

Лекція. 6.

Тема. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.

Мета. Оволодіти основними законами, правилами і рівняннями хімічної кінетики; складати кінетичні рівняння для гомогенних і гетерогенних реакцій; розраховувати зміну швидкості реакцій при зміні концентрацій реагуючих речовин і температури; складати вирази для констант рівноваги оборотних гомогенних і гетерогенних реакцій; визначати напрямки зміщення рівноваги при зміні умов існування систем за принципом Ле Шательє; розраховувати константи рівноваги реакцій за умовами різноманітних задач.

Вступ.

Середня швидкість гомогенних хімічних реакцій – це зміна концентрації речовини за одиницю часу:

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau},$$

де Δc – зміна концентрації речовини, що бере участь у реакції, яка відбувається за час $\Delta \tau$ (знак "-" береться для реагенту, а знак "+" для продукту реакції; ці знаки завжди вибираються так, щоб швидкість була позитивною величиною). Миттєва (дійсна) швидкість дорівнює похідній концентрації за часом:

$$v = \pm \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Результати експериментального дослідження кінетики реакції графічно часто виражають у вигляді *кінетичної кривої*, що відбиває зміну концентрації речовини за час перебігу реакції. Кінетична крива дозволяє, зокрема, визначати швидкість реакції в кожний момент часу.

Швидкість гомогенної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрацій (або тиску для газів), температури, наявності каталізатора.

Температура є одним із найсильніших чинників, що впливають на швидкість хімічної реакції. Майже завжди (а для елементарних реакцій – беззаперечно завжди) швидкість реакції зростає зі збільшенням температури.

Для реакцій, що перебігають при температурах, близьких до звичайних, для приблизної оцінки впливу температури на швидкість можна користуватись *правилом Вант-Гоффа*.

План.

1. Хімічна кінетика та швидкість хімічних реакцій.
2. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин - закон діючих мас.
3. Вплив температури на швидкість реакцій. Енергія активації.
4. Сутність каталізу і механізм дії каталізаторів.
5. Ознаки хімічної рівноваги та її зміщення під дією певних чинників. Принцип Ле Шательє-Брауна, константа хімічної рівноваги.

Зміст лекції.

1. Хімічна кінетика та швидкість хімічних реакцій

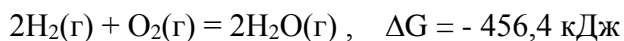
Свіжовідрізна скибочка яблука досить швидко на повітрі вкривається коричневою плівкою, а бронзовий пам'ятник у вологому повітрі повільно вкривається нальотом зеленого кольору – основного карбоната купруму. Золоті прикраси зберігають на повітрі свою красу і блиск століттями. Петарда, кинута у полум'я, миттєво вибухає.

Цікаво, що з точки зору термодинаміки можливі всі ці процеси, навіть окиснення золота. Просто у них різні швидкості.

Для правильного розуміння перебігу хімічної реакції крім енергетичних характеристик (ΔH , ΔS) необхідно також знати основні закономірності її перебігу за певний час, тобто мати дані про швидкість і механізм процесу.

Розділ хімії, який вивчає перебіг хімічних процесів за певний час, називається **хімічною кінетикою**.

Дослідження кінетики хімічних процесів має не тільки теоретичний, а й практичний інтерес. Необхідність врахування кінетичного фактора при розгляді хімічних реакцій можна побачити на прикладі взаємодії кисню і водню. Не звертаючи уваги на те, що реакція



характеризується значним зменшенням енергії Гіббса, тобто є можливість самочинного перебігу процесу, за звичайних умов водень і кисень між собою не реагують, а їх суміш може зберігатися будь-який час. При наявності каталізатора чи при нагріванні до $\approx 700^\circ\text{C}$ ($\Delta G^0_{1000} = -495,3 \text{ кДж}$) суміш реагує дуже швидко, а іноді навіть з вибухом. В обох випадках енергія Гіббса системи майже однакова, а кінетичні особливості різні.

Таким, чином від'ємне значення зміни енергії Гіббса є необхідною умовою, але не достатньою. Так, для реакції $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ за стандартних умов $\Delta G < 0$; однак за цих умов, тобто за температури 0°C і парціального тиску 1 атм (101 325 Па), аміак із суміші азоту і водню практично не утворюється, ця реакція йде дуже повільно. Для практичного одержання аміаку треба створити такі умови, щоб реакція відбувалася з достатньою швидкістю. Продуктивність апаратури, яку використовують у хімічній технології, металургії, передусім залежить від швидкості процесів.

Є багато інших галузей технології і науки, де швидкості реакцій належить провідна роль. Наприклад, з якою швидкістю згоряє паливо в автомобільному двигуні? Як швидко твердне бетон або нанесений на підлогу лак? Від чого залежить швидкість корозії металу?

Вивчення чинників, які впливають на швидкість процесів, визначення оптимальних умов, за яких можна здійснити реакцію добування заданої речовини, є предметом хімічної кінетики.

Перш ніж розглядати питання, що таке швидкість реакції, зазначимо, що хімічні реакції можуть відбуватися в **гомогенній** (однорідній) і в **гетерогенній** (неоднорідній) системах. Гомогенна система складається з однієї фази, гетерогенна — з кількох фаз.

Фазою називають однорідну частину системи, однакою за складом та властивостями і відокремлену від інших фаз поверхнею поділу.

Гомогенні реакції відбуваються в усьому об'ємі системи, гетерогенні – на поверхні поділу фаз. Прикладами гомогенних реакцій є реакції у газових сумішах, розчинах, гетерогенних – взаємодія металів з киснем, розчинами кислот, солей тощо.

Хімічні перетворення відбуваються в разі зіткнення молекул, якщо в результаті зіткнення перебудовуються хімічні зв'язки, тобто зв'язки у вихідних молекулах розриваються, а нові зв'язки утворюються. Швидкість хімічних реакцій характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто число елементарних актів взаємодії чи розкладу в одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних дій) чи на одиницю поверхні поділу фаз (для гетерогенних реакцій).

Для гомогенних процесів, які здійснюються без зміни об'єму, швидкість хімічної реакції визначають як зміна концентрацій реагуючих речовин чи продуктів реакції за одиницю часу.

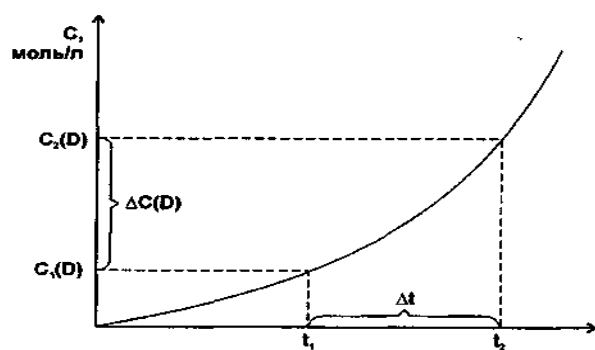
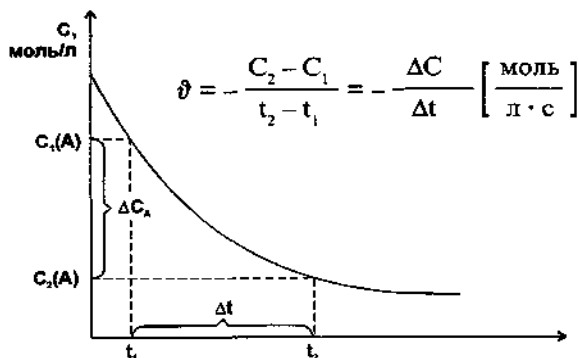
Зміна концентрацій дорівнює різниці між концентрацією C_2 , яка відповідає моменту часу τ_2 , і вихідною (початковою) концентрацією C_1 в момент часу τ_1 . Тоді середня швидкість реакції дорівнює:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Концентрація речовин у процесі реакції весь час змінюється, а це впливає на її швидкість, тому слід розглядати миттєву швидкість реакції, тобто швидкість у даний момент часу. Для гомогенних реакцій – це похідна концентрації за часом.

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

$$v = + \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = + \frac{\Delta C}{\Delta t} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right]$$



Оскільки швидкість хімічних реакцій завжди позитивна і характеризується зміною концентрацій реагуючих речовин ($C_2 < C_1$), то величина ΔC (dC) буде негативною і відношення $\Delta C / \Delta \tau$ ($dC/d\tau$) треба брати з знаком “мінус”. Якщо швидкість реакції визначають за зміною концентрації одного з продуктів реакції, то величина ΔC позитивна і відношення $\Delta C / \Delta \tau$ ($dC/d\tau$) необхідно брати із знаком “плюс”. Швидкість хімічної реакції дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу:

$$v = \text{tg } \alpha.$$

Швидкість хімічних реакцій залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрацій, температури, наявності каталізатора і деяких інших зовнішніх факторів.

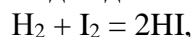
2. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин - закон діючих мас

Необхідною умовою перебігу хімічної реакції поміж двома речовинами є зіткнення їх молекул. Швидкість хімічної реакції залежить від числа таких зіткнень в одиниці об'єму. Ймовірність зіткнення взаємодіючих молекул для гомогенної реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин.

Таким чином, *швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в ступенях, які дорівнюють коефіцієнтам, що стоять перед формулами речовин у відповідному рівнянні реакції.*

Ця закономірність була встановлена експериментально у 1867 р. Гульбергом і Вааге і носить назву **закона діючих мас** (ЗДМ). Діючими масами на той час називали концентрації речовин.

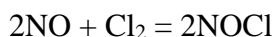
Для взаємодії двох молекул, наприклад водню і йоду за рівнянням



в елементарному акті якої приймають участь по одній молекулі, ЗДМ в математичній формі має вираз :

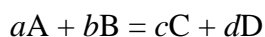
$$v = kC(\text{H}_2)C(\text{I}_2).$$

Для реакції



швидкість $v = kC^2(\text{NO})C(\text{I}_2)$.

Для загальної реакції



швидкість дорівнює:

$$v = kC^a(A)C^b(B) = k[A]^a[B]^b.$$

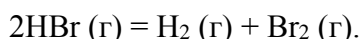
Величина k – коефіцієнт пропорційності поміж швидкістю і концентрацією і називається **константою швидкості реакції**. Вона чисельно дорівнює швидкості реакції, якщо концентрація відповідних речовин дорівнює одиниці. Константа швидкості за сталої температури величина стала і характеризує природу реагуючих речовин.

Константа швидкості – це швидкість реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л.

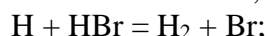
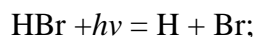
Рівняння, що пов'язує швидкість реакції з концентраціями реагентів, називають **рівнянням швидкості**, або **кінетичним рівнянням реакції**.

Для більшості хімічних реакцій сумарне стехіометричне рівняння не відображає дійсного механізму процесу (проміжних стадій), а є загальним виразом для вихідних речовин і продуктів реакції. При цьому показники ступеню в законі діючих мас не дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам і мають формальний характер.

Розглянемо простий приклад. Фотохімічний розклад газоподібного HBr перебігає за стехіометричним рівнянням



Відомо, що в механізмі цієї реакції немає стадії взаємодії двох молекул HBr . Насправді ця фотохімічна реакція здійснюється за таким механізмом:



Таким чином, ніякого зв'язку між стехіометрією рівняння і механізмом реакції, як і між стехіометричними коефіцієнтами і показниками ступенів в кінетичному рівнянні, зовсім немає. Схожість, що спостерігається для деяких реакцій, має випадковий характер.

Перебіг більшості хімічних реакцій такий, що утворення продуктів відбувається через ряд проміжних елементарних стадій (послідовних чи паралельних), які можна вважати елементарними реакціями. Кожна з цих реакцій описується своїм кінетичним рівнянням. В таких випадках залежність швидкості від концентрації може виявитися дуже складною. Ситуація спрощується, якщо яка-небудь з цих стадій перебігає набагато повільніше від інших. Тоді вступає в силу один з важливих принципів кінетики – **принцип лімітуючої стадії: швидкість складної реакції визначається швидкістю найповільнішої (лімітуючої) елементарної стадії**.

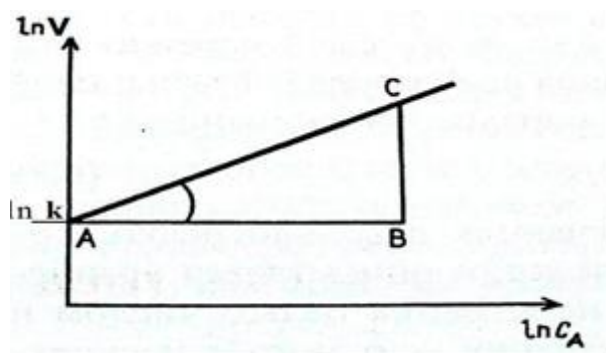
Цей принцип ще називають принципом бутлочної горлушка, вузького місця, вузького містка, тощо. Дійсно, якщо вода виливається через систему отворів, то швидкість всього процесу буде визначатися швидкістю її проходження крізь самий вузький отвір. Середня швидкість автомобіля на жвавій автомагістралі залежить від швидкості руху через “пробки” – місця, де збирається багато машин. Якщо взвод солдат біжить крос, то результат взводу визначається швидкістю бігу найповільнішого солдату.

Сума показників ступенів в рівнянні швидкості хімічної реакції (кінетичного рівняння) є важливою характеристикою механізму процесу і називається порядком хімічної реакції. Окремі показники ступенів концентрацій реагентів визначають порядок реакції щодо даної речовини.

Визначити порядок реакції можна графічно. Наприклад, маємо кінетичне рівняння

$$v = kC_A^n,$$
 де n – порядок реакції за речовиною A . Прологарифмуємо це рівняння

отримаємо: $\ln v = \ln k + n \ln C_A$. Графіком цього рівняння є пряма лінія, тангенс кута нахила якої і є порядком реакції за речовиною A .



$$n = \operatorname{tg} A = \frac{CB}{AB}$$

Якщо порядок нульовий (швидкість не залежить від концентрації реагуючих речовин), то $v = k$ чи $-\frac{dC}{d\tau} = k$. Тоді розмірність константи швидкості **моль/л·с**

Це, наприклад, реакція розкладу кальцій карбонату: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Швидкість реакції **першого порядку** описується кінетичним рівнянням

$$v = kC.$$

Розмірність константи визначається $k = \frac{v}{C} = \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}} = \text{с}^{-1}$

Якщо у лівій частині рівняння записати значення швидкості через зміну концентрації реагуючої речовини за одиницю часу, то отримаємо:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC.$$

Щоб знайти залежність концентрацій реагентів від часу, потрібно розв'язати отримане диференціальне рівняння, таким чином після інтегрування ми отримаємо інтегральне рівняння для кінетичного рівняння першого порядку

$\ln C = \ln C_0 - k\tau$ (графік пряма лінія залежності $\ln C$ від τ , тангенс кута нахилу якої дорівнює $-k$)

чи

$$k\tau = \ln(C_0/C).$$

Прикладом реакції першого порядку є розклад нітроген (V) оксиду:



Для реакцій **другого порядку** кінетичне рівняння має вигляд

$$v = kC^2; \quad v = kC_A C_B$$

Для визначення розмірності константи $k = \frac{v}{C^2} = \frac{\text{моль} \cdot \text{л}^2}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^2} = \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

Чи інша форма запису $-\frac{dC}{d\tau} = kC^2$.

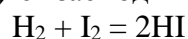
Інтегрування цього рівняння дає таку залежність концентрації речовини від часу перебігу реакції

$$1/C = 1/C_0 + k\tau \text{ (пряма лінія, } \operatorname{tg} \alpha \text{ дорівнює } k)$$

чи

$$k\tau = 1/C - 1/C_0$$

Прикладом реакції **другого порядку** є взаємодія водню і йоду



розклад нітроген (IV) оксиду: $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$.

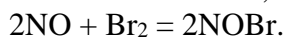
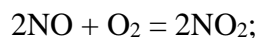
Реакції *третього порядку* описуються кінетичними рівняннями

$$v = kC^3 = kC_1^2C_2 = kC_1C_2C_3.$$

Залежність концентрації від часу виражається рівнянням:

$$1/C^2 - 1/C_0^2 = 2kt$$

Прикладом таких реакцій є:

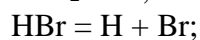
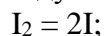


Порядок реакції загалом визначає характер математичної залежності швидкості реакції від концентрації реагентів. Порядок реакції, тобто сума показників ступенів в кінетичному рівнянні, як правило, може приймати дробові значення.

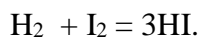
Елементарний акт реакції відбувається внаслідок зіткнення молекул. Для характеристики механізму реакцій застосовують поняття *молекулярності реакції*.

Число молекул, які беруть участь в елементарному акті реакції, називають молекулярністю реакції.

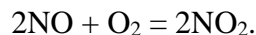
Реакція, для перебігу якої необхідна тільки одна молекула, називається *мономолекулярною реакцією*. Це реакція розкладу чи перегрупування, наприклад:



Для *бімолекулярної реакції* для елементарного акту потрібна наявність двох часток (молекул, іонів, атомів):

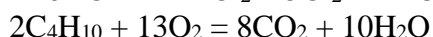


В *тримолекулярній реакції* реагують одночасно три молекули (ці реакції трапляються дуже рідко):



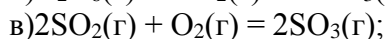
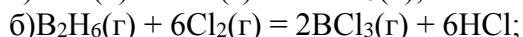
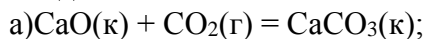
Реакція, молекулярність яких більше трьох, не буває, оскільки одночасно зіткнення в одній точці чотирьох і більше молекул малоймовірно. Фактично всі елементарні хімічні реакції є мономолекулярними чи бімолекулярними, тобто всі реальні хімічні реакції дуже прості, не враховуючи іноді складності сумарних стехіометричних рівнянь. Таким чином, сумарна форма рівняння хімічної реакції не відображає складності і багатостадійності процесу, який може складатися з декількох елементарних реакцій різного порядку.

Наприклад, для реакцій:



Суми коефіцієнтів перед формулами вихідних речовин дорівнюють відповідно 18 і 15, але це не означає, що в елементарних актах цих реакцій беруть участь такі кількості молекул. Такі реакції відбуваються за багатьма стадіями, кожна з яких моно- чи бімолекулярна.

Завдання. Написати кінетичні рівняння для реакцій (закон действующих масс)



3. Вплив температури на швидкість реакцій. Енергія активації

Як зазначалося, умовою елементарного акта взаємодії є зіткнення реагуючих часток. Однак не кожне зіткнення може привести до хімічної взаємодії. Насправді, хімічна взаємодія передбачає перерозподіл електронної густини, утворення нових хімічних зв'язків і перегрупування атомів. Таким чином, крім зіткнення енергія реагуючих часток повинна бути більша за енергію відштовхування (енергетичний бар'єр) між їх електронними оболонками.

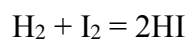
Внаслідок перерозподілу енергії частина молекул в системі завжди має певний надлишок енергії порівняно із середньою енергією молекул. Тому вони можуть подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Такі реакційноздатні молекули називають *активними молекулами*.

Різниця між середньою енергією системи і енергією, необхідною для перебігу реакції, називається **енергією активації реакції**.

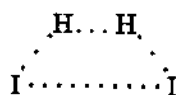
Вона необхідна для подолання енергетичного бар'єра.

Наявність енергетичного бар'єра приводить до того, що багато реакцій, перебіг яких повністю можливий, самочинно не починається. Наприклад, вугілля, деревина, нафта, здатні окиснюватися і горіти на повітрі, за звичайних умов не спалахують. Це пов'язано з великою енергією активації відповідних реакцій окиснення. Підвищення температури збільшує кількість активних молекул, і тому все більше молекул кисню, вугілля, деревини в нафти набувають необхідний запас енергії для початку реакції. За певної температури швидкість реакції досягає певної величини, і починається реакція горіння.

Перш ніж почнуть утворюватись нові хімічні зв'язки, мають бути ослаблені або розірвані зв'язки між атомами у вихідних молекулах. Для цього потрібно затратити енергію. Так, у реакції водню з йодом



під час зіткнення молекул починають подовжуватись зв'язки Н—Н та І—І. Вони послаблюються і тільки після цього починають утворюватись нові зв'язки Н—І. У результаті виникає угруповання

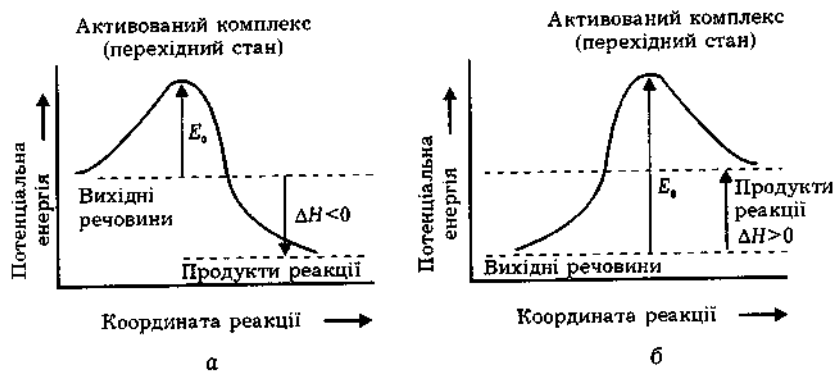


яке називають **активованим комплексом**, або **перехідним станом**.

Після утворення перехідного стану відбувається процес подальшої побудови нових зв'язків і остаточного розриву вихідних зв'язків. Процес хімічного перетворення можна відобразити такою схемою:



Зміну енергії реагуючих часток під час хімічного перетворення можна відобразити на енергетичній діаграмі, абсцисою якої є *координата реакції*, пов'язана з між'ядерними відстанями



Таким чином, під час хімічного процесу перехід системи вихідних речовин із енергетичного стану $E_{\text{вих}}$ в енергетичний стан $E_{\text{пр}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який дорівнює енергії активації системи E_0 . При цьому тепловий ефект реакції

$$\Delta H = E_{\text{пр}} - E_{\text{вих}}.$$

Для ендотермічної реакції енергія продуктів реакції більша, ніж енергія вихідних речовин, для екзотермічної, навпаки, енергія продуктів менша за енергію вихідних речовин (див. рис.). Однак в обох випадках між вихідними речовинами і продуктами реакції утворюється активований комплекс, що має підвищену енергію.

Різницю енергій перехідного стану і вихідних речовин називають енергією активації, або потенціальним бар'єром, реакції.

Іншими словами, енергія активації — це найменша енергія, потрібна для такого послаблення зв'язків у вихідних молекулах, після якого енергія утворення нових зв'язків переважає затрати енергії для подальшого послаблення вихідних зв'язків. Утворення перехідного стану — процес енергетичне вигідніший, ніж повний розрив зв'язків у вихідних молекулах. Для більшості реакцій енергія активації менша за енергію, потрібну для розриву навіть найслабкішого зв'язку у вихідних молекулах.

Отже, у хімічному перетворенні можуть брати участь не всі молекули, а тільки так звані активні, тобто ті, що мають енергію, достатню для утворення перехідного стану.

Енергія активації $\Delta E_{\text{акт}}$ — важлива характеристика хімічних перетворень. Саме енергія активації затримує чи робить неможливими багато реакцій, які з точки зору термодинаміки можуть перебігати самочинно. Якщо б енергія активації для всіх реакцій дорівнювала нулю, то в природі відбувалася безліч хаотичних хімічних реакцій, для яких ΔG негативна. Так, вугілля і нафта при контакті з повітрям загоралися б, азот повітря і вода утворювали б розчин нітратної кислоти, живі б клітини зруйнувалися внаслідок гідролізу.

Таким чином, існування більшості молекул, кристалічних речовин і навіть живі клітини можливо тому, що процеси їх перетворення і руйнування пов'язані з подоланням значного енергетичного бар'єра.

Підвищення температури реагуючих часток внаслідок зростання швидкості молекул зумовлює зростання загальної енергії системи і відповідно збільшення відносного вмісту активних молекул, що рівноцінно зростанню швидкості хімічної реакції. Вплив температури і енергії активації на швидкість хімічних реакцій можна виразити за допомогою залежності константи швидкості реакції k від температури T і енергії активації $E_{\text{акт}}$:

$$k = A e^{-E_{\text{акт}} / RT},$$

або у логарифмічній формі

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{акт}}}{RT}$$

де A — множник Арреніуса чи **частотний фактор**, пропорційний числу зіткнень молекул.

Якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л, то *рівняння Арреніуса* надає можливість виразити залежність швидкості реакції від температури:

$$v = A e^{-E_{\text{акт}} / RT}.$$

Оскільки у рівнянні температура входить в показник ступеню, то швидкість хімічних реакцій в значній мірі залежить від зміни температури.

Експериментально встановлено, що залежність швидкості хімічної реакції від температури можна виразити у вигляді емпіричного правила Вант-Гоффа: **з підвищенням температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зростає в 2-4 рази.**

В математичній формі правило Вант-Гоффа записується так:

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

де Δt – різниця (зростання) температур; v_1 – швидкість реакції до підвищення температури; v_2 – швидкість реакції після підвищення температури (при температурі t_2); γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції ($\gamma=2\dots 4$).

Температурний коефіцієнт показує, у скільки разів зростає швидкість реакції у разі підвищення температури на 10 градусів.

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}.$$

Це рівняння є наближенням, оскільки швидкість реакції, крім температури залежить також від енергії активації, яка, в свою чергу, залежить від температури.

4. Сутність каталізу і механізм дії каталізаторів.

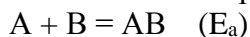
Каталізатор — це речовина, яка бере участь у проміжних стадіях, змінює швидкість реакції, але не входить до складу продуктів реакції і залишається після реакції в незмінній кількості.

Каталізатори майже завжди підвищують швидкості реакцій. Вони мають величезне значення в промислових і лабораторних хімічних процесах, а також у хімічних реакціях, що відбуваються в живих організмах, атмосфері, океанах.

Так, у зелених листках рослин під дією особливих каталізаторів — *ферментів* — з вуглекислого газу і води з поглинанням сонячного світла синтезуються різноманітні складні органічні сполуки. В організмі людини за участю ферментів відбуваються складні процеси перетворення хімічних сполук, що забезпечують життєдіяльність організму. Без каталізаторів неможливо було б добувати аміак, сірчану та азотну кислоти, більшість продуктів органічного синтезу.

Саме тому прогрес у хімічній промисловості значною мірою пов'язаний з розробкою нових каталізаторів, застосування яких забезпечило б збільшення виходу продуктів реакцій з одночасним зменшенням енергозатрат і кількості відходів, захистом навколишнього середовища від забруднення, відкриттям нових можливостей у галузі синтезу багатьох цінних речовин.

Швидкість реакції істотно залежить від енергії активації, причому зменшення енергії активації (потенціального бар'єру) забезпечує зростання швидкості. Здебільшого дію каталізаторів пояснюють тим, що вони знижують енергію активації. Каталізатор бере участь у проміжних стадіях реакції, змінює шлях реакції. За наявності каталізатора виникають інші активовані комплекси, для утворення яких потрібна менша енергія, ніж для утворення активованих комплексів без каталізатора. Наприклад, якщо деякій реакції



відповідає певна енергія активації E_a то за наявності каталізатора K речовина A спочатку утворює з ним нестійку сполуку:

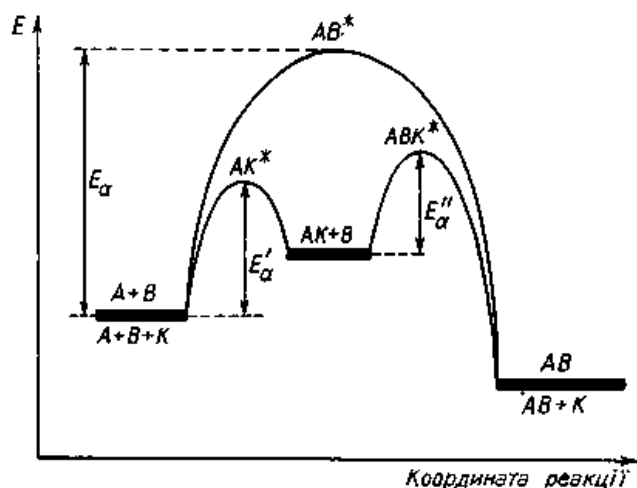


яка далі реагує з речовиною B з виділенням каталізатора K й утворенням кінцевого продукту:



Значення енергії активації проміжних стадій (E'_a та E''_a) менші за енергію активації реакції, яка відбувається без каталізатора, тому більша частка молекул матиме достатню енергію для утворення активованих комплексів, що виникають за наявності каталізатора.

Схема, що відображає різницю енергій активації стадій каталітичного процесу і того самого процесу, який відбувається без каталізатора, наведено на рис.



Розрізняють два види каталізу — гомогенний і гетерогенний. У *гомогенному каталізі* каталізатор і речовини, що беруть участь у реакції, утворюють одну фазу (газ або розчин). У *гетерогенному каталізі* каталізатор перебуває в системі у вигляді самостійної фази. Прикладом гомогенного каталізу є наведена вище реакція розкладу ацетальдегіду за наявності йоду (всі речовини за підвищеної температури перебувають у газоподібному стані), гетерогенного — розклад йодоводню за наявності золота або платини.

Реакція $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, яка відбувається у водному розчині, прискорюється в разі додавання іонів OH^- (розчину лугу), вільного Br_2 або твердого MnO_2 , тобто для однієї й тієї самої реакції можливий і гомогенний, і гетерогенний каталіз.

У хімічній промисловості найширше „застосовують гетерогенний каталіз. Найчастіше — це газові реакції, що відбуваються на поверхні твердих каталізаторів. Перевага цього виду каталізу полягає в тому, що каталізатор нескладно відокремити від продуктів реакції і вихідних речовин, які не прореагували. У каталізатора має бути велика («розвинута») поверхня. Це означає, що якісний каталізатор має пористу структуру або перебуває в дуже подрібненому (високодисперсному) стані. На практиці каталізатори наносять на спеціальні носії (алюмосилікати, силікагель, оксид алюмінію та ін.), які мають дуже розвинуту поверхню. В порах цих носіїв мають формуватися активні центри, тобто такі угруповання атомів, на яких і відбувається задана реакція. Створенню активних центрів сприяють спеціальні активуючі добавки, які називають *проторами*. Так, невелика добавка сульфатів лужних металів значно підвищує активність V_2O_5 — каталізатора окиснення SO_2 до SO_3 ; добавки Al_2O_3 та K_2O — активність заліза, що є каталізатором синтезу аміаку.

Активність каталізаторів значно зменшується за наявності в газовій суміші *каталітичних отрут* — домішок, які міцно зв'язуються з активними центрами каталізатора і перешкоджають реакції. Прикладом можуть бути домішки сірководню в азо-товодневій суміші, який є каталітичною отрутою в разі добування аміаку. З огляду на це вихідні газові суміші ще до контакту з каталізатором слід дуже ретельно очищати від цих шкідливих домішок.

5. Ознаки хімічної рівноваги та її зміщення під дією певних чинників. Принцип Ле Шательє-Брауна, константа хімічної рівноваги.

При вивченні основних закономірностей рівноважних процесів перш за все розглядають поняття оборотних і необоротних реакцій, оберненість хімічних процесів.

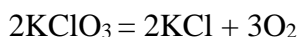
Необоротними хімічними реакціями називаються реакції, які перебігають тільки в одному напрямку. З точки зору термодинаміки, у відповідності з рівнянням для енергії Гіббса необоротні процеси відбуваються із зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і з збільшенням ентропії ($+\Delta S$). Це означає, що енергія Гіббса ΔG при будь-яких умовах (концентрація

реагуючих речовин і температура) завжди має негативне значення і реакція перебігає тільки в одному напрямку.

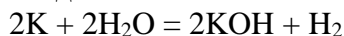
До необоротних реакцій належать, наприклад, реакції розкладу перманганату калія при нагріванні:



розклад бертолетової солі:



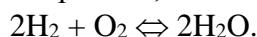
чи взаємодія лужних металів з водою



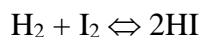
Та інші процеси.

Оборотними називаються реакції, які можуть перебігати в прямому і зворотному напрямках. Оборотної реакції відбуваються, як правило, із зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і ентропії ($-\Delta S$) системи. З рівняння для енергії Гіббса видно, що в залежності від температури величина енергії Гіббса ΔG може мати негативне значення (переважає ентальпійний фактор) чи при високих температурах – позитивне значення (переважає ентропійний фактор). Для таких процесів при певних умовах можлива пряма чи зворотна реакція.

До оборотних реакцій належать, наприклад, взаємодія кисню з воднем:



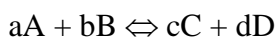
Насправді, при температурах 800 – 1500⁰С кисень з воднем утворюють воду, взаємодіють дуже бурхливо. При температурах 3000 – 4000⁰С, навпаки, вода розкладається з утворенням H_2 і O_2 . Взаємодія йода з воднем



Перебігає при температурі 300 – 400⁰С. При такій же температурі можлива й зворотна реакція розкладу йодоводню.

Більшість хімічних реакцій є оборотними. Одні реакції перебігають за умов, в яких зворотна реакція неможлива (взаємодія H_2 і O_2), для інших можливий перебіг як прямої, так і зворотної реакції (взаємодія H_2 і I_2). В обох наведених прикладах можна виявити зворотну реакцію і навіть визначити швидкість прямої і зворотної реакції. Існують умови, за яких одночасно перебігають пряма і зворотна реакції. Однак відомі процеси, для яких визначити швидкість зворотної реакції неможливо і тому можна тільки говорити про оборотність процесу. В якій мірі той чи інший оборотний процес залежить від природи реагуючих речовин і умов, за яких перебігає реакція?

Розглянемо більш детально оборотні реакції, які одночасно при певних умовах перебігають в двох напрямках.



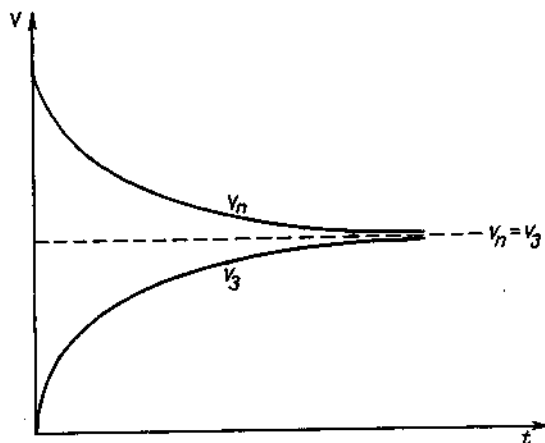
В перший момент швидкість прямої реакції

$$\vec{v} = \vec{k}_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b$$

визначається початковими концентраціями вихідних речовин. Швидкість зворотної реакції при цьому дорівнює нулю. По мірі взаємодії H_2 і I_2 і утворення С і D швидкість прямої реакції зменшується, а швидкість зворотної реакції

$$\vec{v} = \vec{k}_2[\text{C}]^c[\text{D}]^d$$

буде зростати. Через певний час швидкість прямої і зворотної реакції зрівняються (рис.). При цьому кількість утворених молекул С і D буде дорівнювати кількості молекул А і В, які прореагували і перетворились на А і В. Тобто концентрації всіх речовин в момент, коли швидкості прямої і зворотної реакції однакові, не змінюються. Такий стан реакційної системи називається **хімічною рівновагою**. При хімічній рівновазі склад системи не змінюється, оскільки в системі відбувається хімічна взаємодія в двох протилежних напрямках з однаковою швидкістю. Тому хімічна рівновага має також назву **динамічної рівноваги**.



Стан реагуючої системи, при якому швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими, називається *хімічною рівновагою*. У стані хімічної рівноваги кількості вихідних речовин і продуктів реакції не змінюються, тобто хімічна рівновага має *динамічний характер*. З появою рівноваги концентрації реагентів за даних умов залишаються незмінними й називаються *рівноважними*.

В момент хімічної рівноваги, коли швидкості прямої і зворотної реакції однакові, можна записати:

$$v_1 = v_2$$

чи

$$\bar{k}_1[A]^a[B]^b = \bar{k}_2[C]^c[D]^d$$

звідки

$$\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

При даній температурі константи швидкостей k_1 і k_2 є сталими величинами, тому їх відношення $K = \frac{k_1}{k_2}$ - також величина стала.

Тоді константа рівноваги

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Це рівняння є математичним виразом закону діючих мас для стану рівноваги. На відміну від закону діючих мас для швидкості хімічної реакції, справедливого лише для простих одностадійних реакцій, закон діючих мас для рівноважних систем можна застосовувати для рівноважного стану будь-якої оборотної реакції незалежно від механізму її перебігу.

Константа рівноваги свідчить, що відношення добутків рівноважних концентрацій продуктів і вихідних речовин у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою. Тобто незалежно від початкових концентрацій, рівновага в системі встановлюється завжди при тому ж співвідношенні добутків концентрацій продуктів і реагентів. Тому константа рівноваги не залежить від концентрації, а визначається природою реагентів і температурою реакції. Вона показує, у скільки разів пряма реакція відбувається швидше, ніж зворотна, за однакової температури й при концентраціях, що дорівнюють одиниці. Константа рівноваги визначає глибину проходження реакції. Чим більша константа, тим повніше взаємодіють речовини. Для необоротних реакцій $K \rightarrow \infty$, оскільки рівноважна концентрація продуктів реакції значно перевищує концентрацію вихідних речовин. Якщо $K \rightarrow 0$, то це свідчить про практично повну відсутність хімічної взаємодії. Для гетерогенних реакцій у вираз константи

рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Тому для реакції $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ константа рівноваги має вигляд $K = [\text{CO}_2]$.

Константа рівноваги залежить від температури, від зміни ентальпії та зміни ентропії, але не залежить від енергії активації, яка впливає лише на час встановлення рівноваги. Тому каталізатор, знижуючи енергію активації й підвищуючи ентропію активації прямої та зворотної реакцій, прискорює встановлення рівноваги, не змінюючи її константи.

Змінюючи умови, можна перевести систему з одного рівноважного стану в інший, що відповідає новим умовам. Рівновага зміщується тому, що зміна умов неоднаково впливає на швидкість прямої та зворотної реакцій. Характер зміщення рівноваги залежно від зовнішніх факторів можна визначити за **принципом Ле Шательє (1884): якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, впливати ззовні, то рівновага зміщується у бік тієї реакції, що послаблює цей вплив.**

Згідно з принципом Ле Шательє:

1) Нагрівання сприяє перебігу ендотермічної, а охолодження — екзотермічної реакцій.

2) Підвищення тиску зумовлює зміщення рівноваги в бік утворення тих речовин, які займають менший об'єм, а зниження тиску — у протилежний бік. Якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то тиск не впливає на стан рівноваги.

3) Введення в систему додаткової кількості будь-якого з реагентів викликає зміщення рівноваги у тому напрямку, в якому його концентрація зменшується. Ось чому введення в систему вихідних речовин зміщує рівновагу в бік утворення продуктів реакції, а збільшення концентрації продуктів реакції — в бік утворення вихідних речовин.

4) Однаково прискорюючи як пряму, так і зворотну реакції, каталізатор сприяє швидкому встановленню рівноваги, не впливаючи на рівноважні концентрації речовин.

Значення принципу Ле Шательє в хімії дуже велике, оскільки дає змогу передбачити напрямок реакції за різних умов, і, отже, керувати перебігом реакцій.

Визначимо, у який бік зміститься рівновага, якщо: 1) у рівноважну суміш водню, азоту та аміаку додати азоту; 2) за рівноважного стану реакції $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ збільшити тиск; 3) підвищити температуру при проведенні реакції: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$; $\Delta H = -123$ кДж.

Відповідь: 1) рівновага зміститься у бік синтезу аміаку, бо реакція, протидіючи збільшенню концентрації азоту, перетворить його на амоніак; 2) вліво, бо при цьому число частинок газоватих речовин зменшується, що зумовлює зниження загального тиску; 3) вліво, бо частина теплоти витрачається на розклад фосгену і нагрівання зменшується.

Крім дійсної часто зустрічається уявна, або загальмована рівновага. Наприклад, реакція $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$; $\Delta H^\circ_{298} = -92,4$ кДж за звичайних умов не відбувається. Але достатньо подолати активаційний бар'єр (наприклад, увести в суміш каталізатор), як починається бурхлива взаємодія аж до встановлення дійсної рівноваги.

Зовнішній фактор	Зміщення хімічної рівноваги
$c_{\text{вихід. речовин}} \downarrow$	\leftarrow В бік утворення вихідних речовин (зворотна реакція)
$c_{\text{вихід. речовин}} \uparrow$	\Rightarrow В бік утворення продуктів (пряма реакція)
$c_{\text{продуктів}} \downarrow$	\Rightarrow В бік утворення продуктів (пряма реакція)
$c_{\text{продуктів}} \uparrow$	\leftarrow В бік утворення вихідних речовин (зворотна реакція)
$T \uparrow$	В бік ендотермічної реакції ($-Q, +\Delta H$)
$T \downarrow$	В бік екзотермічної реакції ($+Q, -\Delta H$)
$P \uparrow, V \downarrow$	В бік утворення менших об'ємів (меншого числа газоподібних часток)
$P \downarrow, V \uparrow$	В бік утворення більших об'ємів (більшого числа газоподібних часток)

Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Пономарьова В.В. Основні класи неорганічних сполук: Навч. пос. Для студентів нехім. спец. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2003. – 39 с.
3. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639 с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
4. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
5. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
6. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
7. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
8. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
9. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784 с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с. 772–773. – Предметн. покажч.: с. 774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
10. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480 с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
11. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
12. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
13. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
14. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Для реакції $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ запишіть кінетичне рівняння і визначте, як зміниться швидкість реакції, якщо: а) збільшити концентрацію NO у 3 рази; б) збільшити тиск у системі в 3 рази; в) збільшити об'єм системи в 2 рази.

Відповідь: а) зросте у 9 разів; б) зросте в 27 разів; в) зменшиться у 8 разів.

2. Розрахуйте, у скільки разів зміниться швидкість реакції окиснення вуглецю до вуглекислого газу, якщо тиск кисню збільшити в 4 рази? Відповідь: збільшиться у 4 рази.

3. Обчисліть, у скільки разів збільшиться швидкість деякої хімічної реакції при підвищенні температури на 100°C , якщо її температурний коефіцієнт дорівнює двом.

Відповідь: в 1024 рази.

4. Відомо, що деяка хімічна реакція при 100°C перебігає за 30 хвилин. Температурний коефіцієнт її дорівнює двом. Розрахуйте час протікання цієї реакції при 50°C і при 150°C .

Відповідь: 16 годин; 0,94 хвилини.

5. Через деякий час після початку реакції $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(г)}$ концентрації речовин складали: $c_{\tau}(\text{N}_2) = 0,03$ моль/л; $c_{\tau}(\text{H}_2) = 0,01$ моль/л; $c_{\tau}(\text{NH}_3) = 0,008$ моль/л. Розрахуйте вихідні концентрації азоту і водню та як змінилася швидкість реакції за цей проміжок часу.

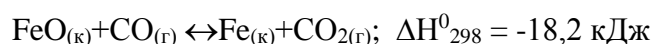
Відповідь: $c_0(\text{N}_2) = 0,034$ моль/л; $c_0(\text{H}_2) = 0,022$ моль/л, зменшилася в 12 разів.

6. Початкові концентрації реагентів реакції $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$ складають: $c_0(\text{CO}) = 0,04$ моль/л, $c_0(\text{O}_2) = 0,06$ моль/л. Константа швидкості дорівнює $0,4 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Розрахуйте початкову швидкість реакції і швидкість реакції через деякий час, коли концентрація CO зменшиться на $0,02$ моль/л.

Відповідь: $3,84 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с); $8 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с).

7. Напишіть вираз константи хімічної рівноваги для процесу дисоціації вуглекислого газу згідно з рівнянням: $2\text{CO}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$, можливого в умовах вибуху у шахті. Як впливають зростання тиску і температури на цю рівновагу?

8. Для оборотної реакції



напишіть вираз константи рівноваги і вкажіть напрямок зміщення рівноваги при: а) збільшенні температури; б) зменшенні тиску; в) збільшенні концентрації CO.

9. При деякій температурі рівновага в системі $2\text{NO}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$ встановилася при наступних концентраціях: $c_p(\text{NO}_2) = 0,04$ моль/л, $c_p(\text{NO}) = 0,012$ моль/л. У вихідній реакційній суміші знаходився тільки оксид азоту (IV). Розрахуйте рівноважну концентрацію кисню, константу рівноваги реакції і вихідну концентрацію NO_2 .

Відповідь: $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $5,4 \cdot 10^{-4}$; $5,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

10. Обчисліть константу рівноваги реакції $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, якщо відомо, що початкова концентрація N_2O_4 дорівнювала $0,06$ моль/л, до встановлення рівноваги продисоціювало 30% цієї речовини, а NO_2 в вихідній реакційній суміші був відсутній.

Відповідь: $3,09 \cdot 10^{-2}$ моль/л.