

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ивановский государственный политехнический университет»
(ИВГПУ)

Кафедра химии, экологии и микробиологии

***СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ***

Методические указания

для студентов первого курса всех направлений подготовки

Иваново 2015

Методические указания предназначены для студентов первого курса очной формы обучения всех направлений подготовки, изучающих химию. В них рассматриваются основные понятия и закономерности разделов «Химическая кинетика» и «Химическое равновесие» курса общей химии. Кроме этого приводятся примеры различных задач по указанным разделам и способы их решения.

Методические указания могут быть использованы в процессе подготовки к лабораторным и практическим занятиям и к экзамену по химии.

Составители: канд. хим. наук, проф. В.В. Васильев,
канд. техн. наук, доц. А.В. Кольчугин,
канд. техн. наук, доц. В.Р. Ополовников,
канд. техн. наук, проф. Г.М. Прияткин

Рецензент канд. хим. наук С.А. Никольская

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические процессы – процессы превращения одних веществ в другие – могут происходить с различной скоростью. Многие из них протекают очень быстро, практически мгновенно. Как правило, именно такие реакции встречаются при выполнении лабораторных работ по химии. Например, при сливании растворов хлорида бария и сульфата натрия сразу же образуется белый осадок нерастворимого сульфата бария.

Однако в жизни мы часто встречаемся и с такими химическими процессами, которые могут происходить достаточно долго: в течение многих минут, часов, дней и лет. Так, отверждение некоторых клеев, скисание молока, ржавление железа – это все примеры химических процессов, протекающих замедленно.

При этом не только между скоростями *разных* реакций существует большое различие, но и скорость *одной* реакции может очень значительно меняться в зависимости от условий, в которых она происходит. Так, продукты в холодильнике портятся гораздо медленнее, чем в теплой комнате, а ухудшение качества продуктов при хранении – результат протекания в них нежелательных химических процессов.

Раздел химии, изучающий скорость протекания химических реакций и факторы, влияющие на нее, называется химической кинетикой.

Вопросы химической кинетики представляют большой практический и теоретический интерес.

При *практическом* использовании любой реакции скорость, с которой она протекает, играет очень важную роль. Так, в частности, от скорости реакции будет зависеть продолжительность технологического процесса, производительность оборудования и, следовательно, количество вырабатываемой продукции. Например, скорость затвердевания цемента является одним из факторов, определяющих собой сроки введения сооружения в эксплуатацию. Поэтому очень важно знать, с какой скоростью будет совершаться та или иная химическая реакция в данных условиях и как нужно их изменить, чтобы она протекала с желаемой скоростью.

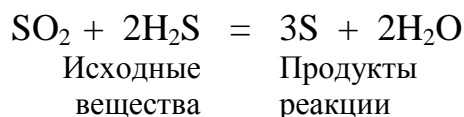
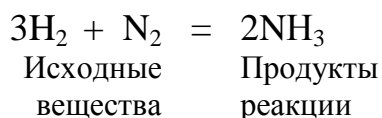
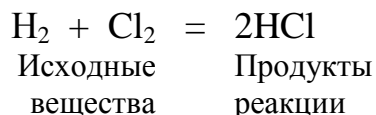
Теоретическое значение вопросов кинетики заключается в том, что изучение их позволяет выяснить многие важные детали химических процессов и глубже понять механизм взаимодействия веществ. Проблема химической кинетики в целом является чрезвычайно сложной, и ряд основных вопросов еще ждет своего решения.

В развитие учения о скорости реакций большой вклад сделан работами ряда крупнейших учёных: Я.Х. Вант-Гоффа, Н.И. Бекетова, К. Гульдберга, П. Вааге, Н.А. Шилова, С. Аррениуса, Н.Н. Семёнова и многих других.

Что такое скорость химической реакции?

Для того чтобы можно было сравнить скорость различных химических процессов и оценить влияние на нее различных факторов, скорость надо количественно охарактеризовать и измерить. Что же может служить такой количественной характеристикой скорости?

В каждой химической реакции есть *исходные вещества* и получающиеся в процессе её протекания *продукты* реакции. Например:



В самом начале процесса концентрации исходных веществ максимальные. Продукты реакции еще только образуются, и их концентрации невелики. С течением же времени первые расходуются, а вторые накапливаются. Следовательно, в процессе реакции концентрации исходных веществ снижаются, а концентрации полученных продуктов увеличиваются. Очевидно, что, чем быстрее протекает реакция, тем быстрее происходят эти изменения концентраций исходных веществ и продуктов реакции.

Следовательно, по изменению концентраций реагирующих веществ можно судить о скорости протекания химического процесса.

Скорость химических реакций измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени.

То есть
$$V = \frac{\Delta C}{\Delta \tau},$$

где V – скорость реакции;

ΔC – изменение концентрации вещества;

$\Delta \tau$ – интервал времени.

Изменение концентраций принято выражать числом молей вещества в одном литре, а время – в минутах или секундах.

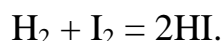
Так как число молей различных веществ, участвующих в реакции, различно, то и скорость реакции, рассчитанная по изменению концентрации разных веществ, будет различна. Например, в реакции синтеза аммиака



с одним молем азота взаимодействуют три моля водорода. При этом образуются два моля аммиака. Тогда, если, например, за одну минуту содержание азота в одном литре газовой смеси уменьшится на 0,5 моля, то скорость реакции, рассчитанная по азоту, составит 0,5 моль/(л · мин). Водорода в этом случае израсходуется в три раза больше, и скорость реакции, рассчитанная по водороду, будет 1,5 моль/л · мин. Соответственно скорость реакции, рассчитанная по аммиаку, будет равна 1 моль/л · мин.

Почему же разные химические реакции протекают с разной скоростью?

Чтобы разобраться в этом вопросе, посмотрим, как протекает хорошо изученная реакция взаимодействия водорода с йодом:

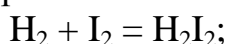


Для того чтобы могла образоваться молекула HI, должны разорваться связи между атомами водорода в молекуле H₂ и атомами йода в молекуле I₂ и образоваться новые связи между атомами водорода и йода. Разрыв старых и образование новых связей происходит при столкновении молекул водорода и йода. При этом образуется неустойчивая система H₂I₂, в которой становится возможным перераспределение электронной плотности между атомами и формирование новых связей. Образовавшееся соединение H₂I₂ быстро распадается на две молекулы HI. Это неустойчивое промежуточное соединение H₂I₂ называется **активированный комплекс**.

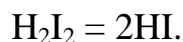
Активированный комплекс – группировка активных частиц, находящихся в процессе взаимодействия (перераспределения связей).

Таким образом, в процессе протекания реакции можно выделить два этапа:

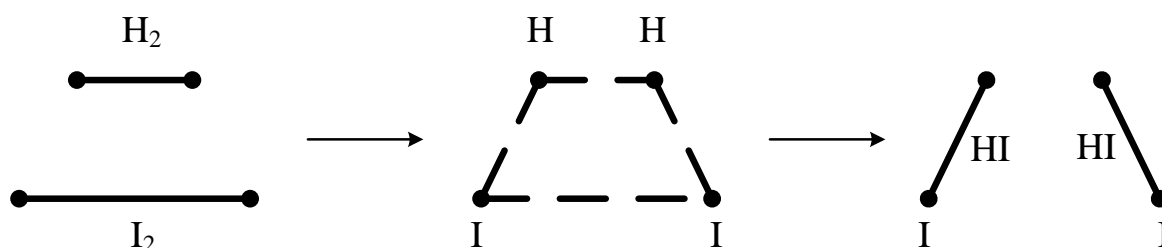
1) столкновение частиц и образование активированного комплекса



2) распад активированного комплекса на две молекулы HI



В активированном комплексе связи H–I начинают образовываться одновременно с разрывом связей H–H и I–I:



Однако далеко не каждое столкновение частиц приводит к их химическому взаимодействию. Последнее происходит в том случае, если сталкивающиеся частицы обладают достаточным для этого количеством

энергии. Дело в том, что при сближении частиц, наряду со взаимным притяжением их друг к другу, между ними возникают одновременно и силы отталкивания за счёт одноименно заряженных электронных оболочек (это так называемый «энергетический барьер»). Следовательно, сближающиеся частицы должны затратить энергию на преодоление этого барьера. Такие реакционно-способные частицы называются активными. Следовательно, химическая реакция возникает только при столкновениях активных частиц.

На рис. 1 показано, как меняется потенциальная энергия системы в процессе этих превращений.

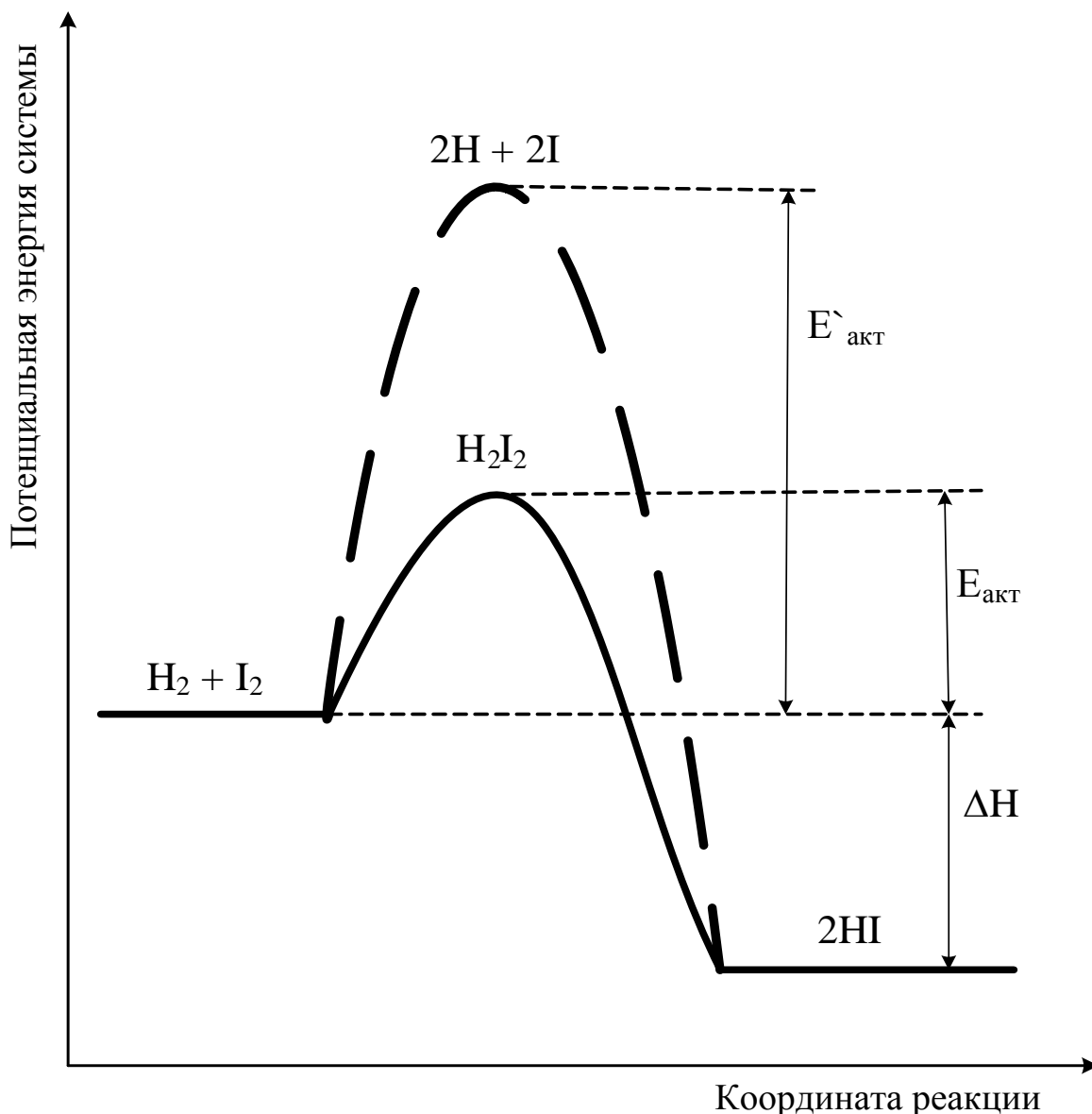


Рис.1. Энергетическая схема хода реакции

Энергия, которой должны обладать взаимодействующие частицы, чтобы они могли преодолеть энергетический барьер, называется энергией активации $E_{акт}$.

Величина энергии активации определяется разницей потенциальной энергии активированного комплекса и исходных веществ.

Разница энергии исходных веществ и продуктов реакции определяет тепловой эффект реакции (ΔH).



Теоретически возможно протекание рассматриваемой реакции и другим путем. Можно было бы сначала разорвать связи между атомами в молекулах H_2 и I_2 , а затем провести взаимодействие между отдельными атомами водорода и йода:

- 1) $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$;
- 2) $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$;
- 3) $2\text{H} + 2\text{I} \rightarrow 2\text{HI}$.

Однако расчеты показывают, что если на образование комплекса H_2I_2 необходимо затратить 168 кДж ($E_{\text{акт}}$ на рис.1), то на отдельный разрыв связей в молекулах водорода и йода требуется значительно большее количество энергии – 571 кДж ($E'_{\text{акт}}$ на рис.1).

Иными словами, путь реакции через образование активного комплекса энергетически более выгоден, чем путь через полный разрыв связей вступающих в реакцию молекул. Поэтому-то подавляющее большинство реакций и проходит через образование промежуточных активных комплексов. При этом очевидно, что чем больше энергетический барьер, тем меньше число молекул, которые могут его преодолеть.

|| Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции.

Следовательно, замедленное протекание некоторых химических реакций связано с высокой энергией активации этих реакций.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Химические реакции протекают в различных средах: в гомогенных и гетерогенных.

|| Системы, в которых нет поверхности раздела между реагирующими веществами, называются гомогенными.

К гомогенным системам относятся, например, системы, состоящие только из газов. Гомогенными системами являются также истинные растворы.

|| Если же внутри системы имеются поверхности раздела между реагирующими веществами, то такие системы называются гетерогенными.

К гетерогенным относятся, например, системы, содержащие несмешивающиеся жидкости или твердое и жидкое вещество и др.

Таким образом, гетерогенные системы состоят из двух или нескольких фаз, а гомогенные системы – однофазны. Соответственно и реакции, протекающие в однородной (гомогенной) среде, называются **гомогенными**. Реакции, протекающие в гетерогенной (неоднородной) среде, называются **гетерогенными**.

Скорость гомогенных реакций зависит от следующих факторов:

- от природы реагирующих веществ;
- от их концентрации;
- от давления (в системах с газообразными веществами);
- от температуры;
- от наличия катализатора.

Для гетерогенных реакций скорость зависит ещё и от величины поверхности раздела между фазами.

Рассмотрим более детально влияние каждого фактора.

Влияние концентрации реагирующих веществ

Скорость химического процесса в очень большой степени зависит от концентрации вступающих в реакцию веществ. Чем больше концентрация исходных веществ, тем больше молекул находится в единице объема; тем чаще они сталкиваются, превращаясь в продукты реакции. Следовательно, тем интенсивнее протекает реакция, тем выше ее скорость. Первым из ученых, отметившим влияние концентрации на скорость химических реакций в 1865 г., был русский ученый Н.И. Бекетов (1826-1911). Изучением зависимости скорости реакций от концентраций занимались также норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге, которые в 1867 г. сформулировали эту зависимость как **закон действия (действующих) масс**:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Например, для реакции взаимодействия веществ А и В



выражение скорости прямой химической реакции имеет вид:

$$V = K \cdot [A] \cdot [B],$$

где V – скорость химического процесса,

$[]$ – молярные концентрации реагирующих веществ А и В,

K – коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости** данной реакции.

Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и от температуры процесса. Причём с увеличением температуры константа возрастает. Физический смысл этой величины можно понять, если концентрации исходных веществ принять равными 1 моль/л. Иными словами, если $[A] = 1 \text{ моль/л}$ и $[B] = 1 \text{ моль/л}$, то для любой реакции $V = K \cdot 1 \cdot 1 = K$ или $K = V$.

Константа скорости равна скорости такой реакции, в которой концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Следовательно, константа скорости, как любая химическая константа, **не зависит от концентрации** реагирующих веществ.

Часто для обозначения концентрации используют символ C . Тогда ту же зависимость можно записать:

$$V = K \cdot C_A \cdot C_B.$$

Для реакции, в которой с одним молекул вещества B взаимодействуют два молекулы вещества A :



закон действующих масс запишется:

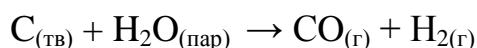
$$V = K \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

или

$$V = K \cdot C_A^2 \cdot C_B.$$

Если в реакции участвует твердое вещество, его концентрация принимается равной единице и в выражении скорости реакции не записывается.

Например, для реакции



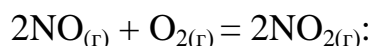
закон действия масс запишется в виде:

$$V = K \cdot [H_2O].$$

Следует отметить, что закон действующих масс, записанный на основании уравнения реакции, справедлив только для простейших реакций, протекающих в одну стадию. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость более сложных реакций будет рассмотрено позднее.

Примеры решения задач

Пример 1. Как изменится скорость реакции



- при увеличении концентрации кислорода в два раза;
- при увеличении концентрации NO в два раза?

Решение

В уравнении реакции в скобках у формул указывается агрегатное состояние веществ. В данном примере все вещества находятся в газообразном состоянии. Протекает гомогенная реакция.

Согласно закону действующих масс, зависимость скорости этой реакции от концентрации реагирующих веществ имеет вид

$$V = K \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Обозначим концентрации веществ и скорость реакции в исходном состоянии индексом 1. Тогда

$$V_1 = K \cdot [\text{NO}]_1^2 \cdot [\text{O}_2]_1.$$

После изменения концентрации соответствующие величины обозначим индексом 2. Тогда

$$V_2 = K \cdot [\text{NO}]_2^2 \cdot [\text{O}_2]_2.$$

а) При увеличении концентрации кислорода в два раза

$$[\text{O}_2]_2 = 2 \cdot [\text{O}_2]_1; \quad [\text{NO}]_2 = [\text{NO}]_1;$$

$$V_2 = K \cdot [\text{NO}]_1^2 \cdot 2[\text{O}_2]_1 = \underbrace{2 \cdot K \cdot [\text{NO}]_1^2 \cdot [\text{O}_2]_1}_{V_1} = 2V_1.$$

Скорость реакции увеличится в два раза.

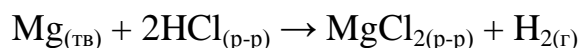
б) При увеличении концентрации NO в два раза

$$[\text{O}_2]_2 = [\text{O}_2]_1; \quad [\text{NO}]_2 = 2[\text{NO}]_1$$

$$V_2 = K \cdot (2[\text{NO}]_1)^2 \cdot [\text{O}_2]_1 = \underbrace{4 \cdot K \cdot [\text{NO}]_1^2 \cdot [\text{O}_2]_1}_{V_1} = 4V_1.$$

Скорость реакции увеличится в четыре раза.

Пример 2. Как изменится скорость реакции



при увеличении концентрации соляной кислоты в три раза?

Решение

Участвующий в реакции магний является твердым веществом, поэтому его концентрация в законе действия масс не записывается. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ имеет вид

$$V = K \cdot [\text{HCl}]^2.$$

Обозначим концентрации веществ и скорость реакции в исходном состоянии индексом 1. Тогда

$$V_1 = K \cdot [\text{HCl}]_1^2.$$

После изменения концентрации соответствующие величины обозначим индексом 2. Тогда

$$V_2 = K \cdot [\text{HCl}]_2^2.$$

Так как концентрация соляной кислоты увеличивается в три раза, значит

$$[\text{HCl}]_2 = 3[\text{HCl}]_1.$$

Значит,

$$V_2 = K \cdot (3[\text{HCl}]_1)^2 = 9 \cdot \underbrace{K \cdot [\text{HCl}]_1^2}_{V_1} = 9V_1.$$

При увеличении концентрации кислоты в три раза скорость реакции возрастет в девять раз.

Влияние давления

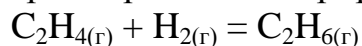
Давление оказывает влияние на скорость тех реакций, в которых участвуют **газообразные** вещества. Это связано с тем, что при изменении давления изменяется количество молекул газообразного вещества в единице объема, то есть концентрация этого вещества.

Изменение давления в системах с газообразными веществами равноценно соответствующему изменению концентраций всех газообразных веществ.

Значит при определении влияния давления на скорость реакции можно использовать закон действующих масс.

Пример решения задачи

1. Как изменится скорость реакции гидрирования этилена



при уменьшении давления в три раза?

2. Как изменится скорость этой реакции при уменьшении объема системы (при сжатии) в два раза?

Решение

1. Все вещества находятся в газообразном состоянии. Протекает гомогенная реакция. Согласно закону действующих масс, зависимость скорости этой реакции от концентрации реагирующих веществ имеет вид

$$V = K \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2].$$

Обозначим концентрации веществ и скорость реакции в исходном состоянии индексом 1. Тогда

$$V_1 = K \cdot [C_2H_4]_1 \cdot [H_2]_1.$$

После изменения давления соответствующие величины обозначим индексом 2. Тогда

$$V_2 = K \cdot [C_2H_4]_2 \cdot [H_2]_2.$$

При уменьшении давления в три раза соответственно в три раза уменьшатся концентрации и этилена, и водорода:

$$[C_2H_4]_2 = \frac{1}{3} [C_2H_4]_1; \quad [H_2]_2 = \frac{1}{3} [H_2]_1.$$

Тогда

$$V_2 = K \cdot \frac{1}{3} [C_2H_4]_1 \cdot \frac{1}{3} [H_2]_1 = \frac{1}{9} \underbrace{K \cdot [C_2H_4]_1 \cdot [H_2]_1}_{V_1} = \frac{1}{9} V_1.$$

При уменьшении давления в три раза скорость реакции уменьшится в девять раз.

2. Уменьшение объема системы в два раза приводит к тому, что давление в системе в два раза возрастает. Соответственно в два раза возрастают концентрации всех газообразных веществ. Тогда

$$[C_2H_4]_2 = 2[C_2H_4]_1; \quad [H_2]_2 = 2[H_2]_1$$

и

$$V_2 = K \cdot 2 [C_2H_4]_1 \cdot 2 [H_2]_1 = 4 \cdot \underbrace{K [C_2H_4]_1 \cdot [H_2]_1}_{V_1} = 4V_1.$$

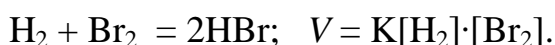
При уменьшении объема системы в два раза скорость реакции возрастет в четыре раза.

Влияние природы реагирующих веществ

Сравним две реакции:



и



При равных концентрациях водорода, брома и йода скорости этих реакций все-таки различаются из-за разной природы реагирующих веществ. Ясно, что молекулы разных веществ обладают своими специфическими индивидуальными свойствами. Поэтому скорости взаимодействия различных молекул друг с другом будут различны.

Разное значение скорости при равных концентрациях веществ может получиться вследствие разного значения констант скорости этих реакций. Значит, влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции учитывает константа скорости. Эта величина для разных реакций имеет разное значение.

Порядок и молекулярность химических реакций

Формула, показывающая зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением*.

Большинство химических реакций протекает в несколько стадий. Поэтому для реакции



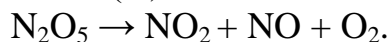
в кинетическом уравнении

$$V = k[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

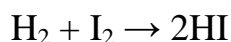
показатели степени α и β чаще всего не равны стехиометрическим коэффициентам a и b и определяются экспериментально. Сумма показателей степеней в кинетическом уравнении $(\alpha + \beta)$ называется **общим порядком реакции**.

Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, называется **молекулярностью** реакции.

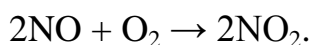
Если превращение испытывает одна молекула, реакция называется *мономолекулярной*. Примером мономолекулярной реакции может служить реакция разложения оксида азота(V):



Если в элементарной реакции участвуют две молекулы, реакция является *бимолекулярной*. Например, реакция взаимодействия водорода с йодом:



Если химическое превращение происходит при одновременном столкновении трех молекул, реакция *тримолекулярная*. Например, реакция окисления оксида азота(II):



Очевидно, что для элементарных реакций (протекающих в одну стадию) общий порядок реакции равен ее молекулярности.

Чаще всего встречаются моно- и бимолекулярные реакции. Тримолекулярные происходят очень редко. Вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц практически равна нулю. Поэтому реакции с более высокой молекулярностью не встречаются.

Во всех приведенных ранее примерах предполагалось, что рассматриваемые реакции протекают в одну стадию.

Влияние температуры

С увеличением температуры растёт число активных частиц в системе, так как им сообщается энергия. При этом возрастает скорость их движения, а

следовательно, увеличивается число столкновений между ними. **Поэтому повышение температуры обычно вызывает резкое увеличение скорости любого химического процесса.** Общий характер зависимости скорости реакции от температуры иллюстрируется кривыми рис.2.

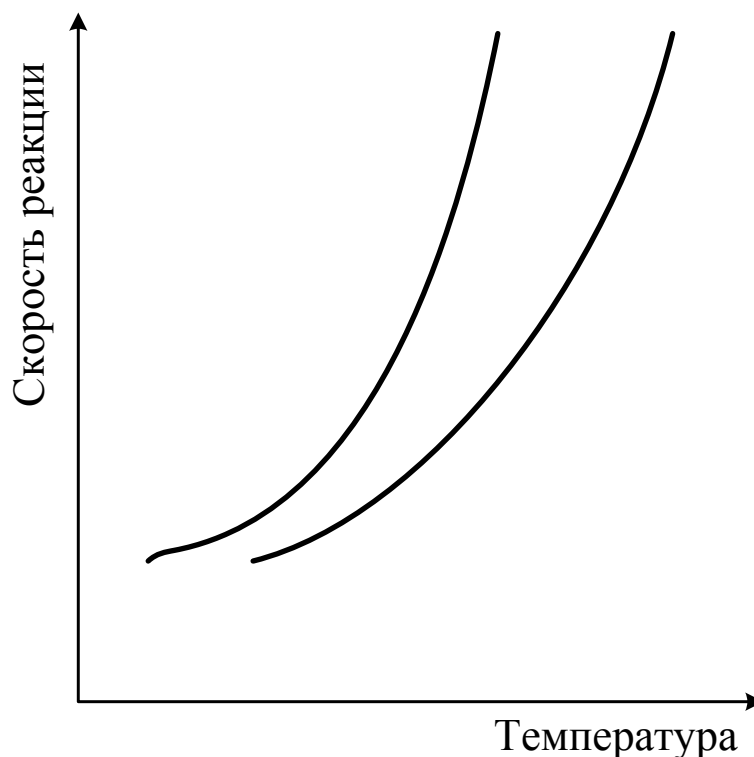


Рис.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Количественно зависимость скорости химического процесса от температуры характеризуется правилом Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 10° скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

Рассчитать изменение скорости реакции с изменением температуры можно по уравнению:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где V_{t_2} — скорость реакции после изменения температуры до t_2 ;

V_{t_1} — начальная скорость реакции при температуре t_1 ;

γ — температурный коэффициент реакции.

Для того чтобы понять физический смысл температурного коэффициента, предположим, что $t_2 - t_1 = 10^0 \text{ C}$. Тогда

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}}.$$

Температурный коэффициент показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на каждые 10°.

Примеры решения задач

Пример 1. Определите, как изменится скорость химической реакции при повышении температуры с 25 до 75°, если температурный коэффициент реакции равен 3.

Решение

Для решения задачи используем приведенное уравнение и подставим в него значения величин, указанные в условии задачи: $t_1 = 25^{\circ}$, $t_2 = 75^{\circ}$, $\gamma = 3$.

$$V_{75^{\circ}} = V_{25^{\circ}} \cdot \gamma^{\frac{75-25}{10}} = V_{25^{\circ}} \cdot 3^5 = 243V_{25^{\circ}}.$$

Следовательно, при увеличении температуры от 25 до 75°C скорость данной реакции увеличится в 243 раза.

Пример 2. Рассчитайте температурный коэффициент реакции, если при повышении температуры на 30° скорость реакции возросла в восемь раз.

Решение

Для решения задачи используем приведенное уравнение и подставим в него значения величин, указанные в условии задачи: $t_2 - t_1 = 30^{\circ}$,

$$V_{t_2} = 8V_{t_1} :$$

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

$$8V_{t_1} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{30}{10}} \quad \text{или} \quad \gamma^3 = 8. \quad \text{Значит } \gamma = 2$$

Таким образом, температурный коэффициент реакции равен 2.

Пример 3. Как надо изменить температуру, чтобы время протекания реакции увеличилось с 5 до 20 минут, если температурный коэффициент реакции равен 2?

Решение

Так как время протекания реакции увеличивается в четыре раза, значит скорость реакции в четыре раза уменьшается, то есть

$$V_{t_2} = \frac{1}{4}V_{t_1} \quad \text{и} \quad \gamma = 2$$

Подставив эти значения в исходную формулу, получим

$$\frac{1}{4}V_{t_1} = V_{t_1} \cdot 2^{\frac{t_2-t_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{4} = 2^{\frac{t_2-t_1}{10}}, \quad \text{или} \quad \frac{t_2-t_1}{10} = -2.$$

Следовательно, $t_2 - t_1 = -20$. Знак « - » говорит о том, что температуру следует понизить.

Значит, для увеличения времени протекания реакции с 5 до 20 минут температуру надо понизить на 20° .

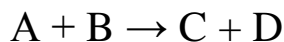
Влияние катализаторов

Реакции, протекающие в присутствии катализаторов, называются каталитическими.

Катализаторами называются вещества, увеличивающие скорость реакции, но не расходующиеся в процессе химического взаимодействия.

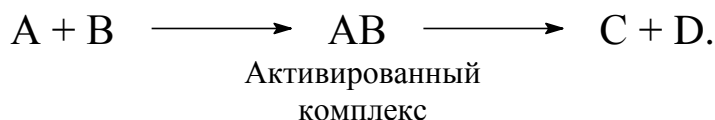
Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора связано с тем, что изменяется механизм протекания реакции. Реакция протекает по другому пути. При этом образуется активированный комплекс, энергия активации которого меньше, чем у комплекса, образующегося в отсутствие катализатора.

Изменение энергии активации при добавлении катализатора для реакции



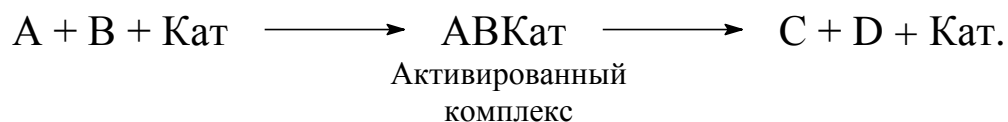
схематично показано на рис.3.

Без катализатора реакция протекает с образованием активированного комплекса АВ:



Вследствие высокой энергии активации ($E_{\text{акт}}$) реакция протекает с очень маленькой, часто практически равной нулю, скоростью.

Добавленный катализатор взаимодействует с исходными веществами с образованием нового активированного комплекса АВ_{кат} с более низкой энергией активации ($E_{\text{акт}}$). При превращении активированного комплекса в конечные продукты катализатор вновь выделяется в исходной форме.



Таким образом, количество катализатора в реакции не изменяется, а снижение энергии активации приводит к увеличению скорости реакции.

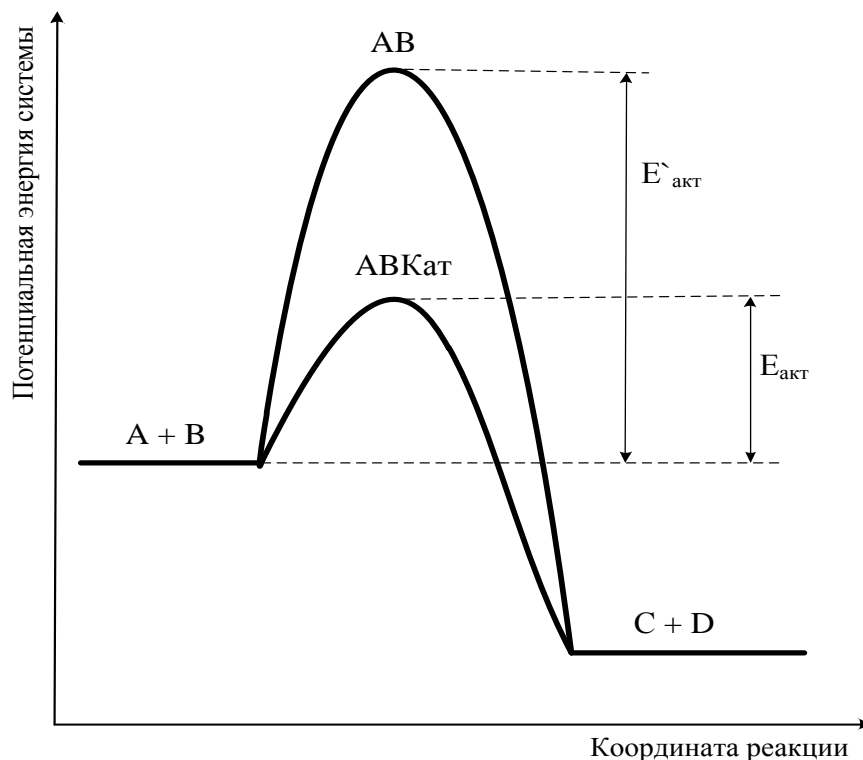
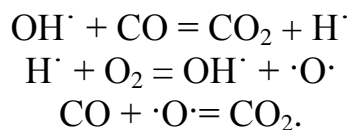


Рис.3. Энергетические схемы реакции в присутствии катализатора и без него

В ряде реакций катализатор играет роль поставщика свободных радикалов, поэтому реакция начинает протекать по цепному механизму. Так, реакция окисления CO кислородом $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ в значительной степени ускоряется в присутствии паров воды, что вызвано развитием цепей с участием свободных радикалов OH^\cdot и H^\cdot

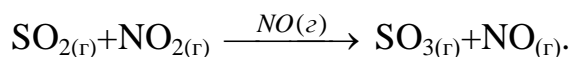


Каталитические реакции очень разнообразны, причем имеется большое число реакций, в которых каталитическое влияние проявляется в скрытой форме. К ним прежде всего относятся реакции в растворах.

Поляризация, диссоциация и ионизация веществ в растворах – различные формы активации вещества – происходят под действием растворителя. Очевидно, если растворитель не входит в состав образующихся продуктов, то он играет роль катализатора. Большое влияние на скорость и направление процессов оказывают ионы H_3O^+ и OH^- .

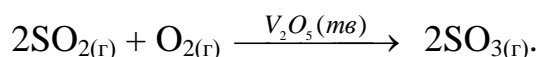
В зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагирующих веществ различают катализ *гомогенный* и *гетерогенный*. Примером

гомогенного катализа может служить реакция окисления сернистого газа диоксидом азота в присутствии катализатора оксида азота(II):



В этом процессе катализатор и реагирующие вещества в одинаковой фазе (газообразны).

Примером гетерогенного катализа является процесс окисления сернистого газа кислородом на твердом катализаторе (платиновом или ванадиевом):



В данном случае реагирующие вещества газообразны, а катализатор – твердая фаза.

В химических процессах, протекающих в биологических системах, важнейшую роль играет *ферментативный катализ*. **Ферменты** (еще их называют энзимы) – это белковые молекулы, выполняющие функцию биологических катализаторов. Без этих веществ большинство биохимических процессов протекало бы слишком медленно и нормальное функционирование живых организмов было бы невозможно.

Кроме катализаторов, увеличивающих скорость реакции, встречаются вещества, замедляющие протекание химических процессов. Такие вещества называются **ингибиторами**.

Влияние геометрии и ориентации молекул

Важным условием осуществления химической реакции является благоприятное расположение молекул в момент столкновения. Например, перераспределению связей в активном комплексе $\text{H}_2 \dots \text{I}_2$ более всего благоприятствует условие, когда при столкновении молекулы H_2 и I_2 ориентированы, как это показано на рис. 4а. Столкновения же, наподобие изображенного на рис. 4б, имеют гораздо меньше шансов привести к реакции. Еще менее продуктивны соударения, при которых молекулы сталкиваются своими концами (рис. 4в).

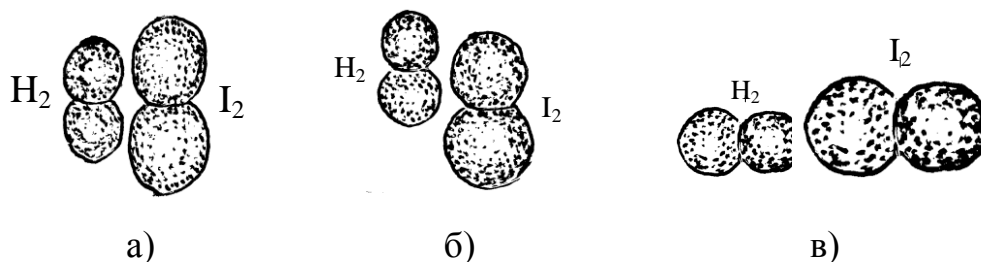


Рис. 4. Благоприятные (а) и неблагоприятные (б), (в) столкновения молекул H_2 и I_2

Для рассматриваемой реакции вероятность геометрически благоприятных столкновений активных молекул составляет 0,1 от их общего числа. Поэтому, несмотря на небольшую энергию активации, реакция между молекулами водорода и йода протекает сравнительно медленно.

Таким образом, для прохождения реакции необходимо, чтобы молекулы при столкновении не только обладали необходимой энергией, но и были определенным образом ориентированы по отношению друг к другу.

Вероятность надлежащей ориентации при столкновении характеризуют с помощью энтропии активации $\Delta S_{\text{акт}}$. Её величина зависит от соотношения числа благоприятных способов ориентации и общего числа способов ориентации:

$$\Delta S_{\text{акт}} = R \ln \frac{\text{Число способов ориентации, благоприятных реакции}}{\text{Общее число возможных способов ориентации}},$$

Очевидно, чем жестче требования ориентации, чем сложнее геометрия молекул, тем меньшей становится величина $\Delta S_{\text{акт}}$.

Зависимость скорости реакции от температуры, энергии активации и энтропии активации определяется следующим выражением для константы скорости реакции:

$$K = Ze^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{\text{акт}}}{R}},$$

где Z – общее число столкновений между молекулами в секунду;

T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная;

e – основание натуральных логарифмов.

Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь достаточную энергию для взаимодействия, пропорциональна $e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$.

Вероятность же их благоприятной ориентации в момент соударения пропорциональна $e^{\frac{\Delta S_{\text{акт}}}{R}}$.

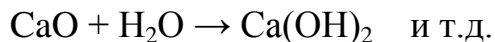
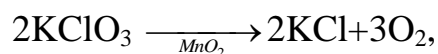
Из приведенных уравнений видно, что поскольку T входит в показатель степени, скорость химической реакции очень чувствительна к изменению температуры.

Влияние величины поверхности раздела фаз

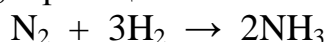
В гетерогенных системах взаимодействие между веществами происходит не во всем объеме, а только на границе раздела фаз, на поверхности. Увеличение поверхности увеличивает область протекания реакции и, как следствие, увеличивает скорость реакции. Поэтому, если в реакции участвует твердое вещество, его обычно измельчают. При увеличении степени измельчения происходит увеличение поверхности вещества и, следовательно, увеличение скорости реакции.

ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

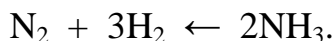
Есть реакции, которые *протекают до конца*. Исходные вещества в таких реакциях полностью превращаются в продукты реакции. Например:



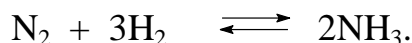
Но есть и другие реакции, которые никогда не доходят до конца, если продукты реакции не удаляются. Такие реакции сначала протекают энергично, но с течением времени замедляются, а потом и совсем как бы останавливаются. Концентрации реагирующих веществ в этом состоянии не изменяются. Причина этого явления – возникновение обратного процесса, наряду с прямым. Например, в реакции



наряду с образованием аммиака происходит разложение молекулы NH_3 на исходные азот и водород:



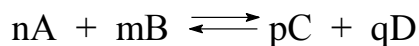
Так как обе реакции происходят одновременно, то в уравнении, вместо знака равенства между исходными веществами и полученными продуктами, ставятся противоположно направленные стрелки, свидетельствующие о протекании двух противоположных процессов: прямого (\rightarrow) и обратного (\leftarrow).



Реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, называются обратимыми.

Реакция, протекающая слева направо, называется **прямой**; реакция, которая протекает справа налево, называется **обратной**.

Оба процесса, прямой и обратный, в обратимой реакции характеризуются каждый своей скоростью. Для реакции



можно записать

$$V_{np} = K_1[\text{A}]^n[\text{B}]^m; \quad V_{обр} = K_2[\text{C}]^p[\text{D}]^q.$$

В начале реакции, когда концентрации исходных веществ велики, а полученных продуктов еще нет, скорость прямого процесса максимальна, а скорость обратного равна нулю. С течением времени концентрации исходных веществ снижаются, а продукты реакции накапливаются и их концентрации растут. Следовательно, постепенно скорость прямой реакции уменьшается, а обратной - возрастает. В процессе реакции наступает, наконец, такой момент, когда скорости прямого и обратного процесса становятся равными: $V_{np} = V_{обр}$. При этом расход вещества в результате протекания прямой реакции компенсируется образованием такого же количества вещества в результате обратной реакции. В результате концентрации всех веществ далее не

изменяются. Следовательно, начиная с этого момента, не изменяются и скорости прямой и обратной реакции.

Такое состояние системы, когда скорости прямой и обратной реакции одинаковы и концентрации реагирующих веществ не изменяются, называется химическим равновесием.

Концентрации веществ в состоянии равновесия называются **равновесными концентрациями**.

Графически происходящие при этом изменения показаны на рис. 5.

Следует иметь в виду, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения реакции. В этом состоянии продолжается протекание и прямой, и обратной реакции. Однако равенство скоростей противоположных процессов приводит к тому, что видимые изменения отсутствуют, и создается впечатление, что реакция закончилась, не доходя до конца.

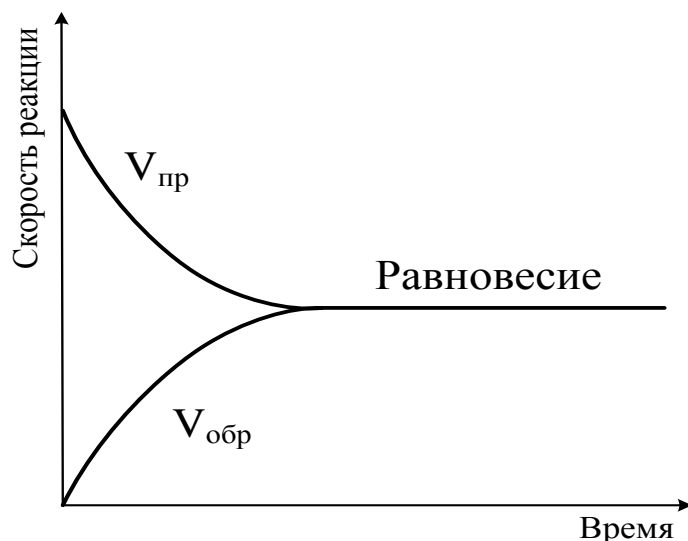


Рис. 5. Изменение скорости прямой и обратной реакции и установление равновесия

Так как в состоянии равновесия $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$, то $K_1[A]^n[B]^m = K_2[C]^p[D]^q$.

Откуда
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^n[B]^m}.$$

Заменив отношение двух постоянных K_1/K_2 новой постоянной величиной ($K_{\text{равн.}}$), получим:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^n[B]^m}.$$

В этой формуле величина $K_{\text{равн}}$ называется **константой равновесия**.

Следует иметь в виду, что концентрации исходных веществ и продуктов реакции, используемые в этой формуле, это концентрации веществ в состоянии равновесия – так называемые **равновесные концентрации**.

Концентрация твердых веществ в выражении константы равновесия, как и в выражении скорости реакции, не записывается.

Константа равновесия является количественной характеристикой состояния равновесия. Чем больше равновесие сдвинуто в сторону продуктов реакции, тем больше константа равновесия.

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. Очевидно, что для разных веществ (в разных реакциях) равновесие устанавливается в разных состояниях.

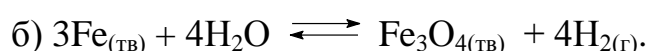
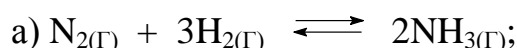
Повышение температуры приводит к возрастанию скорости как прямой, так и обратной реакции. Однако, как правило, скорости прямого и обратного процессов возрастают не одинаково. Это приводит к смещению состояния равновесия и изменению величины константы равновесия. Причем в разных процессах направление этого изменения может быть различным. Поэтому повышение температуры может привести как к увеличению, так и к уменьшению константы равновесия.

Константа равновесия, как любая химическая константа, не зависит от концентрации реагирующих веществ. Попытка изменить концентрацию одного из веществ в системе, находящейся в равновесии, приводит к тому, что концентрации других веществ тоже изменяются, а величина константы равновесия остается постоянной. Например, увеличение в рассматриваемой системе концентрации вещества А вызовет некоторое уменьшение равновесной концентрации вещества В и некоторое увеличение равновесных концентраций веществ С и D. Значение константы равновесия при этом не изменится.

Если в обратимой системе присутствует *катализатор*, он **одинаково** влияет на ускорение как *прямой, так и обратной реакции*, т.е. способствует более быстрому установлению химического равновесия.

Примеры решения задач

Пример 1. Напишите выражения для констант равновесия следующих систем:



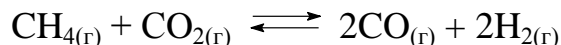
Решение

$$\text{а) } K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}.$$

$$\text{б) } K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}.$$
 Концентрации Fe и Fe₃O₄ в выражении константы

равновесия не записываются, так как это твердые вещества.

Пример 2. Для реакции



рассчитайте константу равновесия, если равновесные концентрации веществ имеют значения:

$$[\text{CH}_4] = 2 \text{ моль/л}, [\text{CO}_2] = 1 \text{ моль/л}, [\text{CO}] = 3 \text{ моль/л}, [\text{H}_2] = 1 \text{ моль/л}.$$

Решение

Константа равновесия указанной реакции имеет вид:

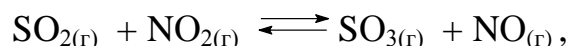
$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{CO}_2]}.$$

Подставив в формулу значения равновесных концентраций, получим:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{3^2 \cdot 1^2}{1 \cdot 2} = 4,5.$$

Значит, константа равновесия реакции равна 4,5.

Пример 3. Рассчитайте равновесную концентрацию сернистого газа (SO_2) в реакции



если константа равновесия реакции равна 2, а равновесные концентрации других веществ имеют значения:

$$[\text{NO}_2] = 2 \text{ моль/л}, [\text{SO}_3] = 0,5 \text{ моль/л}, [\text{NO}] = 4 \text{ моль/л}.$$

Решение

Константа равновесия указанной реакции имеет вид:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{SO}_3] \cdot [\text{NO}]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{NO}_2]}.$$

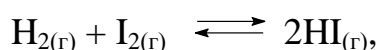
Подставив в формулу значения константы равновесия и равновесных концентраций, получим:

$$2 = \frac{0,5 \cdot 4}{[\text{SO}_2] \cdot 2}.$$

Значит, $[\text{SO}_2] = 0,5 \text{ моль/л}$.

Следовательно, равновесная концентрация сернистого газа в указанной реакции составляет 0,5 моль/л.

Пример 4. Рассчитайте начальные концентрации исходных веществ в реакции



если известно, что константа равновесия реакции равна 10, а концентрации водорода и йода при достижении равновесия имеют значения: $[H_2] = 4$ моль/л, $[I_2] = 0,1$ моль/л.

Решение

Константа равновесия указанной реакции имеет вид:

$$K_{равн.} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}.$$

Исходя из этого, можно рассчитать равновесную концентрацию йодоводорода:

$$[HI] = \sqrt{K_{равн.} \cdot [H_2] \cdot [I_2]} = \sqrt{10 \cdot 4 \cdot 0,1} = 2 \text{ моль/л}.$$

Очевидно, что исходное количество водорода в системе можно определить, прибавив к количеству водорода, оставшемуся при достижении равновесия, его количество, израсходованное на образование HI. Согласно уравнению реакции на образование двух молей HI расходуется один моль водорода. Значит, количество водорода, израсходованного в реакции, в два раза меньше, чем количество HI, образовавшееся при достижении равновесия. Поэтому можно записать:

$$[H_2]_{исх} = [H_2]_{равн} + 0,5[HI] = 4 + 0,5 \cdot 2 = 5 \text{ моль/л}.$$

Аналогично можно рассчитать исходную концентрацию йода:

$$[I_2]_{исх} = [I_2]_{равн} + 0,5[HI] = 0,1 + 0,5 \cdot 2 = 1,1 \text{ моль/л}.$$

Следовательно, начальная концентрация водорода равна 5 моль/л, начальная концентрация йода – 1,1 моль/л.

Пример 5. Рассчитайте концентрации исходных веществ и продуктов реакции при достижении равновесия, если для реакции



константа равновесия равна 0,1, а начальные концентрации исходных веществ составляют:

$$[C_2H_4]_{исх} = 3 \text{ моль/л}, [H_2]_{исх} = 6 \text{ моль/л}.$$

Решение

Константа равновесия указанной реакции имеет вид:

$$K_{равн.} = \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_4] \cdot [H_2]}.$$

Обозначим равновесную концентрацию C_2H_6 символом X, то есть

$$[C_2H_6] = X.$$

Согласно уравнению реакции количество молей C_2H_4 , израсходованное в реакции, равно количеству молей образовавшегося C_2H_6 . Значит, в состоянии равновесия

$$[C_2H_4] = [C_2H_4]_{исх} - [C_2H_6] = 3 - X.$$

Аналогично

$$[H_2] = [H_2]_{исх} - [C_2H_6] = 6 - X.$$

Подставим полученные величины и значение константы в выражение константы равновесия:

$$0,1 = \frac{X}{(3 - X) \cdot (6 - X)}.$$

Решая уравнение, получаем:

$$X = 1;$$

$$3 - X = 2;$$

$$6 - X = 5.$$

Следовательно, при достижении равновесия концентрации веществ составляют:

$$[C_2H_4] = 2 \text{ моль/л,}$$

$$[H_2] = 5 \text{ моль/л,}$$

$$[C_2H_6] = 1 \text{ моль/л.}$$

СДВИГ (СМЕЩЕНИЕ) ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРАВИЛО ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Химическое равновесие устанавливается при определенных условиях (температура, давление, концентрации реагирующих веществ). Если эти условия остаются неизменными, то равновесие устойчиво во времени сколько угодно долго. Изменение условий протекания реакции приводит к изменению скорости как прямой, так и обратной реакции. При этом происходит нарушение (смещение) равновесия.

Направление смещения равновесия определяется **правилом Ле Шателье**:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается воздействие извне, то равновесие смещается в направлении протекания реакции, ослабляющей это внешнее воздействие.

Таким образом, согласно принципу Ле Шателье, сама система стремится противостоять влиянию извне. При этом для химических процессов изменить условия и, следовательно, сместить равновесие можно, изменяя температуру, давление и концентрацию веществ.

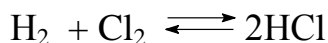
1. Влияние температуры

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$).

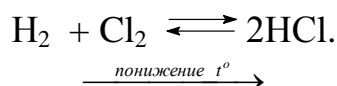
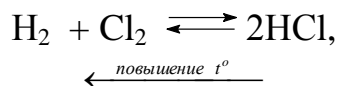
Соответственно, при *понижении* температуры равновесие смещается в направлении протекания *экзотермической* ($\Delta H < 0$) реакции.

Следовательно, для определения направления смещения равновесия при изменении температуры необходимо знать **экзо- или эндотермической** является реакция ($\Delta H < 0$ или $\Delta H > 0$).

Например, если реакция



протекает с выделением теплоты ($\Delta H < 0$, экзотермический процесс), то при повышении температуры для ослабления внешнего воздействия должна преобладать обратная (эндотермическая) реакция. Значит, равновесие сместится влево. Напротив, при понижении температуры будет преобладать экзотермическая реакция и равновесие сместится вправо.



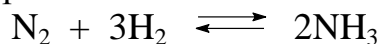
2. Влияние давления

Давление оказывает влияние на состояние равновесия только тех процессов, в которых участвуют **газообразные вещества**.

При **повышении** давления равновесие смещается в ту сторону, где **меньше** молей газа. Соответственно, при *понижении* давления смещение равновесия произойдет в сторону образования *большого* числа молей газа.

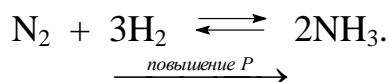
Следовательно, для определения направления смещения равновесия реакции при изменении давления необходимо сравнивать **число молей газообразного** вещества в левой и в правой части реакции.

Например, в реакции образования аммиака из азота и водорода

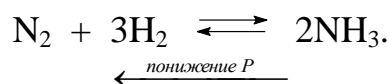


все вещества находятся в газообразном состоянии. При этом в левой части имеются четыре моля газа (один моль азота и три моля водорода), а в правой – только два (два моля аммиака).

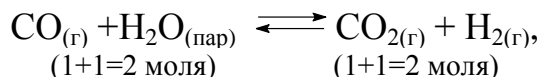
Сжатие данной системы (т.е. увеличение в ней давления) вызывает смещение равновесия вправо, что будет способствовать увеличению выхода аммиака:



Снижение давления в указанной смеси приведет к сдвигу равновесия влево, т.е. обратный процесс будет преобладать.



Если же рассмотреть процесс



то изменение давления в этом случае не нарушит равновесия системы, поскольку количество молей газообразных веществ одинаково слева и справа.

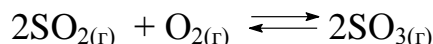
3. Влияние концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции

В соответствии с законом действующих масс увеличение концентрации исходных веществ приведет к увеличению скорости прямой реакции. При этом скорость обратной реакции не изменится. В результате равновесие сместится в направлении протекания прямой реакции. Следовательно, **увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону продуктов реакции.**

Соответственно, **увеличение концентрации продуктов реакции смещает равновесие в направлении исходных веществ.**

При **увеличении концентрации** одного из веществ равновесие смещается в ту сторону, где этого вещества **нет**.

Например, в равновесной системе

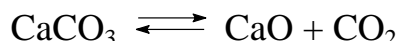


при увеличении концентрации сернистого газа (SO_2), находящегося в левой части уравнения реакции, будет протекать реакция, приводящая к расходованию этого вещества. При этом образуется большее количество серного ангидрида (SO_3). Значит, равновесие сместится вправо.

Напротив, при *уменьшении* концентрации одного из *исходных веществ* скорость прямой реакции уменьшается. Скорость обратной реакции при этом не изменится, обратная реакция будет преобладать и равновесие сместится в сторону *исходных веществ* (влево).

Соответственно, при *уменьшении* концентрации *продуктов реакции* уменьшится скорость обратной реакции и равновесие сместится в направлении *продуктов реакции* (вправо).

Например, в равновесной системе



удаление из зоны реакции углекислого газа (уменьшение концентрации CO_2) приведет к смещению равновесия вправо. Это, в свою очередь, позволит добиться более полного превращения карбоната кальция (CaCO_3) в оксид кальция (CaO).

Скорость химических реакций и химическое равновесие

Методические указания для студентов первого курса всех направлений подготовки

Составители: Виктор Владимирович Васильев,
Андрей Витальевич Кольчугин,
Владимир Рудольфович Ополовников,
Георгий Михайлович Прияткин

Рецензент С. А. Никольская

Редактор Н.Е. Бочкарева

Подписано в печать 5.10.2015

Формат 1/16 60x84. Плоская печать.

Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 30 экз. Заказ №

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический
университет»

Издательский центр ДИВТ

153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 21