коэффициенты, кинетическое уравнение скорости реакции согласно **Закону действующих масс** будет иметь следующий вид:

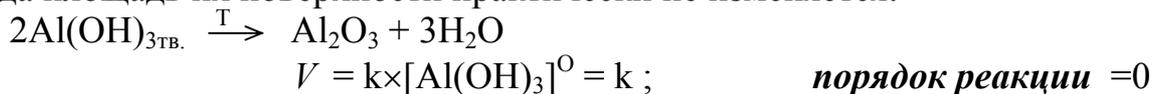
$$v = k \times [\text{A}]^{\nu_{\text{A}}} \times [\text{B}]^{\nu_{\text{B}}}$$

где  $k$  – также константа скорости химических реакций. Смысл  $k$  можно понять, если приравнять концентрации реагирующих веществ к 1 моль/л, тогда  $[\text{Hb}] = [\text{O}_2] = 1$  моль/л, следовательно,  $v = k$  и поэтому константу скорости называют удельной скоростью.

$\nu_{\text{A}}, \nu_{\text{B}}$  – показатели степени, определяемые только экспериментальным путем. Эти показатели степени называют **порядком** по соответствующему компоненту, то есть по компоненту А, В. Сумма порядков по отдельным компонентам называется **суммарным (общим) порядком реакции**.

Таким образом, **порядок реакции** - это степень, в которой концентрация компонента входит в кинетическое уравнение скорости (ЗДМ).

- **нулевой порядок реакции** наблюдается при разложении твердых веществ, когда площадь их поверхности практически не изменяется:



- **первый порядок реакции** наблюдается для мономолекулярных реакций, например, раскрытие цикла:



или дегидрирование этана:



- **второй порядок реакции:**



- **третий порядок реакции** характерен для так называемых медленных реакций и встречается довольно редко:



Во всех вышеприведенных реакциях порядки реакций по компонентам и общие порядки реакций определяются из кинетического уравнения скорости (ЗДМ). Это свидетельствует о том, что рассмотренные реакции являются простыми, то есть протекают в одну стадию.

Индикатором порядка реакции может выступать период полупревращения, а точнее его зависимость от начальной концентрации компонента ( $c_0$ ).

**Период полупревращения** –  $t_{1/2}$  – промежуток времени, в течение которого начальное количество реагента  $n_0$  или его концентрация  $c_0$  уменьшаются наполовину.

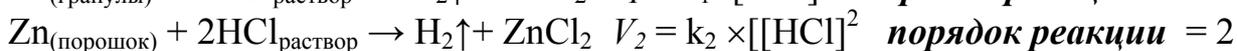
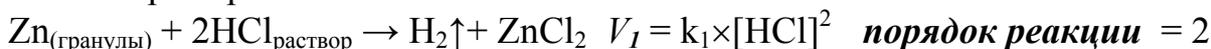
Для реакции первого порядка период полупревращения  $t_{1/2} \sim 1/k_1$ , то есть период полупревращения не зависит от  $c_0$ . Для реакций второго порядка  $t_{1/2} \sim 1/c_0 k_2$ , третьего порядка  $t_{1/2} \sim 1/c_0^2 k_2$ .

**Закон действующих масс для гомогенных реакций** (то есть протекающих в пределах одной фазы):



Применение **Закона действующих масс к гетерогенным реакциям** имеет свою особенность: концентрация твердой фазы не входит в кинетическое уравнение скорости, так как реакция протекает на поверхности раздела фаз и скорость реакции зависит от степени измельчения твердой фазы.

Например:

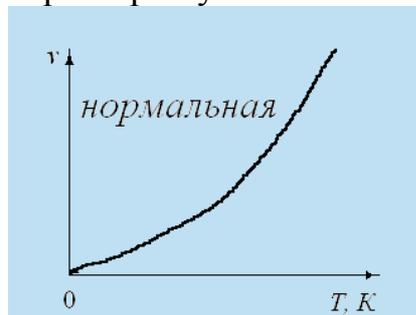


Понятно, что  $V_2 > V_1$ , а так как концентрация соляной кислоты в первом и втором случае одинакова, следовательно,  $k_2 > k_1$ . Таким образом, именно

константа скорости гетерогенной реакции зависит от размера реагирующих частиц (то есть от площади поверхности твердого вещества).

### Влияние температуры на скорость химической реакции.

При повышении температуры для большинства химических превращений характерно увеличение скорости реакции – нормальная зависимость.

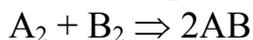


Это увеличение происходит за счет того, что большая часть молекул обладает достаточной энергией на преодоление сил электростатического отталкивания, возникающих при соударениях частиц, на преодоление энергетического барьера на пути превращения исходных веществ в продукты реакции. Из физики известно, что при повышении температуры средняя кинетическая энергия молекул

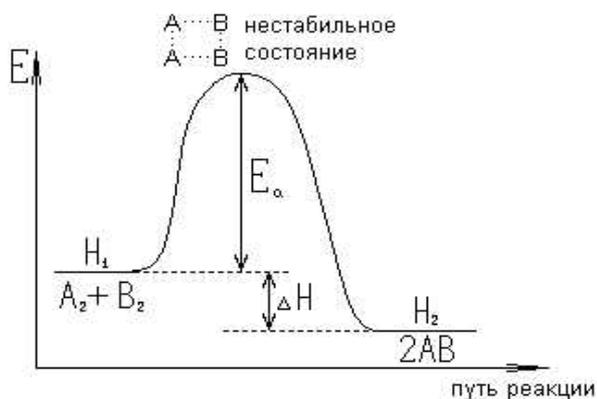
газа возрастает. В 1889 году Сванте Аррениус выдвинул предположение, что, прежде чем вступить в реакцию, молекулы должны получить некоторое минимальное количество энергии, чтобы перейти из одного химического состояния в другое. Таким образом, была предложена теория активации, по которой не все молекулы могут вступать в реакции, а только те, которые обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средним значением энергии. Именно этот избыток энергии носит название **энергии активации**. **Та дополнительная энергия выше средней, которую надо сообщить одному молю вещества, чтобы все молекулы стали активными – называется энергией активации**. Единицы измерения энергии активации - кДж/моль.

$$E_{\text{акт.}} = E_{\text{max}} - E_{\text{ср}}$$

Продемонстрируем это на схематичной реакции:

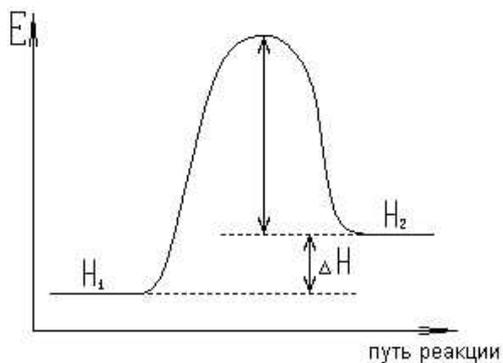


При столкновении только те молекулы будут химически взаимодействовать, которые обладают некоторым избытком энергии, выше среднего.



Начальное и конечное состояния (реагенты и продукты) характеризуются энергетической характеристикой - **теплосодержание** или **энтальпия реакции (H)**.

Если  $\Delta H = H_{\text{продуктов}} - H_{\text{реагентов}} < 0$ , то это **экзотермическая** реакция, а **тепловой эффект реакции** положителен (+Q), то есть тепло выделяется в результате реакции.



Если  $\Delta H = H_{\text{продуктов}} - H_{\text{реагентов}} > 0$ , то эта реакция **эндотермическая**, но энергия в результате реакции поглощается, то есть **тепловой эффект реакции** отрицателен ( $-Q$ ).

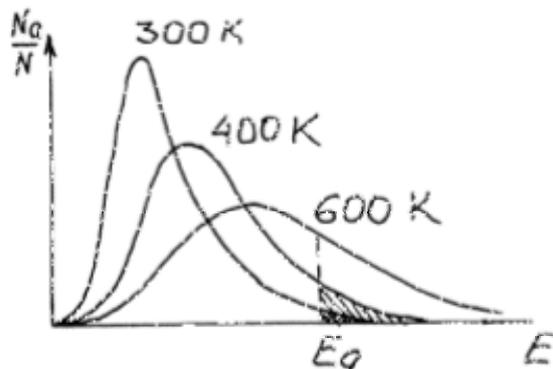
Низкие значения энергий активации ( $E_{\text{акт.}} \leq 40$  кДж/моль) характерны для реакций, протекающих в растворах, т.е. для ионных реакций.

Высокие значения энергий активации ( $E_{\text{акт.}} > 120 \div 140$  кДж/моль) характерны для соединений с ковалентной связью.

Действительно: число столкновений пропорционально  $T^{1/2}$ , т.е. при  $\Delta T = 100^\circ$  скорость реакции должна была бы возрасти в  $n = \frac{\sqrt{373}}{\sqrt{273}} = 1.2$ , по формуле Вант-Гоффа она возрастает минимум в  $2^{100/10} = 2^{10}$  раз.

Распределение Максвелла-Больцмана - распределение частиц по энергии или по скоростям:

$$N_{\text{акт}} = N_{\text{общ}} e^{-E/RT}, \text{ где } e = 2,718.$$



Отсюда Аррениус предложил свою формулу для зависимости константы скорости реакции от температуры:

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

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, который почти не зависит от температуры и отражает частоту столкновений.

$E_a$  – энергия активации

$R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – температура в единицах Кельвина.

Таким образом, энергия активации зависит от природы взаимодействующих веществ и от типа химической связи в них.

На практике для описания влияния температуры на скорость химической реакции часто пользуются **эмпирическим правилом Якоба Генриха Вант-Гоффа**:

С увеличением температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается приблизительно в 2-4 раза.

$$\frac{v_{T_0+10}}{v_{T_0}} = \frac{k_{T_0+10}}{k_{T_0}} = \gamma$$

$$V_{T_0} = k_{T_0} \times C_1 \times C_2 \quad V_{T_0+10} = k_{T_0+10} \times C_1 \times C_2$$

$\gamma$  - температурный коэффициент Вант-Гоффа, он показывает во сколько раз увеличилась скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 градусов. Находят  $\gamma$  экспериментально.

### Влияние катализатора на скорость химической реакции

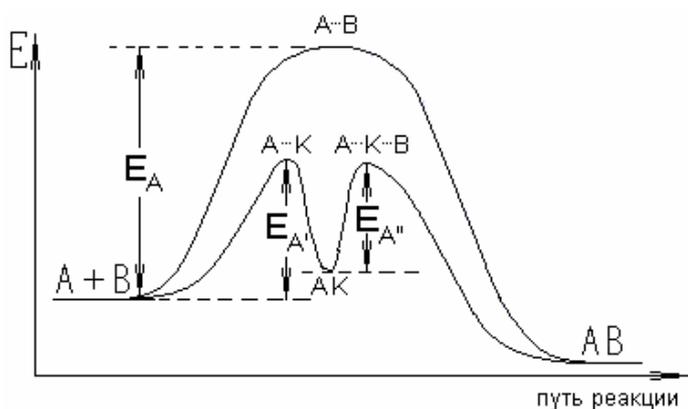
$$v_{\text{конеч.}} = v_{\text{нач.}} \cdot \gamma^{\frac{T_{\text{конеч.}} - T_{\text{нач.}}}{10}}$$

Оказалось, что энергию активации (или потенциальный барьер) можно уменьшить, если использовать катализатор.

**Катализатор – инородное вещество, не входящее в стехиометрическое уравнение реакции, образующее с исходными веществами переходные комплексы с меньшими  $E_a$ . Если эти переходные комплексы затем распадаются с образованием продуктов и полной регенерацией инородного вещества – реакция каталитическая.**

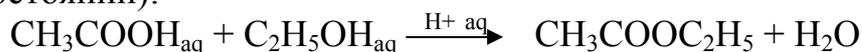
Например, реакция  $A + B = AB$  в присутствии катализатора  $K$  может протекать в две стадии:

- 1)  $A + K = AK$
- 2)  $AK + B = AB + K$

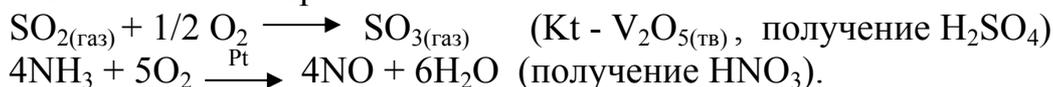


Следует помнить, что катализатор не меняет ни энергии реагентов, ни энергии продуктов, а направляет реакцию по другому пути, при этом каждая стадия характеризуется меньшей энергией активации  $E'_A < E_A$  и  $E''_A < E_A$ .

Катализ бывает **гомогенный, гетерогенный и микрогетерогенный или ферментативный**. Катализ является **гомогенным**, когда реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (в одном агрегатном состоянии):

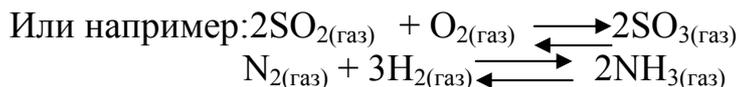


**Гетерогенный** катализ наблюдается в том случае, когда катализатор образует самостоятельную фазу, и каталитическая реакция протекает на поверхности катализатора:



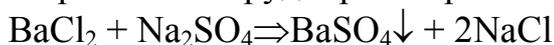
## Химическое равновесие

Многие химические реакции протекают не до конца, то есть реагенты не полностью превращаются в продукты реакции. Однако, по прошествии некоторого времени изменение концентраций реагентов прекращается. Химическая система в таких условиях находится в состоянии так называемого **химического равновесия**. Условием химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций, а такие реакции называются **обратимыми**. В общем случае **обратимую** реакцию можно представить следующими образом:

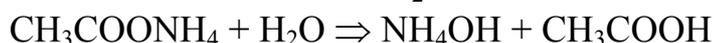
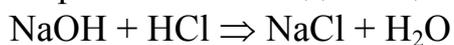


Признаками **необратимости** реакции могут быть следующие факторы:

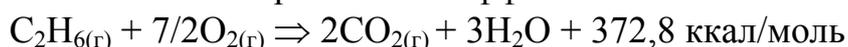
1) образование труднорастворимого осадка:



2) образование малодиссоциирующих веществ ( $\text{H}_2\text{O}$ ):



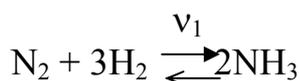
3) Большой экзотермический эффект:



4) удаление продуктов из реакционной среды, например, в виде газов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2, \dots$ ):



Состояние динамического равновесия характеризуется **константой равновесия**. Рассмотрим реакцию синтеза аммиака:



В момент равновесия:  $\vec{v}_1 = \vec{v}_2$ , а так как  $\vec{v}_1 = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$  и  $\vec{v}_2 = k_2[\text{NH}_3]^2$ , то  $k_1[\text{H}_2]^3[\text{N}_2] = k_2[\text{NH}_3]^2$ .

Откуда  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = K_{\text{равновесия}}$   $K_{\text{равновесия}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$

В общем виде:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD, \quad K_{\text{равновесия}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  и  $[D]$  - это концентрации компонентов в состоянии химического равновесия – **равновесные концентрации**.

$K_{\text{равновесия}}$  показывает соотношение констант прямой и обратной реакции.

Если  $K_{\text{равн}} > 1$ , значит равновесие смещено в сторону прямой реакции,

$K_{\text{равн}} < 1$  – равновесие смещено в сторону обратной реакции.

Если реакция протекает в газовой фазе, то концентрации можно заменить на парциальные давления:

$$K_{\text{равн}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

Катализатор не влияет на смещение равновесия, так как он понижает  $E_{\text{акт}}$  как прямой, так и обратной реакции, то есть ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Таким образом, **катализатор ускоряет достижение равновесия**.

Состояние химического равновесия при данных условиях может сохраняться как угодно долго. При изменении условий (с, р, t°) равновесие нарушается.

Действие различных факторов на смещение равновесия описывает принцип Ле Шателье:

**Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается какое-либо воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, чтобы ослабить это воздействие.**

### **Влияние изменения концентрации**

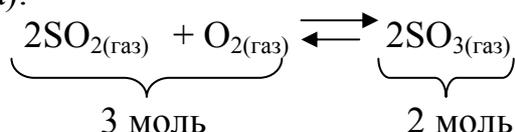
Увеличение концентрации исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в сторону протекания прямой реакции и наоборот.

### **Влияние изменения температуры**

Для эндотермических реакций увеличение температуры приводит к сдвигу равновесия в сторону прямой реакции, для экзотермической – в сторону обратной (для эндотермической реакции с увеличением температуры константа скорости растет, а для экзотермических – падает).

### **Влияние давления**

Сказывается только в том случае, когда реакция идет в газовой фазе и с изменением числа моль (объема):



Увеличение давления в реакции, идущей с повышением числа моль, приводит к смещению равновесия влево, с уменьшением числа моль – вправо.

Увеличение давления приводит к смещению равновесия в ту сторону, где давление меньше (в сторону меньшего числа моль газа).