

Глава 6. Закономерности протекания химических реакций

6.1. Общая характеристика элементов термохимии и термодинамики.

В характеристике химических процессов большое значение имеют энергетические эффекты, изучаемые химической термодинамикой и её составной частью – термохимией. Рассмотрим некоторые наиболее важные понятия этих разделов химической науки.

Любая химическая система характеризуется определенным запасом энергии. В термодинамике выделяют внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса). Кроме этого, системы характеризуются потенциальной и кинетической энергией.

Общий запас энергии в системе определяется *внутренней энергией* (U) – совокупностью всех видов энергии, характерных для частиц и тел, образующих данную систему, исключая потенциальную энергию положения системы относительно других систем и кинетическую энергию перемещения данной системы в пространстве.

[В состав внутренней энергии системы, состоящей из водорода и кислорода, находящейся в сосуде входят энергии движения молекул этих газов, энергии химических связей между атомами в молекулах, энергии движения электронов в атомах, энергии ядер в атомах и т.д.]. Абсолютную величину внутренней энергии системы определить нельзя. Для практических целей эта величина не является важной, но имеет большое значение изменение внутренней энергии (ΔU), определяемое по формуле:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (6.1)$$

Установлено, что изменение внутренней энергии равно по величине, но противоположно по знаку тепловому эффекту при постоянном объеме (изохорному тепловому эффекту – Q_V) т.е.:

$$\Delta U = -Q_V \quad (6.2)$$

Тепловой эффект реакции – количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при данной химической реакции.

В реальных условиях процессы протекают при постоянной давлении, поэтому введено понятие *энтальпии* (H) – сумма внутренней энергии (U) и произведения давления (P) системы на её объем $[V]$ (см. формулу 6.3).

$$H = U + PV \quad (6.3)$$

Абсолютную величину энтальпии системы определить нельзя. Для практических целей эта величина не является важной, но имеет большое значение изменение энтальпии (ΔH), определяемое по формуле:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (6.4)$$

Установлено, что изменение энтальпии равно по величине, но противоположно по знаку тепловому эффекту при постоянном давлении (изобарному тепловому эффекту – Q_P) т.е.:

$$\Delta H = -Q_P \quad (6.5)$$

Исследования показали, что *химические процессы протекают самопроизвольно, если $\Delta H < 0$, т.е. энергия системы уменьшается.*

Важной энергетической характеристикой системы является *энтропия* (S) – мера «беспорядка» в системе.

Система тем устойчивее, чем больше ее энтропия. Из этого следует, что при переходе системы в устойчивое состояние изменения энтальпии и энтропии носят противоположный характер. Чтобы термодинамически определить вероятность перехода системы из первого состояния во второе, используют энергию Гиббса (ΔG) или изобарно-изотермический потенциал, который можно рассчитать из формулы 6.6.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.6),$$

где ΔH – изменение энтальпии; T – абсолютная температура; ΔS – изменение энтропии.

Если $\Delta G < 0$, то система самопроизвольно перейдет из первого состояния во второе, если $\Delta G \geq 0$, то для осуществления данной реакции нужен постоянный приток энергии извне.

Для различных процессов ΔG можно определять по следующим формулам:

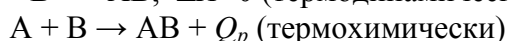
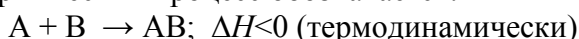
$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}} \quad (6.7); \quad \Delta G = -nFE \quad (6.8),$$

где $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия (см. раздел 6.7); n – число электронов; F – число Фарадея, равное 96 500 Кл; E – ЭДС (электродвижущая сила) гальванического элемента.

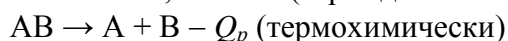
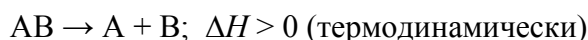
В термохимии реакции подразделяют на экзотермические и эндотермические.

Экзотермическими называют процессы, сопровождающиеся выделением теплоты ($Q_p > 0$), при этом внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta H < 0$), а температура – увеличивается.

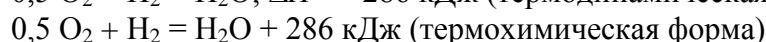
Схематически экзотермический процесс обозначается:



Эндотермическими называют процессы, сопровождающиеся поглощением теплоты ($Q_p < 0$), при этом внутренняя энергия системы увеличивается ($\Delta H > 0$), а температура – уменьшается.



Важным понятием термохимии является **термохимическое уравнение** – условное описание химического процесса при помощи химических знаков и формул, отнесенное к одному моль данного вещества, включающее в себя тепловой эффект реакции, например:



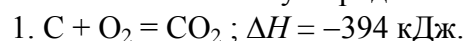
В термохимических уравнениях используют (если это необходимо) дробные коэффициенты, так как эти уравнения относятся к моль веществ.

В настоящее время более правильной формой термохимических уравнений считается термодинамическая форма их записи.

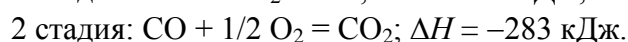
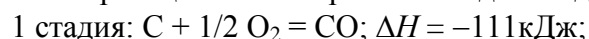
Для расчета тепловых эффектов реакции используют закон Гесса и следствия из него.

Тепловой эффект химической реакции зависит от состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции и не зависит от характера протекания процесса (пути перехода системы из первого состояния во второе) – формулировка **закона Гесса**.

Углекислый газ из углерода и кислорода можно получить двумя способами:



2. Эта реакция может протекать в две стадии:



Суммируя уравнения первой и второй стадий, получим уравнение реакции получения углекислого газа по первому способу (операцию сложения выполните самостоятельно).

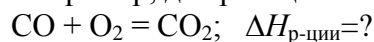
Закон Гесса имеет несколько следствий, из которых наибольшее значение имеет следствие, гласящее: «тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот (энтальпий) образования продуктов реакции и суммы теплот (энтальпий) образования исходных веществ», что можно выразить формулой:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_{\text{обр.пр.р-ции}} - \sum \Delta H_{\text{обр.исх.в-в}} \quad (6.9),$$

где \sum – сумма; ΔH – энтальпии образования веществ.

На основании этого следствия можно рассчитать величины $\Delta H_{\text{р-ции}}$, $\Delta G_{\text{р-ции}}$ и другие функции состояния на основе табличных данных.

Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - [\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}) + 0,5\Delta H_{\text{обр}}(\text{O}_2)]$$

Задания для самостоятельной работы

1. Что такое «термохимическое уравнение» и почему в нем можно применять дробные коэффициенты?
2. Что обозначают « ΔH » и « Q_p », и в каких соотношениях эти величины находятся?
3. Чем отличаются друг от друга экзо- и эндотермические реакции (три аспекта)?
4. Составьте термохимическое уравнение горения угарного газа, если известно, что при сжигании 2,24 л (н.у.) его выделяется 28,3 кДж тепла.
5. Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся при сжигании 1.2 кг каменного угля, если $\Delta H_{\text{обр. углекислого газа}} = -394$ кДж.

6.2. Некоторые понятия химической кинетики.

Химическая кинетика – раздел химической науки, изучающий влияние различных факторов на скорость химических реакций (в широком понимании; в узком смысле химическая кинетика изучает характер изменения скорости реакции во времени).

Базисным (фундаментальным) понятием химической кинетики является **скорость химической реакции** – изменение концентраций реагентов за единицу времени:

$$v = \pm \Delta C / \Delta \tau \quad (6.10)$$

Где ΔC – изменение концентрации ($C_2 - C_1$), может быть как меньше нуля [если измеряется по концентрации исходных веществ] или больше нуля [измеряется по концентрации продуктов реакции], поэтому в формуле 6.10 содержится символ « \pm »; $\Delta \tau$ – изменение времени ($\tau_2 - \tau_1$) [всегда больше нуля].

В зависимости от промежутка времени ($\Delta \tau$) скорость химической реакции подразделяют истинную и среднюю.

Истинной скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагентов за бесконечно малый промежуток времени (см. формулу 6.11).

$$v = \pm dC/d\tau \quad (6.11),$$

где $d\tau$ – бесконечно малый промежуток времени; dC – изменение концентрации реагента за этот промежуток времени (может быть как большой, так и очень малой величиной).

Средняя скорость химической реакции – отношение изменения концентрации реагента к изменению времени в конкретных величинах (с., мин, час); чем меньше промежуток времени, тем ближе средняя скорость реакции к истинной.

Эту скорость реакции можно рассчитывают по формуле 6.10.

Задания для самостоятельной работы

1. Чем средняя скорость химической реакции отличается от истинной скорости химической реакции?
2. Почему в формулах 6.10 и 6.11 используется символ « \pm »?
3. Почему понятие «скорость химической реакции» является базисным понятием химической кинетики?

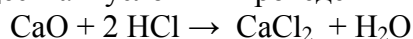
6.3. Кинетическая классификация реакций.

Для понимания сущности кинетических закономерностей большое значение имеет понимание типологии химических процессов с кинетической точки зрения. Различают несколько кинетических классификаций.

1. Химические процессы в кинетике классифицируют по числу стадий протекания, подразделяя их на простые и сложные реакции (см. раздел 4.1).

2. По способности продуктов реакции превращаться в исходные вещества различают обратимые и необратимые процессы.

2.1. **Необратимые реакции** – процессы в которых продукты реакции не могут превращаться в исходные вещества в условиях проведения процесса:



2.2. **Обратимыми** называют процессы в результате которых в конкретных условиях проведения реакции одновременно из исходных веществ образуются продукты реакции, а которые способны превращаться в исходные вещества: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$.

Обратимые процессы состоят из прямой и обратной реакций.

Прямой называется реакция образования продуктов реакции из исходных веществ; обозначается « \rightarrow »

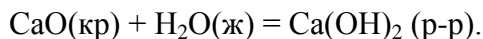
Обратной называют реакцию получения исходных веществ из продуктов реакции; обозначается « \leftarrow ».

3. По наличию фаз в реакционной системе химические процессы подразделяют гомогенные и гетерогенные.

3.1. **Гомогенными** называют процессы, в которых реакционная система однофазна:



3.2. **Гетерогенными** называют процессы, в которых реакционная система состоит из двух или более фаз:



Задания для самостоятельной работы

1. По каким признакам (три) классифицируют реакции в химической кинетике?
2. Чем различаются простая и сложная реакция (приведите примеры).
3. Чем различаются гомогенные и гетерогенные реакции (приведите примеры).
4. Чем различаются обратимые и необратимые процессы (приведите примеры).
5. Из каких реакций состоит обратимый процесс; чем они отличаются друг от друга?

6.4. Факторы, влияющие на скорость реакции. Влияние времени и природы реагентов на скорость химических реакций.

Изучение факторов, влияющих на скорость любых реакций, показало, что на неё большое воздействие оказывают время протекания реакции, природа реагентов, их концентрация (парциальное давление), температура, при которой они протекают, а также наличие или отсутствие примесей, которые могут быть катализаторами. Для гетерогенных реакций скорость процессов зависит и от степени дисперсности (измельчения) твердых или жидких веществ – чем она выше, тем скорость реакции больше.

В разделе 6.2 показано, что изучение зависимости скорости реакции от времени является предметом химической кинетики (в узком смысле). На начальном этапе изучения химии (в довузовском образовании) эта проблема не изучается. Следует отметить, что по характеру зависимости «скорость – время» можно сделать выводы о механизмах протекания тех или иных процессов.

На скорость протекания процесса в конкретных условиях большое влияние оказывает природа реагентов. В зависимости от того, какие вещества взаимодействуют друг с другом, скорость реакции будет различна. Рассмотрим примеры.

1. Скорость взаимодействия воды значительно зависит от природы металла: с железом при обычных условиях она очень мала, в то время как натрий бурно реагирует с водой.

2. Скорость взаимодействия галогена с водородом (H_2) зависит от природы галогена: на свету хлор взаимодействует с H_2 с взрывом, тогда как эта реакция с бромом протекает спокойно, а с иодом она даже обратима и требует нагревания.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите факторы, влияющие на скорость протекания реакций.
2. Почему скорость реакции зависит от времени её протекания?
3. Как влияет природа реагента на скорость его реакции с одним и тем же веществом?
4. Как влияет степень дисперсности на скорость реакции; обоснуйте свой ответ.

6.5. Влияние концентраций (парциальных давлений) на скорость реакции.

Реакция произойдет только в случае столкновения частиц реагирующих веществ, поэтому, чем больше столкновений, тем больше скорость реакции. Столкновений будет тем больше, чем больше частиц в единице объема, т.е. чем больше концентрация или парциальное давление [парциальным называется та часть давления, которая приходится на конкретный газ в данной смеси; так, парциальное давление кислорода в воздухе составляет 0,21 атм. при общем $P = 1$ атм., так как объемная доля кислорода в воздухе составляет 0,21 или 21%].

Влияние концентрации (парциального давления) подчиняется **закону действующих масс**: скорость химических реакций при данной температуре прямопропорциональна произведению молярных концентраций (парциальных давлений) веществ в степенях, равных коэффициентам в уравнении реакции.

На основе закона действующих масс составляют кинетические уравнения, используя которые проводят необходимые расчеты.

Кинетическим называют уравнение, которое составлено на основе закона действующих масс и выражает зависимость скорости реакции от молярных концентраций или парциальных давлений при данной температуре в начальный момент времени.

Закон действующих масс имеет два ограничения:

1. Если система гетерогенна, то в кинетическое уравнение включают только концентрации (парциальные давления) газообразных или растворенных веществ;
2. Кинетическое уравнение можно записать только для простых реакций или для каждой отдельной стадии сложной реакции (но не для суммарного уравнения!).

Рассмотрим примеры составления кинетических уравнений в разных формах.

1. Взаимодействие монооксида азота (NO) с кислородом является простой реакцией, так как протекает в одну стадию: $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$; для этой реакции скорость реакции можно выразить следующими формами кинетических уравнений:

$$1^* . v = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]; \quad 2^* . v = k C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}; \quad 3^* . v = k' P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2};$$

где $[\text{NO}]$, C_{NO}^2 , C_{O_2} , и $[\text{O}_2]$ – молярные концентрации NO и O_2 ; P_{NO}^2 и P_{O_2} ; – парциальные давления этих веществ; k и k' – константа скорости реакции, т.е. скорость реакции для случая, когда произведения молярных концентраций или парциальных давлений равны 1; k не равны друг другу k' ; На величину k и k' влияют температура, природа реагентов, катализаторы, а концентрация, давление и время – не влияют!

2. Для реакции, уравнение которой: « $2\text{C} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}$ » записать кинетическое уравнение нельзя, так как этот процесс состоит из двух стадий: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (1-я стадия) и $\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$ (2-я стадия). В этом случае кинетические уравнения составляют для каждой стадии: $v_{1\text{ст}} = k_{1\text{ст.}} \cdot [\text{O}_2]$ (1-я стадия) и $v_{2\text{ст}} = k_{2\text{ст.}} \cdot [\text{CO}_2]$ (2-я стадия); в этих кинетических уравнениях *отсутствует* молярная концентрация углерода, т.к. – твердое вещество. и говорить о его концентрации бессмысленно.

Задания для самостоятельной работы

1. Почему закономерности воздействия концентрации и давления на скорость реакции одинаковы (они подчиняются одному закону; какому?).
2. Что такое «молярная концентрация» и «парциальное давление»?
3. Что такое кинетические уравнения; на основе какого закона они составляются?
4. Какие ограничения, нужно учитывать при составлении кинетических уравнений?
5. Составьте кинетические уравнения для процессов, условно считая, что это простые реакции: а) $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$; б) $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{A(т)} + \text{B(т)} + 2 \text{C(г)} = \text{K(г)} + 2\text{M(г)}$; г) $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$.
6. Рассчитайте начальную скорость реакции, которая описывается уравнением:

$\text{H}_2(\text{газ}) + \text{Br}_2(\text{пар}) = 2 \text{HBr}(\text{газ})$, если $k = 0,5$ концентрация водорода – 0,5 и брома 0,6 моль/л (0,15).

6.6. Влияние температуры на скорость реакции. Катализ.

Скорость химической реакции тем больше, чем больше число столкновений реагирующих частиц, а оно тем больше, чем больше скорость их движения, которая определяется температурой. Установлено, что воздействие температуры подчиняется эмпирически выявленному **правилу Вант-Гоффа**: при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

Математически правило Вант-Гоффа выражается формулой 6.12.

$$v(t_2)/v(t_1) = \gamma^{(t(2)-t(1))/10} \quad (6.12)$$

где v – скорость реакции; t – температура; γ – термический коэффициент ускорения реакции, равен 2 – 4 (в зависимости от природы реагентов).

Более точно зависимость скорости реакции от температуры характеризуется уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (6.13)$$

где k – константа скорости химической реакции; A – константа, определяемая экспериментально, e – экспонента (2,3...), E_a – энергия активации процесса, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Было доказано, что реакция происходит только тогда, когда сталкиваются *активные* молекулы.

Активными называются молекулы, обладающие некоторым избытком энергии, которые при столкновении образуют продукты реакции (или промежуточные активные комплексы).

Важной характеристикой процесса, позволяющей оценить возможность протекания реакции является **стандартная энергия активации** – количество энергии, которое необходимо подвести к молю неактивных молекул, обладающих средней кинетической энергией, характерной для $T = 298$ К, для того чтобы они стали активными.

Зависимость скорости реакции от величины энергии активации состоит в том, что скорость реакции тем **больше**, чем **меньше** стандартная энергия активации процесса.

Большое влияние на скорость реакции оказывают примеси, содержащиеся в реакционной смеси. Некоторые из таких примесей могут быть катализаторами.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость химической реакции и состав конечных продуктов реакции, но сами *после завершения реакции* остающиеся *химически* неизменными.

Явления, в которых вещества, введенные в систему или содержащиеся в ней, изменяют скорость химической реакции, называются **катализом**.

Существует несколько классификаций катализа: по фазам (гомогенный и гетерогенный), по характеру влияния на скорость реакции (стимуляторы и ингибиторы), по способу внесения катализатора (автокатализ, внешний катализ).

Гомогенный катализ реализуется в однофазных система, т.е. катализатор и реагенты находятся в одной фазе.

Примером гомогенного катализа является ускорение разложения перекиси водорода (H_2O_2) ионами Cu^{2+} в водном растворе (катализатор – ионы меди).

Гетерогенный катализ реализуется в многофазных система, т.е. катализатор и реагенты находятся в разных фазах.

Гетерогенным каталитическим процессом является замедление коррозии железа (твердая фаза) нитритом натрия в водном растворе хлорида натрия (жидкая фаза; катализатор – нитрит натрия).

Стимуляторы – катализаторы, увеличивающие скорость реакции.

Стимулятором является железо, восстановленное водородом, содержащее примеси метаалюмината калия, ускоряющие реакцию синтеза аммиака из азота и водорода.

Ингибиторы – катализаторы, уменьшающие скорость реакции.

Ингибиторами являются некоторые окислители (нитрит натрия, дихромат калия, пикриновая кислота и другие), которые сильно уменьшают скорость коррозии титана в соляной и серной кислотах.

Одной из причин изменения скорости реакции катализаторами является их влияние на энергию активации процесса: *стимуляторы уменьшают* энергию активации процесса, а *ингибиторы – её увеличивают*.

Рассмотренные катализаторы реализуют **внешний** катализ, так как они вносятся извне.

В ряде случаев осуществляется **автокатализ (аутокатализ)** – явление изменение скорости реакции одним из её продуктов.

Аутокаталитическим является процесс ускорения ионами Mn^{2+} окисления органических веществ перманганатом калия в кислой среде (ионы Mn^{2+} образуются при протекании этих реакций).

Среди катализаторов выделяют специфические катализаторы белковой природы, которые изменяют скорость процессов в организмах – ферменты.

Биологические катализаторы (биокатализаторы, энзимы, ферменты) – вещества белковой природы, изменяющие скорость химических процессов в различных организмах.

Ферментами являются пepsин слюны, ускоряющий гидролиз крахмала в ротовой полости, пepsин, ускоряющий гидролиз белков в желудке и т.д.

Воздействие катализатора характеризуется его активностью.

Активность катализатора – степень влияния катализатора на тот или иной процесс.

На активность катализатора многие вещества могут оказывать влияние, как позитивное, так и негативное.

Вещества, увеличивающие активность катализатора, называются **проторами**.

Протором является метаалюминат калия так как он значительно усиливает активность железного катализатора при синтезе аммиака.

Вещества, снижающие активность катализатора, называют **каталитическими ядами**.

Сера, сероводород, вода значительно ослабляют действие железного катализатора при синтезе аммиака, поэтому их относят к каталитическим ядам.

Активность катализаторов уменьшаться со временем.

Процесс самопроизвольного снижения активности катализатора со временем называется **старением катализатора**.

Механизм действия катализаторов очень сложен и различен для разных катализаторов. Для объяснения каталитических явлений было предложено несколько теорий.

1. Теория промежуточных соединений (объясняет как гомогенный, так и частично гетерогенный катализ).

Сущность этой теории состоит в том, что катализатор и реагент образуют промежуточные соединения, которые получаются легче, чем продукты реакции. В случае положительного катализа образуется вещество, легко превращающееся в конечные продукты; если катализ отрицательный, то промежуточные продукты очень стойкие и они предотвращают процесс образования продуктов реакции.

Проиллюстрировать теорию промежуточных соединений можно так:

Реагируют вещества А и Б. В отсутствие катализатора скорость реакции мала; реакция идет по схеме: $A + B = AB$.

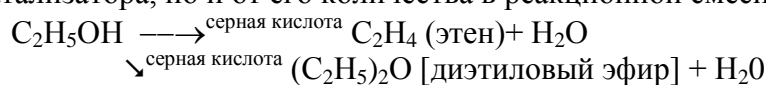
Введение катализатора (Кат) приводит к сильному увеличению скорости реакции (если это стимулятор) за счет того, что катализатор образует с одним из реагентов (А) промежуточное соединение, так как энергия активации этого процесса меньше, чем таковая для образования вещества АВ. Промежуточное соединение взаимодействуя со вторым реагентом (Б) легко превращается в продукт реакции, выделяя катализатор в свободном состоянии, т.е.

1 стадия: $A + Кат \rightarrow АКат$ (промежуточное соединение; скорость реакции велика)

2 стадия: $АКат + Б \rightarrow АВ + Кат$ (скорость реакции – велика)

Суммарно: $A + B \xrightarrow{Кат} АВ$ – скорость реакции велика.

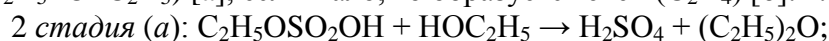
Примером, иллюстрирующем рассмотренную схему является получение этилена из этанола, а также диэтилового эфира при нагревании в присутствии серной кислоты (характер реакции зависит от количества серной кислоты в реакционной смеси; этот пример иллюстрирует также зависимость состава конечных продуктов не только от катализатора, но и от его количества в реакционной смеси. Схема процессов:



Этот процесс идет по стадиям:

1 стадия: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HOSO}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH}$ (этилсерная кислота) – промежуточный продукт.

Если спирта много, то 2-ая стадия сопровождается образованием диэтилового эфира ($\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$) [а], если мало, то образуется этен (C_2H_4) [б]: т.е.



Сложив уравнения 1-ой и 2-ой стадий, получим схему превращения этанола или в этен, или в диэтиловый эфир.

2. Адсорбционная теория, теория активных центров, активных ансамблей мультиплетов (объясняется гетерогенный катализ)

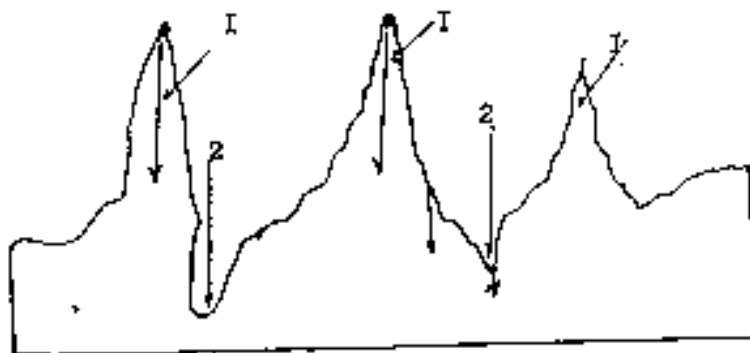


Рис.6. 1. Схема, иллюстрирующая адсорбционную теорию катализа

1 – пики (активные центры, мультиплеты); 2 – впадины

Основы теории активных ансамблей (мультиплетов) базируется на **адсорбции** – явлении поглощения поверхностью твердых или жидких тел газообразных или растворенных веществ. Сама по себе адсорбция приводит к повышению концентрации реагентов, что способствует увеличению скорости реакции (стимуляции процесса). Однако этого не достаточно. Стимуляторы ослабляют химические связи между атомами в молекулах (или других частицах) реагентов, что приводит к снижению энергии активации процесса и ускоряет его.

На рис. 6.1. показана поверхность твердого тела. Она неоднородна, на ней имеются пики и впадины, при этом энергетическое состояние частиц на пиках характеризуется большим избытком энергии, чем во впадинах, поэтому «пики» являются центрами адсорбции или «активными центрами».

Если представить твердое тело как катализатор-стимулятор, то его воздействие состоит в том, что на пиках адсорбируются реагенты, связи между атомами в их молекулах ослабляются, и возможность реализации реакции резко увеличивается, что приводит к её ускорению. Пики могут играть роль как «активных ансамблей» (в случае нанесения металла-катализатора на инертный носитель типа силикагеля, например, тонко

измельченная платина), так и мультиплетов (монокристаллический металл, например, железный катализатор при синтезе аммиака).

Если твердое тело – реагент (например, корродирующий металл), а катализатор-ингибитор содержится во внешней среде, то последний адсорбируется на участках активного разрушения металла, блокируют их и предотвращают доступ частицам окислителя к поверхности металла, за счет чего скорость коррозии металла значительно уменьшается. Кроме этого ингибиторы могут химически взаимодействовать с поверхностными атомами металла и образовывать защитную пленку, уменьшающую скорость коррозии.

Задания для самостоятельной работы

1. В чем состоит суть правила Вант-Гоффа, характеризующего воздействие температуры на скорость реакции?

2. Рассчитайте время, в течение которого завершится реакция при 40°C , если для ее протекания при 10°C необходимо 2 часа, а термический коэффициент ускорения реакции – 2 (15 мин).

3. Назовите две особенности катализатора, одна из которых отражает его участие (неучастие) в реакции, а другая – его изменяемость в результате реакции.

4. Чем ингибиторы отличаются от стимуляторов; приведите примеры?

5. Чем гомогенный катализ отличается от гетерогенного (приведите примеры)?

6. Объясните механизм действия катализатора, которым является серная кислота при получении этилена.

7. Каков механизм стимулирования реакции синтеза аммиака из азота и водорода железным катализатором?

6.7. Химическое равновесие и его смещение

В Природе большое значение имеют обратимые реакции (охарактеризованы в разделах 6.3; 2.2.). Эти процессы характеризуются состоянием химического равновесия.

Химическим равновесием называется такое состояние реагирующей системы, в котором скорости прямой и обратной реакций равны.

В состоянии химического равновесия число моль образовавшихся продуктов реакции равно числу моль этих веществ, превратившихся в исходные вещества за один и тот же промежуток времени.

Количественно состояние химического равновесия характеризуется константой равновесия ($K_{\text{равн}}$).

Константа равновесия – отношение произведения молярных концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции к произведению концентраций (парциальных давлений) исходных веществ в степенях, равных коэффициентам в уравнении химической реакции при данной температуре в состоянии химического равновесия.

Константа химического равновесия является результатом применения закона действующих масс, поэтому к ней применимы ограничения этого закона, т.е. в $K_{\text{равн}}$ включают концентрации газообразных или растворенных веществ и условно считают, процессы являются простыми (одностадийными) реакциями.

Для процесса получения угарного газа: $\text{C} + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ константа равновесия характеризуется формулой:

$$K_{\text{равн}} = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2] \quad (6.14)$$

Для процесса синтеза карбоната кальция из оксидов при температуре 1200°C $\{\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2\}$;

$$K_{\text{равн}} = 1 / [\text{CO}_2] \quad (6.15)$$

В формулах 6.14 и 6.15 применены молярные концентрации реагентов, т.е. записаны выражения концентрационных констант (K_c); если константу равновесия выражать через парциальные давления, то она обозначается K_p и называется константой по парциальным давлениям.

Необходимо отметить, что в состоянии химического равновесия процессы постоянно протекают, но практического выхода веществ нет, поэтому для получения нужного вещества возникает необходимость смещения равновесия.

Смещение равновесия – это ускорение либо прямой, либо обратной реакции при одновременном торможении обратной или прямой реакции (соответственно).

Для смещения равновесия применяют **принцип Ле-Шателье**: «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать воздействие (увеличить температуру, уменьшить давление и т.д.), то в системе самопроизвольно усилится процесс, противодействующий оказанному воздействию (*при увеличении температуры усиливается процесс, её уменьшающий; при уменьшении давления – процесс, его увеличивающий и т.д.*).

При изменении давления равновесие смещается только тогда, когда число моль газа до и после реакции неодинаково, а при увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа моль газа (при уменьшении – наоборот).

При увеличении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса ($\Delta H > 0$; $Q_p < 0$), (при уменьшении – наоборот)/

Увеличение концентрации продуктов реакции приведет к смещению равновесия в сторону уменьшения их концентрации (увеличится скорость образования исходных веществ (т.е. в сторону обратной реакции), а увеличение концентрации исходных веществ вызовет смещение в сторону обратной реакции (почему?) и т.д. Не рекомендуется применение выражений «сместит равновесие «влево» или «вправо», так как в реакционной системе нет ни «лево» ни «право»!

При рассмотрении заданий на смещение химического равновесия необходимо уметь анализировать изменение параметров системы при протекании прямой и обратной

реакций без влияния извне. Так, в случае экзотермической прямой реакции в её результате температура будет увеличиваться, в при обратной реакции – она уменьшается. Если в результате прямой реакции число моль газа увеличивается, то и давление в системе буде увеличиваться (в результате обратной реакции – все наоборот). Всегда в результате прямой реакции число моль исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции – увеличивается (в обратных реакциях – наоборот).

Характеризуя процесс смещения равновесия необходимо давать развернутые ответы с обоснованиями на основе принципа Ле Шателье.

Рассмотрим пример. Задание: объясните, куда и почему сместится равновесие в системе $[\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2; \Delta H > 0]$ если в ней уменьшить температуру.

Ответ: при уменьшении температуры в данной системе равновесие сместится в сторону обратной реакции, так как по принципу Ле-Шателье самопроизвольно усилится процесс, её повышающий, а им является образование COCl_2 (обратная реакция).

Задания для самостоятельной работы

1. Что такое химическое равновесие и что означает «сместить равновесие в сторону прямой реакции».

2. Охарактеризуйте изменение параметров в системе синтеза аммиака ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$) при протекании прямой реакции.

3. Назовите и обоснуйте факторы, вызывающие смещение равновесия в сторону прямой реакции для системы: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}; \Delta H = -173$ кДж.

4. Куда и почему сместится равновесие при увеличении давления в системе: а) $\text{H}_2 + \text{I}_2$ (пар) $\rightleftharpoons 2\text{HI}$; б) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$; в) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$; г) $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$.

5. Куда и почему сместится равновесие в системе при уменьшении температуры:

а) $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2; \Delta H > 0$; б) $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}; \Delta H = 173$ кДж; в) $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightleftharpoons \text{D}; \Delta H < 0$; г) $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2; \Delta H < 0$

6. Куда и почему смещается равновесие в системе: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$; если в ней:

а) увеличить концентрацию хлора; б) уменьшить концентрацию COCl_2 ; в) увеличить концентрацию CO .

7. В системе синтеза аммиака скорость прямой реакции составляла 0,2 в отсутствии катализатора. В присутствии стимулятора скорость увеличилась в 100 раз. Рассчитайте ее. (20)

8. Рассчитайте, как изменится скорость прямой и обратной реакций при синтезе аммиака, если объем системы увеличить в 2 раза ($v_{\text{пр}}$ увеличится в 16 раз; $v_{\text{обр}}$ – в 4 раза).