

## Раздел 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 5.1. Химическая кинетика

**Химическая кинетика.** Учение о скоростях и механизмах *химических реакций*. Основными вопросами химической кинетики являются: установление факторов, влияющих на *скорость химической реакции*, изучение типа и строения промежуточных соединений (активированных комплексов), определяющих реакционный процесс.

**Реакционная способность.** Характеристика химической активности вещества, определяющая его возможность вступать в различные химические взаимодействия. Зависит от структуры и электронного строения вещества, его *агрегатного состояния*, природы *продуктов реакции*, условий ее протекания. Определяется также термодинамическими параметрами образующихся в процессе реакции веществ и кинетикой (скоростью) протекания различных стадий *химической реакции*. Употребляя термин **реакционная способность** следует пояснять, с каких позиций она рассматривается: с термодинамических или с кинетических. Если **реакционная способность** рассматривается с термодинамических позиций, то принято использовать термин “стабильный” и соответственно “нестабильный”. Если говорится о **реакционной способности** с позиций кинетики, то используется термин “инертный”, “неактивный” и соответственно “лабильный” или “активный”.

**Скорость химической реакции, скорость реакции.** Число элементарных актов взаимодействия за единицу времени в единице объема или на единице поверхности системы. Скорость химической реакции определяют по изменению количества одного из *реагирующих веществ* или *продуктов реакции* за единицу времени, в единице объема системы

$$v = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

где  $v$  — скорость реакции,  $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$  или  $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$ ;  $V$  — объем системы,  $\text{м}^3$  или  $\text{л}$ ;  $\Delta n$  — изменение количества вещества, моль;  $\Delta t$  — промежуток времени, с.

Отношение количества вещества ( $n$ ) к объему системы ( $V$ ) называется молярной концентрацией ( $c$ ). Так как

$$\frac{n}{V} = c, \text{ то}$$

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

где  $v_{\text{ср}}$  — средняя скорость реакции. Определяемая таким образом скорость является *средней скоростью* реакции в данном интервале времени в гомогенной системе (гомогенной среде) при постоянном объеме данной системы.

Среднюю скорость можно определить как отношение изменения молярной концентрации реагента к промежутку времени, за который произошло это изменение.

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right],$$

где  $c_1$  — концентрация вещества в момент времени  $t_1$ ,  $c_2$  — концентрация вещества в момент времени  $t_2$ , ( $t_2 > t_1$ ).

Скорость реакции всегда положительна,  $\Delta c$  (изменение концентрации) имеет положительный знак для продуктов и отрицательный для реагентов (рис. 36).

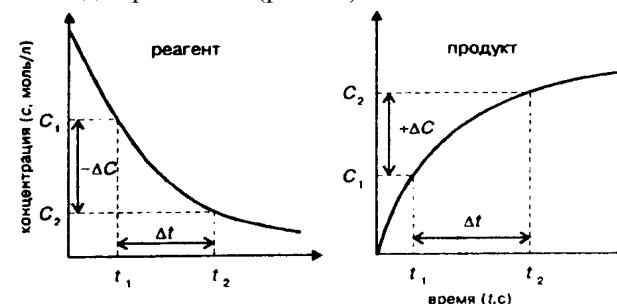


Рис. 36. Изменение концентрации реагента и продукта в ходе реакции

Если реакция происходит между веществами, находящимися в различном агрегатном состоянии, т.е. в гетерогенной системе, то в этом случае скорость химической реакции будет:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right],$$

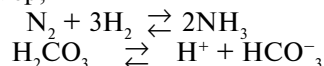
где  $\Delta n$  — изменение числа молей одного из исходных веществ (знак минус), или одного из продуктов реакции (знак плюс),  $S$  — площадь раздела фаз. По мере взаимодействия веществ концентрации непрерывно меняются, меняется и скорость химической реакции. В химической кинетике пользуются понятием истинной или мгновенной скорости, т.е. изменением концентрации вещества за бесконечно малый промежуток времени. Мгновенная скорость ( $v_{\text{мгн}}$ ) — это скорость реакции в данный момент времени:

$$v_{\text{мгн}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

в конечном итоге выражается производной концентрации вещества во времени.

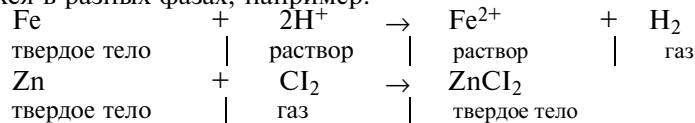
**Скорость химической реакции** зависит от многих факторов: природы и концентрации реагирующих веществ, от температуры, давления (в реакциях с участием газов), от присутствия катализаторов и ингибиторов, от поверхности реагирующих веществ (для веществ в твердом состоянии), степени дисперсности веществ и других.

**Гомогенная система.** Однородная система, состоящая из реагирующих веществ, не разделенных поверхностями раздела, т.е. находящихся в одной фазе. Гомогенная система составляет единое целое. Например,



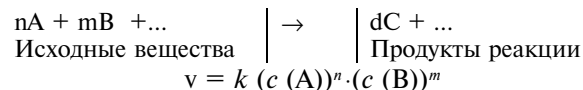
Свойства **гомогенной системы** во всех ее частях одинаковы.

**Гетерогенная система.** Система, состоящая из реагирующих веществ, разделенных поверхностями раздела, т.е. находящихся в разных фазах, например:



**Закон действующих масс<sup>1</sup>.** Скорость химической реакции в каждый момент времени при постоянной температуре в гомогенной среде пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов:

<sup>1</sup>Закон действующих масс открыли норвежские ученые: математик и физико-химик К.М. Гульдберг и химик П. Вааге в 1867 году.



здесь  $c(A)$  — концентрация вещества А,  $c(B)$  — концентрация вещества В,  $k$  — коэффициент пропорциональности, который называется *константой скорости реакции*,  $n$ ,  $m$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Часто для простоты используют и такую запись:

$$v = k \cdot c_a^n \cdot c_b^m$$

Из кинетического уравнения видно, что

$$k = \frac{v}{(c(A))^n \cdot (c(B))^m}$$

Константа скорости реакции  $k$  численно равна скорости  $v$  при концентрациях реагентов, равных единице:  $c(A) = c(B) = 1$  моль/л. Зависимость между концентрацией реагирующих веществ и скоростью реакции объясняется пропорциональностью числа активных столкновений химических частиц от концентрации реагентов.

Константа скорости реакции зависит от температуры, природы реагентов и катализатора, но не зависит от концентраций реагентов. Различные реакции сравнивают между собой по величинам констант скоростей.

**Температурный коэффициент скорости ( $\gamma$ ).** Коэффициент в уравнении Вант-Гоффа, связывающий скорости реакции  $v_1$  и  $v_2$  при температуре  $T_1$  и  $T_2$ :

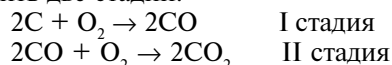
$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (T_2 > T_1),$$

где  $v_{T_1}$  — скорость реакции при температуре  $T_1$ ,  $v_{T_2}$  — скорость реакции при температуре  $T_2$ ,  $\gamma$  — температурный коэффициент реакции.

*Температурный коэффициент реакции* показывает, во сколько раз изменяется скорость данной реакции при изменении температуры на 10°.

Установлено, что при повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2—4 раза, т.е.  $\gamma$  принимает значения от 2 до 4. Например, при увеличении температуры на 30°C скорость реакции при  $\gamma = 3$  возрастет в 3<sup>3</sup>, т.е. в 27 раз.

**Стадия реакции.** Определенная ступень, этап протекания химической реакции (химического процесса), имеющая свои отличительные особенности. Например, в реакции образования  $\text{CO}_2$  можно выделить две стадии:

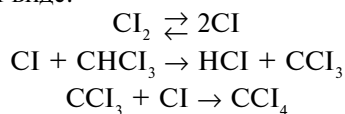


**Элементарная реакция, стадия.** Химический процесс, протекающий в одну стадию.

**Порядок реакции.** Сумма показателей степеней при концентрации веществ в уравнении для скорости химической реакции. Например, для реакции  $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C}$  скорость реакции запишется  $v = k (c(\text{A}))^a \cdot (c(\text{B}))^b$ , а порядок реакции будет равен сумме  $(a + b)$ .

**Лимитирующая стадия реакции.** Самая медленная стадия химической реакции, протекающая через ряд последовательных элементарных стадий от реагентов к продуктам. Например, для реакции  $\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$

последовательность элементарных стадий можно представить в следующем виде:

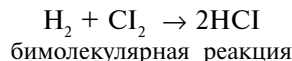
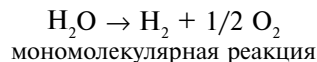


Самой медленной из приведенных стадий будет вторая, которая и определяет скорость всей реакции по уравнению

$$v = k c(\text{Cl}) \cdot c(\text{CHCl}_3).$$

Роль самой медленной стадии реакции в определении скорости химического процесса можно сравнить с движением множества автомобилей через тоннель, в котором скорость всего потока определяется скоростью машин, идущих с наименьшей скоростью.

**Молекулярность реакции.** Число молекулярных частиц, участвующих в элементарном акте реакции:



**Молекулярность реакции** представляет собой молекулярно-кинетическую характеристику системы.

**Активное столкновение химических частиц.** Столкновение химических частиц, приводящее к осуществлению химической реакции между ними.

**Энергия активации ( $E_a$ )**— минимальная энергия, которой должны обладать частицы для осуществления химического взаимодействия. С увеличением температуры доля частиц, обладающих энергией  $E \geq E_a$  быстро увеличивается. Распределение частиц по энергиям  $N_E$  в системе для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) показано на рис.37. Доля частиц, обладающих энергией  $E \geq E_a$  заштрихована. Увеличение числа частиц с  $E \geq E_a$ — главная причина увеличения скорости химической реакции при повышении температуры.

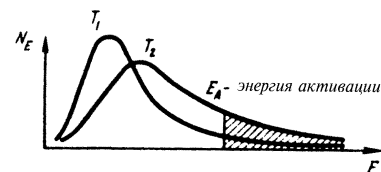
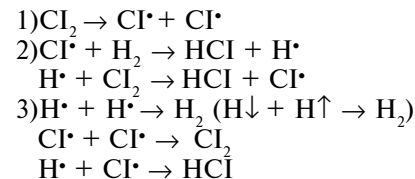


Рис. 37. Распределение частиц по энергиям  $N_E$  в системе для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )

**Цепная реакция.** Химическая или ядерная реакция, в которой появление активной частицы (свободного радикала— в химической, нейтрона— в ядерной реакции) вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул или ядер. В цепной реакции можно выделить несколько стадий: стадия *зарождения цепи*; стадия *развития цепи*; стадия *обрыва цепи*. Схема химической цепной реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  по стадиям представлена ниже:



Одна активная частица  $\text{Cl}^\bullet$ , образовавшаяся при взаимодействии с фотоном может дать 1000000 химических актов. По механизму **цепной реакции** развиваются многие процессы горения, взрыва, окисления, *фотохимические реакции*, в частности образование озона в атмосфере. **Цепные реакции** лежат в основе

некоторых биологических процессов, порождаемых лучевым поражением. Схема **цепной реакции** приведена на рис. 38.

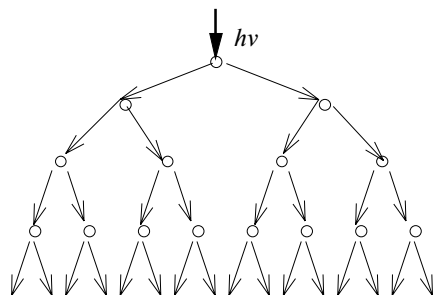


Рис. 38. Схема цепной реакции

**Активированный комплекс (АК), активный комплекс.** Промежуточный комплекс, образующийся на начальной стадии взаимодействия активных химических частиц вещества; характеризуется нестабильностью. Образование АК можно представить схемой (рис.39). Расчеты показывают, что протекание реакции через образование АК энергетически выгоднее, чем возникновение новых химических связей после полной диссоциации исходных компонентов.

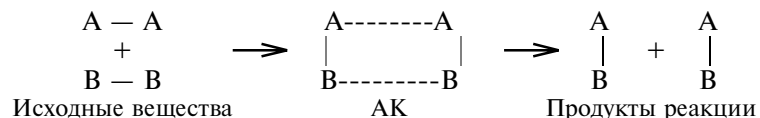


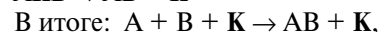
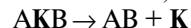
Рис. 39. Схема образования активированного комплекса

## 5.2. Катализ

**Катализ.** Изменение скорости химической реакции под действием веществ, называемых **катализаторами**. Различают *гомогенный, гетерогенный, кислотно-основный* катализ.

**Катализатор.** Вещество, изменяющее скорость химической реакции, способное принимать участие в образовании промежуточных продуктов, но остающееся после окончания реакции в химически неизменном виде и в том же количестве. Например, в системе из двух исходных компонентов А и В действие

катализатора (К) можно изобразить схемой:



где АК и АKB— промежуточные продукты

**Каталитическая активность.** Величина, характеризующая изменение скорости реакции при введении в химическую систему катализатора. Наиболее точная мера каталитической активности— *константа скорости химической реакции*.

**Механизм действия катализатора**— изменение энергии активации химической реакции (рис.40).

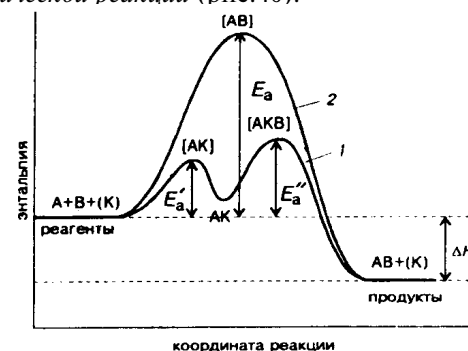
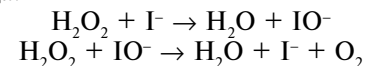
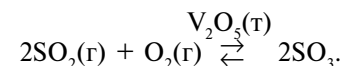


Рис. 40. Изменение энтальпии системы для каталитической (1) и некаталитической (2) реакций

**Гомогенный катализ.** Химический процесс, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе. Например, разложение пероксида (перекиси водорода) в присутствии ионов иода:



**Гетерогенный катализ.** Химический процесс, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. При гетерогенном катализе реакция протекает на границе раздела фаз, а катализатор обычно является твердым телом ( $\text{K} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5$ ). Например,



**Активные центры катализатора.** Поверхностные химические частицы и функциональные группы катализатора, способные адсорбировать химические вещества. Как правило составляют небольшую долю поверхности катализатора. Проявляются при *гетерогенном катализе*.

**Кислотно-основный катализ.** Химическая реакция, в которой роль катализатора выполняют кислоты и основания.

**Каталитические яды.** Химические вещества, частично или полностью подавляющие активность катализаторов. Как правило, к ним относятся вещества, “отравляющие” катализатор даже при незначительном содержании их в сырье. Действие каталитических ядов заключается в *хемосорбции* их на активных центрах катализатора. Отравление катализатора обратимо. Он может быть восстановлен обработкой другими веществами. Действие каталитических ядов специфично для определенного катализатора.

### 5.3. Химическое равновесие

**Равновесные реакции, обратимые реакции.** Химический процесс, характеризующийся протеканием прямой и обратной реакций с одинаковыми скоростями при постоянных термодинамических условиях. На рис.41 показано изменение концентраций реагентов в химической системе во времени при  $T = 720 \text{ K}$ .

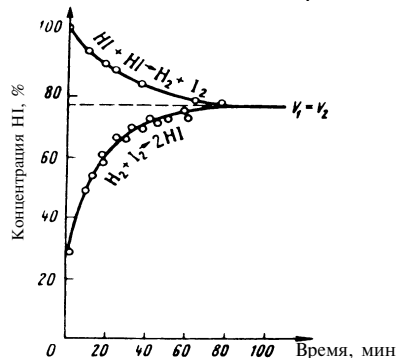
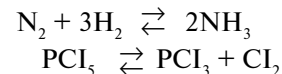


Рис. 41. Ход реакции образования и распада HI при 720 K

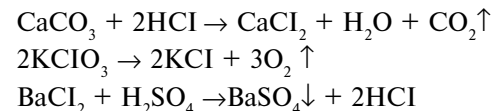
В обратимых химических реакциях исходные вещества образуют продукты реакции, которые могут распасться или взаимодействовать между собой, снова образуя исходные вещества.

В уравнениях обратимых химических реакций вместо знака равенства ставят две противоположно направленные стрелки. Например:



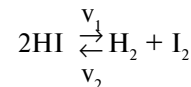
**Обратимые химические реакции** протекают не до конца.

**Необратимые реакции, неравновесные реакции.** Химические процессы, протекающие в одном направлении практически до полного расходования исходных веществ:



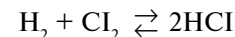
Стрелками указывают удаление продуктов из сферы реакции ( $\uparrow$  — вверх — в виде газов,  $\downarrow$  — вниз — выпадение осадка).

**Химическое равновесие.** Состояние химической системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Химическое равновесие является динамическим, так как в состоянии равновесия прямая ( $v_1$ ) и обратная ( $v_2$ ) реакции не прекращаются, а продолжают идти с равными скоростями.



**Равновесная концентрация.** Концентрация реагента или продукта реакции в состоянии химического равновесия. В состоянии динамического равновесия равновесные концентрации при неизменных термодинамических условиях постоянны.

**Константа химического равновесия.** Постоянная для данной температуры и давления величина, характеризующая равновесие в химической системе. Численно равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции. Рассмотрим простую реакцию:



Используя закон действующих масс, запишем выражение для скорости прямой ( $v_1$ ) и обратной ( $v_2$ ) реакций:

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{Cl}_2], \quad v_2 = k_2 [\text{HCl}]^2$$

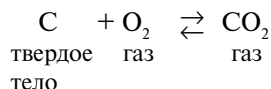
При равновесии  $v_1 = v_2$ , следовательно:

$$k_1 [\text{H}_2] [\text{Cl}_2] = k_2 [\text{HCl}]^2$$

Поскольку константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  при данных температуре и давлении не меняются, то и их отношение также будет постоянной величиной, называемой **константой химического равновесия (K)**:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$$

**Гетерогенное равновесие.** Равновесие в химической системе, в которой реагирующие вещества находятся в разных фазах, например:



В этом случае *константа равновесия* в окончательном виде запишется следующим образом:

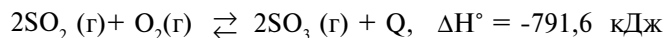
$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{C}][\text{O}_2]} = K' \cdot \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]},$$

т.к.  $[\text{C}]$  для данной системы практически не влияет на скорость реакций.

**Смещение равновесия, сдвиг равновесия.** Смещение химического равновесия при изменении внешних условий. Качественно оценивается на основе *принципа Ле-Шателье*.

**Принцип Ле-Шателье.** Если на равновесную химическую систему оказывается внешнее воздействие за счет изменения температуры, давления или концентрации, то равновесие в системе смещается в сторону протекания процессов, которые уменьшают вышеуказанные воздействия (если такое смещение возможно).

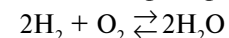
1. Влияние **повышения температуры (Т)** на равновесную реакцию состоит в смещении равновесия в сторону протекания **эндотермической реакции**, а при **понижении температуры** — в сторону протекания **экзотермической реакции**. Например:



При увеличении Т равновесие реакции смещается влево; при уменьшении Т равновесие реакции смещается вправо.

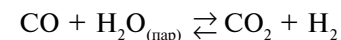
2. Для реакции с участием газообразных веществ повышение давления приводит к увеличению числа молекул в единице объема. Следовательно, в этом случае равновесие

сместится в сторону уменьшения числа молекул, т.е. в сторону реакции, протекающей с образованием газообразных веществ, занимающих меньший объем. Например:

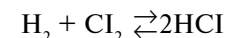


Смещение равновесия: **вправо — при повышении давления, влево — при понижении давления.**

3. Влияние **концентрации веществ** на равновесную систему. **Увеличение концентрации веществ смещает равновесие в сторону их расходования, а уменьшение — в сторону их образования.** Например:



При увеличении концентрации CO и  $\text{H}_2\text{O}$  равновесие реакции сдвигается вправо, а при уменьшении концентрации этих компонентов — влево. Бывают ситуации, когда при внешнем воздействии на систему смещения равновесия не наблюдается. Например:



Для этой реакции объемы исходных веществ и продуктов реакции равны. Поэтому изменение давления для данной системы не вызовет смещения равновесия.

Введение в систему катализатора, как правило, не вызывает смещения равновесия, так как катализатор обычно изменяет скорость прямой и обратной реакций в одинаковое число раз.

Принцип Ле-Шателье справедлив и для условно равновесных природных систем, в том числе *экологических*. Для биосферы действие указанного принципа обеспечивает сохранение ее устойчивости и стабильности. Однако в последнее время наблюдается все больше примеров нарушения данного принципа. Одним из подтверждений этого является усиление процессов опустынивания на нашей планете.