

## Тема 2

### 2. Химическая кинетика и равновесие

Очень часто важное значение имеет время протекания химической реакции. Иногда реакции идут очень быстро, их можно считать мгновенными (реакции между солями, кислотами и основаниями, протекающие в водном растворе, или реакции, которые называем взрывами: взрыв тротила, нитроглицерина). В других случаях наоборот скорость химической реакции мала, и для образования заметного количества продуктов реакции нужны столетия. Такие превращения происходят в стекле, горных породах (древесина превращается в уголь) и т. п.

Химическая термодинамика отвечает на вопросы:

- а) осуществима ли реакция;
- б) каковы выходы продуктов реакции;
- в) каков расход исходных веществ после установления равновесия;
- г) сколько выделится и поглотится энергии в результате протекания процесса.

Однако, знание этих возможностей недостаточно, чтобы предсказать реальную возможность протекания химической реакции, определить скорость реакции и ее механизм, управлять процессом

Пример. Не всегда та реакция, возможность протекания которой мы предсказали, идет реально. Так, реакция окисления:

$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G_{298}^0 = -237,2 \text{ кДж/моль}$  термодинамически более вероятна, чем реакция нейтрализации:

$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) \quad \Delta G_{298}^0 = -79,9 \text{ кДж/моль}$ , однако первая в обычных условиях без катализатора не идет, а вторая протекает практически мгновенно.

Почему важно знать закономерности протекания химических реакций и следить за величиной скорости химической реакции и зависимостью ее от различных факторов?

Это важно с практической точки зрения:

- 1) скорость реакции осуществления в промышленности химических процессов должна быть как можно большей для получения наибольшего количества необходимых продуктов реакции в наименьший промежуток времени;
- 2) важно знать условия, влияющие на скорость химических реакций, протекающих в живых организмах, т.к. они определяют интенсивность жизненных процессов.

Раздел химии, изучающий скорость химической реакции и влияние на нее различных факторов, называется *химической кинетикой*.

Под *скоростью химической реакции* понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени при неизменном объеме системы (для гомогенной реакции).

Для реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  проследим за изменением концентрации вещества А (рис. 1)

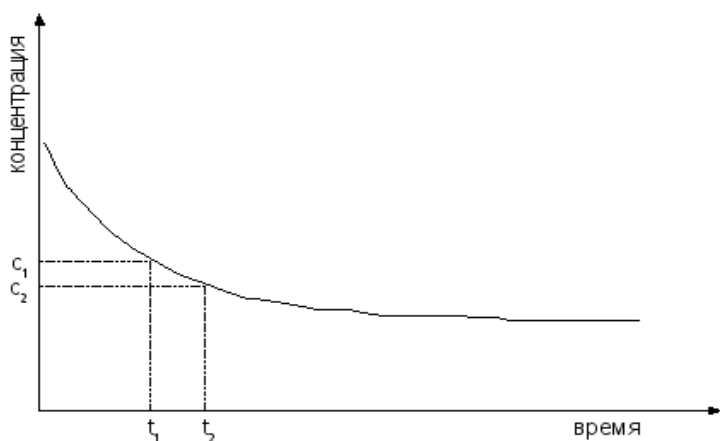


Рис1. Зависимость концентрации вещества А от времени  
Средняя скорость реакции будет равна -

$$\bar{g} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{-\Delta c}{\Delta t}$$

- это средняя скорость реакции в промежуток времени  $\Delta t$  для исходного вещества или продукта реакции. Знак «минус» появляется, так как скорость реакции не может быть отрицательной величиной.
- $c$  – молярная концентрация исходного вещества, моль/л;
- $t$  – время протекания реакции, мин или с.

Для продукта реакции, например, D: 
$$D = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{+\Delta c}{\Delta t}$$

Можно выразить скорость реакции через количество вещества ( $n$ ). Тогда для гомогенной реакции вводится объем системы ( $V$ ), а для гетерогенных реакций (реакции протекают на границе раздела фаз) площадь поверхности раздела фаз ( $S$ ) (иногда относят к единице массы или объема твердой фазы):

$$\bar{g}_{\text{гоморг.}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t}$$

$$\bar{g}_{\text{гетерог.}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}$$

В общем случае:  $\bar{g} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$

Так рассчитывают среднюю скорость реакции. Более правильным является определение истинной скорости:  $g_{\text{ист.}} = \pm \frac{dc}{dt}$ . Истинная (или мгновенная) скорость- это скорость в данный момент времени (это первая производная от концентрации по времени). Единица измерения скорости реакции моль·л/с.

В химической кинетике рассматривают только истинную скорость. Физический смысл скорости – число элементарных актов за единицу времени

в единице объема системы (для гомогенных систем) или на единице площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных систем). Элементарный акт – это простая реакция, то есть продукты образуются в результате непосредственного взаимодействия молекул (частиц) реагентов.

Скорость реакции *зависит*:

1) *от природы реагирующих веществ*:

Пример, водород с фтором реагирует очень энергично уже при комнатной температуре, тогда как с бромом значительно медленнее даже при нагревании.

В целом, если в водных растворах реагируют вещества с ионным типом связи – они реагируют быстро, а с неполярной ковалентной – медленно (природа химической связи играет существенную роль). В газообразном и парообразном состоянии вещества реагируют быстрее, чем в твердом.

2) *от концентрации*:

Эта зависимость определяется основным законом химической кинетики или законом действующих масс (закон действия масс) (ЗДМ) К. Гульберга и Вааге (Норвегия 1867г.):

Формулировка закона.

*Скорость химической реакции при попарном столкновении частиц при постоянной температуре прямопропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Для реакции:  $A + B \rightarrow C$

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B, \text{ где}$$

$k$  - константа скорости (не зависит от концентрации реагентов, но зависит от их природы и температуры (берут стандартные условия:  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 101,325$  кПа). При  $C_A = C_B = 1$  или  $C_A \cdot C_B = 1$   $k = v$  (удельная скорость). Размерность  $k$  зависит от порядка реакции ;

$C_A$  – молярная концентрация вещества А, моль/л;

$C_B$  - молярная концентрация вещества В, моль/л.

Следует отметить, что ЗДМ справедлив только для одностадийных (простых) реакций, то есть исходные вещества А и В без промежуточных веществ превращаются в вещество С.

Если же реакции сложные, протекают через ряд последовательно или параллельно протекающих процессов (их уравнения содержат, как правило, большое число частиц), причем каждый процесс протекает при столкновении двух частиц или распаде одной частицы, то ЗДМ применим только к каждой отдельной стадии, но не к реакции в целом.

Например:

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  - для этой реакции ЗДМ не справедлив, так как реакция протекает через ряд двух- или трехмолекулярных реакций.

P.S. Можно объяснить и по другому:

Для реакции:



экспериментально определенная зависимость скорости от концентрации выражается кинетическим уравнением:

$$v = k \cdot C_A^{n_a} \cdot C_B^{n_b} \cdot C_D^{n_d} \dots$$

где  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_d$  - экспериментально определяемые числа, являющиеся степенями концентраций реагирующих веществ;

$k$ - константа скорости;

$a$ ,  $b$ ,  $d$  – стехиометрические коэффициенты.

Показатель степени концентрации реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции ( $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_d$ ) называется порядком реакции по данному веществу. Общим порядком реакции или просто порядком реакции ( $n$ ) называется величина, равная сумме показателей степени концентраций реагентов в кинетическом уравнении ( $n_a + n_b + n_d$ ). Порядок реакции определяют экспериментально. Он не зависит от стехиометрических коэффициентов уравнения реакции (для сложных реакций). Порядок реакции может быть дробным, целым числом, нулевым, положительным, отрицательным.

Рассмотрим некоторые понятия, вводимые в химической кинетике.

Вводится понятие простая и сложная реакция.

**Простые реакции** – продукт образуется в результате непосредственного взаимодействия молекул (частиц) реагентов:  $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ . Называют также одностадийными, а стадия называется элементарным актом.

**Сложные реакции** – конечный продукт получается в результате осуществления двух и более простых реакций (элементарных актов) с образованием промежуточных продуктов.

Типы сложных реакций:

- 1) параллельные – несколько процессов с участием одних и тех же исходных веществ протекают одновременно (например, реакции замещения – образование орто- и пара- производных бензола, также пара- и орто- нитрофенола);
- 2) последовательные – образование продукта реакции из исходных веществ происходит не непосредственно, а обязательно через ряд промежуточных продуктов (гидролиз крахмала происходит через ряд стадий: декстрины – мальтоза – глюкоза);
- 3) сопряженные – одна реакция вызывает протекание другой, не осуществимой в отсутствие первой (окисление глюкозы и синтез АТФ из АДФ и фосфата);
- 4) цепные – реакции с участием свободных радикалов, протекающие по цепному механизму (пероксидное окисление липидов).

**Молекулярность реакций.** В зависимости от числа молекул реагирующих веществ, принимающих участие в элементарном акте

взаимодействия, различают моно-, би- и тримолекулярные реакции (четырёхмолекулярные реакции неизвестны вообще).

Например:

1) распад  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при нагревании:



$$v = k_1 \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$



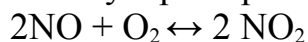
2) образование иодоводорода из простых веществ – бимолекулярная реакция:



$$v = k_2 \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{I}_2]$$

Более высокомолекулярные реакции редки, т.к. вероятность одновременного столкновения 3 молекул одновременно почти равна нулю.

3) тримолекулярная реакция:



$$v = k_3 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2], \quad \text{или} \quad 2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$

Для реакции  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  маловероятно, что элементарный акт сводится к столкновению в одной точке четырех молекул, следовательно, это несколько последовательных реакций (двух- и тримолекулярных). Отсюда вытекает, что

$$v \neq k \cdot C_{\text{H}_2}^3 \cdot C_{\text{N}_2}, \quad \text{где}$$

$k$  – константа скорости реакции. Молекулярность больше 3 в химической практике не встречается.

В общем виде, когда в реакцию одновременно вступает  $a$  молекул вещества А и  $b$  молекул вещества В:



уравнение скорости имеет вид

$$v = k \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \quad (\text{для равновесных концентраций}) \quad \text{или}$$

$$v = k \cdot C_{\text{A}}^a \cdot C_{\text{B}}^b, \quad \text{а порядок реакции равен сумме}$$

стехиометрических коэффициентов  $n = a + b$  Кинетическое уравнение называется законом действующих масс для химической кинетики

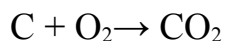
Но, например, для реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  это выражение неприменимо, так как реакция цепная (идет на свету). Механизм реакции сложен и она идет в несколько стадий.

Таким образом, механически применять уравнения скорости реакции на основе только имеющихся уравнений химической реакции нельзя, т.к. они не раскрывают механизм процесса.

В большинстве случаев реакции многостадийны. Для них порядки реакции по реагентам не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов. Поэтому для этого используют кинетическое уравнение, а не его частный случай – закон действующих масс для кинетики.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ справедлива лишь для реакций, протекающих в гомогенной (однородной) среде – газовой или жидкой фазе - и не распространяется на гетерогенную (неоднородную) систему, для которой существенно влияние поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Таким образом, основным закон химической кинетики не учитывает реагирующие вещества, находящиеся в твердом состоянии, ибо их концентрация постоянна, и они реагируют лишь на поверхности, которая остается неизменной:



Учитываем только концентрацию кислорода, так как концентрация углерода ( $C_C$ ) величина постоянная и входит в константу скорости  $k'$ .

$$v = k' \cdot C_{O_2}$$

### 3. Зависимость скорости химической реакции от температуры.

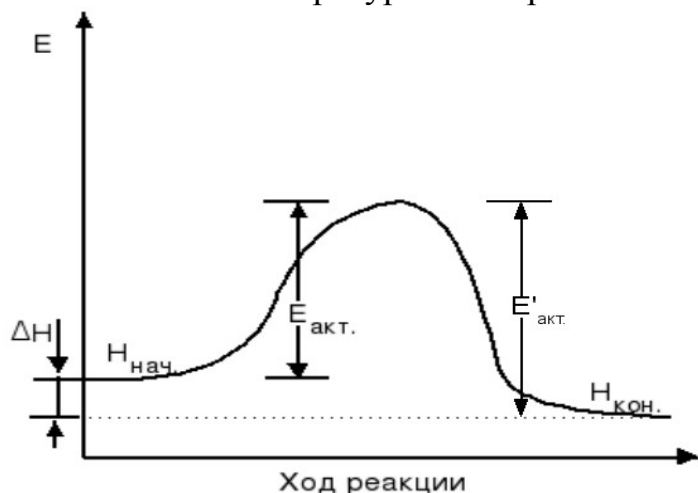
Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа*:

*При повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.*

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{(t_2 - t_1) / 10}, \text{ где}$$

$v_{t_1}$ ,  $v_{t_2}$  - скорость химических реакций при начальной и конечной температуре  $t_1$  и  $t_2$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости, который показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10°C. Правило является приближенным ( $\gamma$  изменяется в интервале от 2 до 4).

Сильное увеличение скорости реакции с возрастанием температуры объясняет *теория активации*. Согласно этой теории в химическое взаимодействие вступают только *активные* молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные частицы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию. Этот процесс называется *активацией*. Один из способов активации – увеличение температуры: при повышении температуры число активных молекул (частиц) сильно возрастает, благодаря чему увеличивается скорость химической реакции (при увеличении температуры возрастает скорость движения молекул, следовательно, и их энергия).



Энергию, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называют энергией активации

$E_a$  – определяют опытным путем, кДж/моль;

Для преодоления энергетического барьера затрачивается энергия активации.

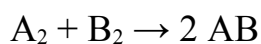
$H_{\text{нач.}}$  – энергия исходного состояния;

$H_{\text{кон.}}$  – энергия конечного состояния;

$\Delta H$  – тепловой эффект химической реакции;

$E_a$  – энергия активации прямой реакции;

$E_a'$  – энергия активации обратной реакции.



В ходе реакции из реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка – это переходное состояние или активированный комплекс (С). Он существует  $10^{-14}$ - $10^{-11}$  (малое время). Распад активированного комплекса приводит к образованию конечного продукта.



Исходные  
молекулы

активированный  
комплекс

продукты реакции

Прямая реакция – экзотермическая, обратная реакция – эндотермическая. Именно энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса, называется энергией активации.

#### Уравнение Аррениуса

В 1889 г шведский ученый С Аррениус на основании экспериментов вывел уравнение:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

$k$  – константа скорости реакции;

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель;

$E_a$  – энергия активации, определяется природой реакции.

$E_a = 40$ - $400$  кДж/моль (для разных реакций);

$R = 8,314$  Дж/моль·К - универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура, К.

$k$  возрастает с увеличением температуры по экспоненциальному закону, уменьшается с ростом  $E_a$ . Из уравнения Аррениуса следует, что чем выше энергия активации, тем выше градиент скорости реакции по температуре. Чем  $E_a$  больше, тем меньше доля частиц, способных к активному взаимодействию. При высоких температурах доля активных молекул велика и реакции идут быстро. Не каждое столкновение даже активных частиц приводит к реакции. Еще одно условие протекания реакции – определенная ориентация молекул, благоприятствующая перераспределению электронной плотности. Поэтому предэкспоненциальный множитель включает в себя фактор ориентации молекул (вероятностный фактор)  $P_{\text{ор.}}$  :

$$k_0 = Z \cdot P_{\text{ор.}}, \quad Z - \text{число столкновений в единицу времени.}$$

Вероятностный фактор уменьшается с ростом числа и сложности одновременно реагирующих частиц от доли единицы до  $10^{-9}$ .

Скорость непосредственно зависит от энергии активации. Если  $E_a$  мала, то число частиц, преодолевающих энергетический барьер, велико, и, следовательно, скорость реакции высока. Если же  $E_a$  велика, то наоборот. Так, при взаимодействии ионов  $E_a$  мала, а скорость очень велика.

Таким образом скорость химической реакции зависит от числа активных молекул. Если провести активацию молекул, то можно увеличить скорость реакции. Для активации используют:

- 1) нагревание;
- 2) облучение;
- 3) катализаторы.

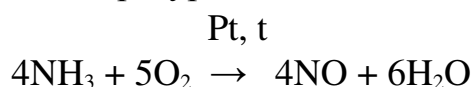
4. Фактор, от которого зависит скорость химической реакции, это *катализаторы*.

**Катализаторы** – вещества, изменяющие скорость химических реакций, но в результате реакции остающиеся химически неизменными.

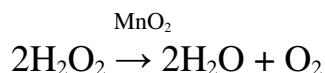
*Влияние катализатора на скорость химической реакции называется катализом.*

1) *Положительный катализ* – ускорение реакции. Например:

а) окисление аммиака в оксид азота (II) над катализатором (сплавы на основе Pt) при температуре  $700^\circ\text{C}$ :

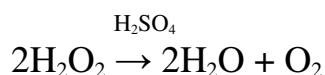


б) разложение перекиси водорода в присутствии небольших количеств  $\text{MnO}_2$ :



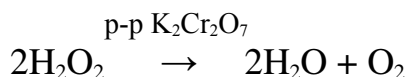
2) *Отрицательный катализ*

Разложение перекиси водорода в присутствии небольших количеств  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,0001 массовых частей):

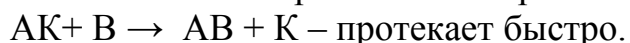


Различают также:

1) *гомогенный катализ* (однородный) – реагирующие вещества и катализатор образуют однородную систему (газ или жидкость). Например:

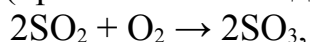


Объяснение: *теория промежуточных соединений.*

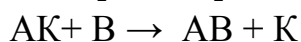
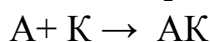
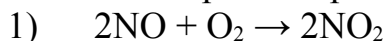




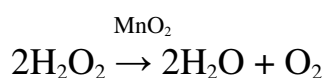
Например, реакция взаимодействия оксида серы (IV) с кислородом протекает медленно (практически не идет):



а в присутствии катализатора NO протекает быстро:



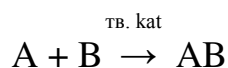
2) *гетерогенный катализ* (неоднородный) – реагирующие вещества и катализатор образуют систему из различных фаз. Между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела фаз. Обычно катализатор – твердое вещество, а реагирующие вещества – газы или жидкости. Например:



Объяснение: *адсорбционная теория катализа.*

*Адсорбция – концентрирование газообразных или растворимых веществ на поверхности других веществ (твердых или жидких).*

На поверхности катализатора происходит адсорбция реагирующих веществ за счет того, что поверхность катализатора неоднородная на ней имеются *активные центры*. На этих центрах и протекают реакции. Под действием активных центров у адсорбированных молекул ослабляется связь между атомами, увеличивается расстояние между атомами в реагирующих молекулах, реагирующие молекулы деформируются, становятся более реакционноспособными, а иногда диссоциируют на отдельные атомы.



И в этом и в другом случае действие положительного катализатора сводится к уменьшению  $E_a$  реакции (график – пунктир), то есть образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии. Скорость химической реакции сильно возрастает. В биологии – это ферменты, катализаторы биологического происхождения, они катализируют все биохимические процессы. Отметим, что катализаторы действуют избирательно.

### ***Химическое равновесие***

*Реакции, которые идут только в одном направлении и до конца, называют необратимыми.*

*Химические реакции, протекающие одновременно в противоположных направлениях, называются **обратимыми**, то есть осуществляется взаимодействие не только исходных веществ, но и продуктов реакции с образованием исходных веществ.*

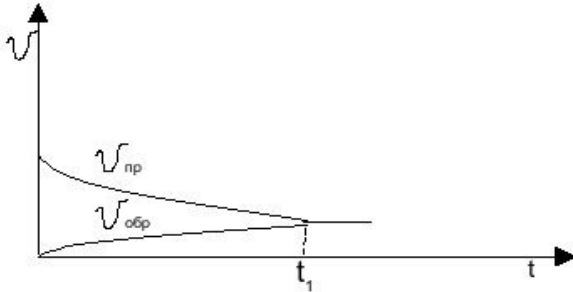


1) **Начальный момент:**  $t=0$ ;

$$C_{HI} = 0$$

$$v_{обр.} = 0$$

$$v_{пр.} = k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2}, \text{ где } k_1 - \text{ константа равновесия, } C - \text{ концентрация}$$



$$v_{пр.} = k_1 \cdot [H_2] \cdot [I_2] - \text{ только в момент равновесия.}$$

Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются в момент равновесия, называются *равновесными*, обозначаются  $[A]$ ,  $[B]$ .

## 2) Через определенный промежуток времени

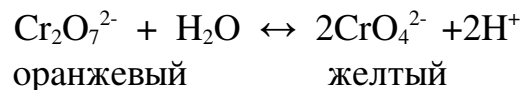
$$v_{пр.} = v_{обр.}$$

Таким образом, устанавливается химическое равновесие – это такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости противоположных реакций равны.

Состояние равновесия может быть достигнуто только в замкнутой (или изолированной) системе (то есть в системе, содержащей постоянное суммарное количество веществ при постоянной температуре).

Пример 1 . стакан с кипящей водой, где температура остается постоянной, является неравновесной системой, т.е. пары воды улетучиваются в окружающее пространство и обратная реакция становится невозможна.

Пример 2. Бросим в стакан с водой дихромат аммония  $((NH_4)_2Cr_2O_7)$ , он растворяется, раствор приобретает оранжевую окраску.



Будем менять условия:

а) добавим  $OH^-$  - появляется желтая окраска, равновесие сдвигается вправо;

б) добавим  $H^+$  - появляется оранжевая окраска, равновесие сдвигается влево.

То есть, при изменении внешних параметров равновесие нарушается, и концентрации всех реагирующих веществ изменяются до тех пор, пока не установится новое равновесие при новых значениях равновесных концентраций.

Таким образом, равновесие является подвижным, носит динамический характер. Подробный переход реакционной системы из одного состояния химического равновесия к другому называется **сдвигом** или **смещением химического равновесия**.

На состояние химического равновесия влияют:

- 1) концентрация исходных веществ и продуктов реакции;
- 2) температура;
- 3) давление - для газообразных веществ.

Если увеличивается концентрация конечных продуктов при изменении условий, то говорят, что равновесие сдвигается вправо, если исходных веществ – равновесие смещается влево.

Для состояния равновесия нашей системы, состоящей из  $H_2$ ,  $I_2$ ,  $HI$ :

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}, \text{ где } v_{\text{пр.}} = k_1[H_2] \cdot [I_2] \quad v_{\text{обр.}} = k_2[HI]^2, \text{ значит}$$

$$k_1 \cdot [H_2] \cdot [I_2] = k_2 \cdot [HI]^2$$

Разделим это выражение на:  $k_2 \cdot [HI]^2$  или  $k_2 \cdot [H_2] \cdot [I_2]$

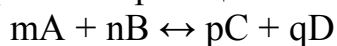
$$\text{Получим: } \frac{k_1 \cdot [H_2] \cdot [I_2]}{k_2 \cdot [HI]^2} = 1 \qquad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

$k_1$ ,  $k_2$  для данной реакции при данной температуре величины постоянные, следовательно:

$$\frac{k_1}{k_2} = \text{const} \qquad \frac{k_1}{k_2} = K \qquad K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

$K$  – константа химического равновесия.

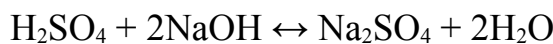
Для любой обратимой реакции:



$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Это уравнение закона действующих масс при химическом равновесии (математическое выражение ЗДМ при химическом равновесии).

Пример:

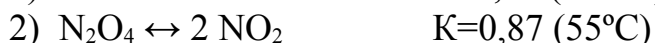


$$K = \frac{[Na_2SO_4] \cdot [H_2O]^2}{[H_2SO_4] \cdot [NaOH]^2}$$

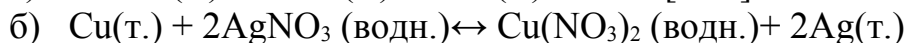
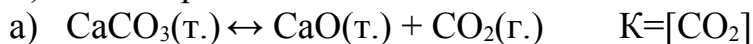
**Константа химического равновесия** равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций и показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л (или показывает полноту протекания реакции к моменту наступления равновесия).

Численные значения  $K_{\text{равн.}}$  от  $10^{15}$  до  $10^{-16}$

Примеры.



3) для гетерогенной системы:



$$K=2 \cdot 10^{15} (25^\circ\text{C}); \quad K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

Так как  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  - твердые, их концентрации определяются их плотностью и не могут быть изменены. Ни одна из этих концентраций не зависит от количества взятого вещества и является постоянной.

Таким образом, при гетерогенной реакции концентрации веществ в твердой фазе включаются в выражение для константы.

$K_{\text{равн.}}$  зависит от:

- 1) температуры (так как  $k_1$  и  $k_2$  зависят от температуры);
- 2) природы реагирующих веществ.

$K_{\text{равн.}}$  не зависит от концентрации и катализатора, так как катализатор ускоряет прямую и обратную реакции.

**Сформулируем ЗДМ:**

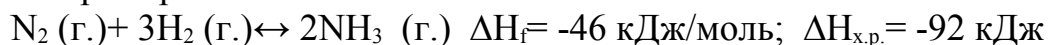
*В данной обратимой химической реакции при данной температуре отношение произведений равновесных концентраций веществ правой и левой частей уравнения, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная.*

### **Принцип Ле Шателье**

Французский ученый Ле Шателье в 1884г сформулировал принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье).

*Если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, давление, температура), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет внешнее воздействие.*

Например:



Рассмотрим влияние различных факторов на смещение химического равновесия.

#### **1. Концентрация**

Увеличение концентрации одного из реагирующих веществ приводит к увеличению числа молекул этого вещества (также в единице объема). Следовательно, число столкновений частиц в единицу времени увеличивается, и увеличивается скорость прямой реакции (например, если увеличить концентрацию  $\text{N}_2$ ). Это приводит к увеличению концентрации продуктов, следовательно, изменяется концентрация всех веществ.

Равновесие сдвигается в сторону продуктов ( $\text{NH}_3$ ). Таким образом, увеличение концентрации одного из реагирующих веществ смещает равновесие в сторону расхода этого вещества. Т.е. с увеличением концентрации  $[\text{N}_2]$  скорость прямой реакции увеличивается и  $v_{\text{пр.}} > v_{\text{обр.}}$ , т.е. нарушается равновесие и оно сдвигается вправо, пока скорость прямой реакции не будет равна скорости обратной ( $v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$ ).

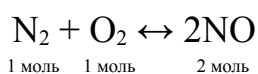
## 2. Давление

Влияние давления напоминает эффект изменения концентраций реагирующих веществ, но сказывается оно, практически, только на газовых системах. При повышении давления увеличивается число молекул в единице объема газовой системы.

Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, надо подсчитать число молекул веществ, находящихся в газообразном состоянии в левой и правой частях. Только в реакциях, идущих с изменением числа молей газообразных веществ, может быть достигнуто смещение равновесия изменением давления.

В нашем примере в левой части находится 4 молекулы веществ, справа - 2, при повышении давления та реакция, которая протекает с участием большего количества газообразных веществ будет протекать быстрее (как бы концентрация этих веществ возрастает в большей степени) и скорость ее возрастает больше, следовательно, будет образовываться больше молекул продуктов (в нашем случае), далее произойдет также изменение скорости обратной реакции, наступит новое состояние равновесия. Таким образом, при увеличении давления равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газообразных веществ (в сторону образования  $\text{NH}_3$ ), то есть в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газообразных веществ (например, в сторону  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ ), то есть в сторону увеличения давления.

Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, то состояние равновесия в такой реакции не нарушается и при изменении давления.



## 3. Температура

Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию всех молекул, участвующих в реакции. Но молекулы, вступающие в реакцию, при которой происходит поглощение энергии (эндотермические реакции) начинают взаимодействовать между собой быстрее, это увеличивает концентрацию молекул, участвующих в обратной реакции, и ускоряет ее, т.е. достигается новое равновесие.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции. Следует помнить правило, что если прямая реакция – экзотермическая, то обратная - эндотермическая.

Катализаторы ускоряют прямую и обратную реакции и на смещение равновесия не влияют, а только способствуют более быстрому его достижению.

Принцип Ле-Шателье применим не только к химическим, но и к любым физико-химическим равновесиям: кипение, кристаллизация, растворение.

### **Особенности кинетики гетерогенных реакций**

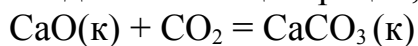
Реакционным пространством, в случае гетерогенных реакций, служит поверхность раздела фаз. Первая особенность кинетики этих реакций – влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции.

$v = k \cdot c \cdot S$ , где  $c$  – концентрация реагента (газообразного или жидкого)

$S$  – суммарная площадь поверхности

Ед. измерения  $v$  моль \* с<sup>-1</sup>

Если в реакции участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация, т.к. она постоянна.



$$v = k \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot S$$

Скорость некоторых гетерогенных реакций не зависит от концентрации реагентов в растворе. Такие реакции имеют нулевой порядок.

В большинстве реакций порядок  $\neq 0$ , нередко дробный

В ходе реакции уменьшается концентрация реагента в зоне реакции  $C_s$  по сравнению с его концентрацией в объеме  $C_v$  из-за расхода реагента. Поэтому в уравнение скорости реакции входит концентрация реагента в зоне реакции

$$v = k \cdot C_s \cdot S \text{ или } v_s = k \cdot C_s$$

Таким образом, скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости реакции подвода реагента в зону химической реакции, что является второй особенностью этих реакций.

### *Контрольные вопросы*

1. Дайте понятие скорости химической реакции. Что такое средняя и истинная скорость реакции?
2. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
3. Что такое энергия активации?
4. Что такое катализатор?
5. Что называю порядком реакции? Какие реакции называют простыми? Сложными? Что такое молекулярность реакции?
6. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции :  
 $2\text{Fe}(\text{т})+3\text{CO}_2(\text{г})=\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т})+3\text{CO}(\text{г})$ , при увеличении давления в системе в 2 раза,
7. Напишите математическое выражение закона действующих масс для реакции:  $2\text{NO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ .
8. Какие реакции называют обратимыми? Сформулируйте принцип Ле Шателье.
9. Запишите выражение для константы равновесия реакции:  
 $2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$ .
10. В какую сторону сместится равновесие системы :  $2\text{O}_3(\text{г}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{г})$  при увеличении концентрации озона?