

# Тема 7 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

- 1 Общие понятия химической кинетики.
- 2 Скорость химической реакции.
- 3 Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.
- 4 Энергия активации.
- 5 Влияние температуры на скорость реакции.
- 6 Катализ.
- 7 Кинетика гетерогенных реакций.
- 8 Химическое равновесие.

Химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции, а также рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако этой информации недостаточно для определения скорости и механизма реакции и для управления процессом. Продолжительность реакции чаще всего не связана со значением ее энергии Гиббса. Например, термодинамическая вероятность реакции



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации



Но первая реакция при обычных условиях без катализатора почти не протекает, а вторая реакция завершается практически мгновенно. Подобные качественные и количественные изменения процессов, протекающих в течение некоторого времени объясняет химическая кинетика.

## 7.1 ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

**Химическая кинетика** – это раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания реакций.

Химическая кинетика решает две конкретные задачи:

- определение **механизма реакции**, т.е. последовательности и характера элементарных стадий;
- количественное описание химической реакции с помощью кинетических уравнений, выражающих математическую зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.

Как правило, уравнение реакции не отражает действительный химизм процесса, а указывает только на количественные соотношения исходных соединений и продуктов реакции. На деле взаимодействие между веществами протекает через ряд промежуточных стадий, особенности которых устанавливает механизм реакции. А выяснение механизма связано с классификацией реакций по молекулярности.

**Молекулярность реакции** – это характеристика, которая определяется числом молекул, принимающих участие в так называемом элементарном

**акте** – единичном акте взаимодействия или преобразования частиц, в результате чего образуются новые частицы – продукты реакции или промежуточные соединения.

**Мономолекулярными** называются реакции, в которых элементарный акт представляет собой преобразование одной молекулы. Например:  $I_2 \rightarrow 2I$ .

**Бимолекулярные** – это такие реакции, элементарный акт в которых происходит при взаимодействии двух молекул:  $H\bullet + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ .

В **тримолекулярных** реакциях элементарный акт осуществляется при одновременном столкновении трех молекул:  $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2$ .

Доказано, что одновременное столкновение более, чем трех молекул практически невозможно. Наличие в уравнении химической реакции больших стехиометрических коэффициентов (когда их сумма превышает 3) однозначно указывает на сложный механизм реакции, включающей определенное количество элементарных актов.

## 7.2 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость химической реакции характеризует интенсивность химического процесса, т.е. количество элементарных актов взаимодействия или разложения частиц в течение определенного времени.

В химической кинетике различают **гомогенные реакции**, протекающие в одной фазе одновременно во всем объеме системы, и **гетерогенные реакции**, которые происходят лишь на поверхности раздела фаз.

**Скоростью реакции** называется количество вещества, вступающее в реакцию или образующееся в результате реакции за единицу времени в единице реакционного пространства, которым является объем (для гомогенных реакций) или площадь соприкосновения реагирующих веществ (для гетерогенных).

Поскольку отношение количества вещества к единице объема равно молярной концентрации  $C$ , скорость гомогенной реакции определяется изменением концентрации исходных соединений или продуктов реакции на протяжении реакционного времени. Причем, благодаря стехиометрическому соотношению веществ в химической реакции, контроль за изменением концентрации осуществляется для одного соединения, которое выбирают из практических соображений.

Различают среднюю  $\vartheta$  и мгновенную (или истинную) скорости реакции. **Средняя скорость** реакции определяется разностью концентраций  $\Delta C$  вещества за время протекания реакции  $\Delta t$  :

$$\vartheta = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (7.1)$$

где  $C_2$  и  $C_1$  – концентрации вещества в конечный  $\tau_2$  и начальный  $\tau_1$  моменты времени. Знак « $\pm$ » в уравнении (20) имеет такой смысл. Поскольку скорость не может иметь отрицательных значений, то при использовании  $\Delta C$  для исходного вещества, концентрация которого уменьшается со временем ( $C_{2,исх} < C_{1,исх}$ ,  $C_{2,исх} - C_{1,исх} < 0$ ), берут знак минус. Если скорость определяют по изменению концентрации одного из продуктов реакции, для которого  $C_{2,прод} > C_{1,прод}$  и  $C_{2,прод} - C_{1,прод} > 0$ , то отношение  $\Delta C / \Delta t$  надо брать со знаком плюс.

В ходе реакции изменяются концентрации реагирующих веществ и соответственно изменяется скорость реакции. Чем короче промежуток времени  $\Delta t$ , тем меньше изменение концентраций  $\Delta C$  и тем ближе отношение  $\Delta C / \Delta t$  к **истинной** (или мгновенной) скорости реакции. Однако концентрации веществ в химическом процессе изменяются непрерывно (рис.7.1), поэтому правильнее говорить не о средней, а об истинной скорости реакции, которая равна производной от концентрации по времени:

$$\vartheta = \frac{dC}{dt}. \quad (7.2)$$

$d\tau$ 

Истинная скорость реакции графически определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой зависимости концентраций от времени (рис.7.1):

$$\vartheta = \operatorname{tg} \alpha. \quad (7.3)$$

Из определения скорости реакции и анализа уравнения (7.2) вытекает, что скорость реакции в системе СИ измеряется в  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , однако используются и другие единицы измерения:  $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$ ,  $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$ ,  $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}]$ .

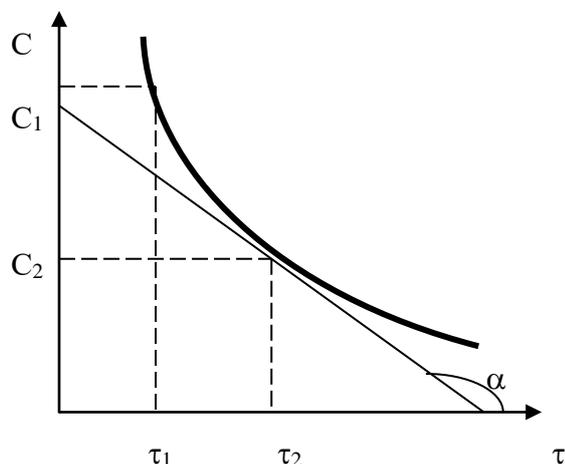
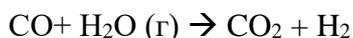


Рисунок 7.1 – Изменение концентрации реагирующих веществ со временем

В процессе реакции изменяются концентрации всех исходных веществ и продуктов реакции. Если исходные реагенты имеют одинаковые стехиометрические коэффициенты, то изменение их концентраций (по модулю) тоже одинаковы. Например, для реакции



можно записать

$$\frac{dC(\text{CO}_2)}{d\tau} = \frac{dC(\text{H}_2)}{d\tau} = - \frac{dC(\text{CO})}{d\tau} = - \frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{d\tau} .$$

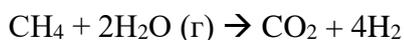
Для реакций с разными стехиометрическими коэффициентами скорости изменения концентраций тоже будут разными. Для реакции общего вида



скорость реакции определяется одним из соотношений:

$$\frac{dC_L}{ld\tau} = \frac{dC_M}{md\tau} = - \frac{dC_A}{ad\tau} = - \frac{dC_B}{bd\tau} .$$

Например, для реакции



$$\vartheta = \frac{dC(\text{CO}_2)}{d\tau} = \frac{dC(\text{H}_2)}{4d\tau} = - \frac{dC(\text{CH}_4)}{d\tau} = - \frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{2d\tau} .$$

Видно, что концентрация  $H_2O$  изменяется в 2 раза, а концентрация  $H_2$  – в 4 раза быстрее, чем концентрации  $CH_4$  и  $CO_2$ , так как на 1 моль  $CH_4$  расходуется 2 моля  $H_2O$  и образуются 1 моль  $CO_2$  и 4 моля  $H_2$ . По этой причине в уравнении скорости реакции указывают конкретный реагент (продукт или исходное вещество).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ: некоторые реакции протекают мгновенно (взрыв), другие могут продолжаться годами (коррозия). На скорость реакции влияет еще много факторов: концентрация исходных реагентов, площадь поверхности прикосновения фаз ( для гетерогенных процессов), температура, катализатор, внешние факторы (например, облучение).

### 7.3 ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ

Любая реакция может осуществляться только при столкновении молекул реагирующих веществ, поэтому скорость реакции прежде всего зависит от числа столкновений, которое пропорционально концентрации реагентов. Эта закономерность была установлена Гульдбергом и Вааге (1867 г.) и получила название **закона действующих масс**, который был сформулирован таким образом:

*скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, стоящим перед формулами соответствующих веществ в уравнении реакции.*

Математическое выражение закона действующих масс для реакции



имеет вид

$$v = k C_a \cdot C_b = k [A]^a \cdot [B]^b, \quad (7.3)$$

где квадратные скобки обозначают концентрацию, а  $k$  – константа скорости, которая не зависит от концентрации реагентов, но зависит от их природы и температуры. Из уравнения (7.3) вытекает, что при концентрациях  $C_A = C_B = 1$  моль/л константа скорости численно равна скорости реакции. Таким образом, при постоянной температуре константа скорости является постоянной и характеризует природу реагирующих веществ.

**Пример 7.1** При  $509^0$  константа скорости реакции  $H_2 + I_2 = 2HI$  равна 0,16, а исходные концентрации (моль/л):  $[H_2]_{исх} = 0,04$ ;  $[I_2]_{исх} = 0,05$ . Вычислить начальную скорость реакции. Как изменится скорость реакции, если концентрация водорода уменьшится до 0,03 моль/л?

**Решение.** В соответствии с законом действующих масс начальная скорость реакции равна

$$v = k[H_2]_{исх} \cdot [I_2]_{исх} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

К определенному времени прореагировало водорода:  $0,04 - 0,03 = 0,01$  (моль/л). Сопоставляя коэффициенты в уравнении реакции, делаем вывод, что и йода прореагировало такое же количество, поэтому его концентрация приобрела значение:  $[I_2] = 0,05 - 0,01 = 0,04$  (моль/л). При этом скорость реакции

$$v = k[H_2] \cdot [I_2] = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}.$$

По сравнению с начальной скоростью реакции уменьшится в

$$v_{нач} / v = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7 \text{ раз.}$$

**Пример 7.2** Как изменится скорость реакции  $2NO + O_2 = 2NO_2$  при повышении давления в 2 раза?

**Решение.** Для упрощения обозначим исходные концентрации реагентов:  $[NO]_{исх} = a$ ,  $[O_2]_{исх} = b$ . Тогда начальная скорость реакции

$$v_{нач} = k [NO]^2 \cdot [O_2] = k a^2 b.$$

При повышении давления в 2 раза концентрации тоже возрастут вдвое:

$$[\text{NO}]_1 = 2a ; [\text{O}_2]_1 = 2b.$$

Тогда скорость реакции будет:

$$\vartheta_1 = k(2a)^2 \cdot 2b = k 4a^2 \cdot 2 = 8 ka^2 b = 8 \vartheta_{\text{нач.}}$$

То есть при этом скорость реакции увеличится в 8 раз.

Как показывает опыт, закон Гульдберга-Вааге справедлив только для ограниченного круга реакций, в которых сумма стехиометрических коэффициентов не превышает 3, а для более сложных процессов расчеты дают значительную погрешность. Это связано с тем, что для большинства взаимодействий суммарное уравнение реакции отражает действительного механизм со множеством промежуточных стадий, а является общим выражением для исходных веществ и продуктов. Поэтому показатели степеней в уравнении (7.3) и не должны совпадать со стехиометрическими коэффициентами. На самом деле они имеют формальный характер и определяются экспериментально. При этом закон действующих масс записывают в математической форме, которую принято называть **кинетическим уравнением**:

$$\vartheta = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [\text{A}]^{n_A} \cdot [\text{B}]^{n_B}, \quad (7.4)$$

где  $n_A$  и  $n_B$  - частые порядки реакции по веществами А и В соответственно, которые определяются на практике для каждой отдельной реакции, а их сумма  $n_A + n_B = n$  - это **общий порядок реакции**, характеризующей механизм процесса.

**Порядок реакции по реагенту** – это экспериментально определенная величина, равная показателю степени, в которую необходимо возвести концентрацию данного реагента, чтобы теоретически рассчитанная скорость реакции совпала с установленной практически.

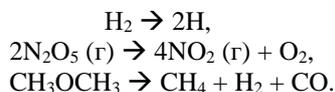
С учетом понятий порядка реакции можно уточнить формулировку **закона действующих масс**: *скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных частным порядкам реакций.*

Реакции могут иметь разные порядки, в том числе и дробным. При **нулевом порядке реакции**, скорость не зависит от концентраций реагирующих веществ,  $\vartheta = \text{const}$ .

Скорость реакций **первого порядка** выражается кинетическим уравнением

$$\vartheta = kc \quad (7.5)$$

и зависит от концентрации лишь одного реагента. К таким реакциям относится диссоциация и разложение молекул:



Приравнявая (7.2) и (7.5) и разделив переменные, получим

$$\begin{aligned} kc &= - \frac{dc}{dt}, \\ \frac{dc}{c} &= - k dt. \end{aligned}$$

Решение данного уравнения при начальных условиях  $C_{t=0} = C_0$  дает выражение

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}. \quad (7.6)$$

Подставив (7.4) в (7.6), найдем

$$v = k C_0 e^{-kt}. \quad (7.7)$$

Очевидно, что концентрация реагента и скорость реакции первого порядка уменьшаются по экспоненциальному закону. Уравнение (7.7) можно записать в виде

$$\ln(C_0/C) = k\tau, \quad (7.8)$$

откуда константа скорости реакции

$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau}. \quad (7.9)$$

Выражение  $\ln(C_0/C)$  не имеет размерности, поэтому константа скорости реакции первого порядка измеряется в  $[c^{-1}]$ . По графику изменения концентрации реагента со временем (рис. 7.2а) легко определить константу скорости реакции

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \Delta \ln C / \Delta \tau. \quad (7.10)$$

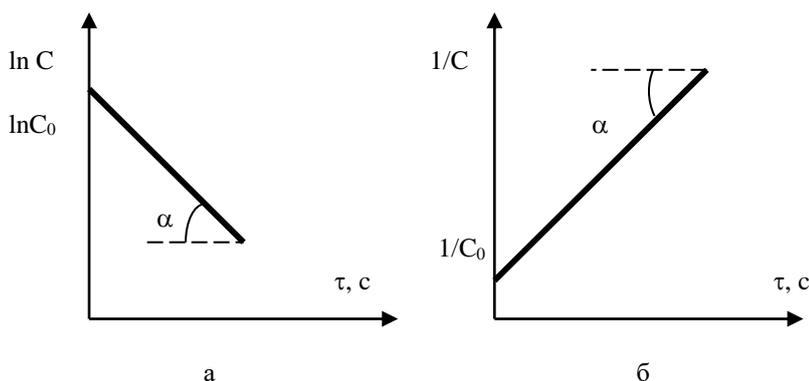


Рисунок 7.2 – Изменение концентрации реагирующих веществ со временем для реакций первого (а) и второго (б) порядков

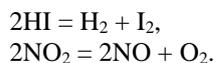
Скорость реакции **второго порядка** для реагентов А и В подчиняется кинетическому уравнению

$$\vartheta = k C_A \cdot C_B.$$

Если  $C_A = C_B = C$ , то

$$\vartheta = k \cdot C^2. \quad (7.11)$$

Второй порядок имеют, например, такие реакции:



Из сопоставления уравнений (7.2) и (7.11) получаем

$$\frac{dC}{C^2} = -k d\tau. \quad (7.12)$$

Решение уравнения (7.12) для начального условия  $C_{\tau=0} = C_0$  имеет вид

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad (7.13)$$

или

$$C = \frac{C_0}{1 + k_0\tau}, \quad (7.14)$$

откуда константа реакции

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (7.15)$$

Из анализа единиц измерения (7.15) определяется размерность константы скорости реакции второго порядка [моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>]. Константу скорости можно определить и графически по экспериментальной кривой (рис. 7.26)

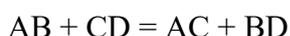
$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta(1/C)}{\Delta\tau}.$$

Таким образом, единицы измерения константы скорости зависят от порядка реакции.

## 7.4 ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

При химической реакции разрушаются одни молекулы и возникают другие, происходит изменение химических связей и перераспределение электронной плотности. При этом реакционная система проходит через переходное состояние – так называемый **активированный комплекс**.

Например, ход реакции



можно выразить условной схемой:



Исходные молекулы	Активированный комплекс	Продукты реакции
-------------------	-------------------------	------------------

Активированный комплекс обозначают перечислением его составных частей, снабженных звездочкой: ABCD\*.

В активированном комплексе старые связи еще не разорваны, но уже ослабленные, новые наметились, но еще не образовались. Период существования комплекса очень небольшой (10<sup>-13</sup>с). Распадаясь, он дает продукты реакции или снова исходные вещества.

Условием элементарного акта химического взаимодействия является столкновение частиц. Из молекулярно-кинетической теории газов и жидкостей следует, что количество столкновений настолько велико, что все реакции должны происходить мгновенно. Однако этого не наблюдается, поскольку не все столкновения являются **эффективными**, т.е. такими, которые завершаются химическим взаимодействием.

Для достижения эффективных столкновений необходимо, чтобы кинетическая энергия молекул была не только достаточной для ослабления или разрыва старых связей, но и превышала энергию отталкивания (энергетический барьер) между электронными оболочками реагирующих частиц.

Вследствие перераспределения энергии часть молекул в системе всегда имеет определенный избыток энергии по сравнению со средней энергией. Такие молекулы могут преодолеть энергетический барьер и вступить в химическое взаимодействие. Эти реакционноспособные молекулы называются **активными**.

*Энергия перехода вещества в состояние активированного комплекса равна разности между средней энергией молекул системы и энергией, необходимой для протекания химической реакции, называется энергией активации.*

При химическом процессе переход системы от исходных веществ с энергетическим состоянием  $E_{\text{исх}}$  в энергетическое состояние продуктов реакции  $E_{\text{прод}}$  осуществляется через энергетический барьер, определяемый энергией активации реакции  $E_{\text{акт}}$ . При этом разность энергий в исходном и конечном состояниях равна тепловому эффекту реакции:

$$\Delta H = E_{\text{прод}} - E_{\text{исх}}$$

Энергия системы в переходном состоянии активированного комплекса всегда больше, чем в исходном и конечном состояниях (рис.7.3).

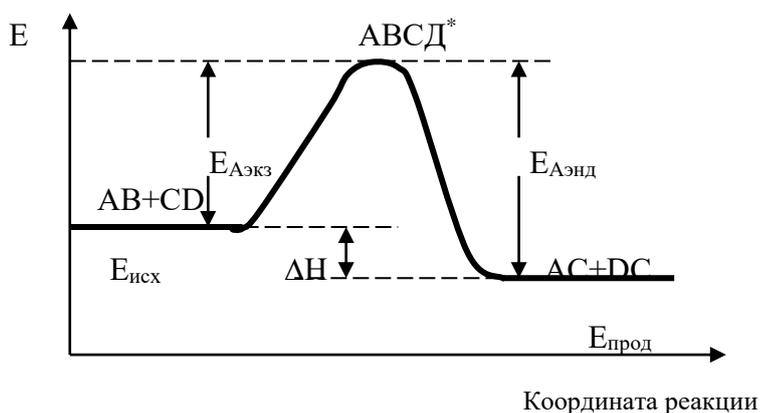


Рисунок 7.3 – Энергетическая диаграмма хода реакции с образованием активированного комплекса  $ABCD^*$

Как видно из рис. 7.3, для экзотермических реакций энергия активации меньше, чем для эндотермических. Большая энергия активации (то есть высокий энергетический барьер) является причиной того, что многие химические реакции при обычных температурах не протекают, несмотря на их принципиальную термодинамическую возможность ( $\Delta G < 0$ ). Так, при низких температурах самопроизвольно не горят на воздухе нефть, уголь, древесина, хотя для процесса их окисления значение  $\Delta G$  отрицательно.

## 7.5 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Повышение температуры вызывает увеличение общей энергии реакционной системы, а это, в свою очередь, повышает скорость движения и соответствует увеличению относительного содержания активных молекул. Влияние температуры на скорость реакции выражается с помощью эмпирического **правила Вант-Гоффа**:

*повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции приблизительно в 2-4 раза:*

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (7.16)$$

где  $T_2 - T_1 = \Delta T$  – разность температур;  $v_1$  и  $v_2$  – начальная и конечная скорости реакции;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости, значение которого для эндотермических реакций выше, чем для экзотермических ( $\gamma_{\text{энд}} > \gamma_{\text{экз}}$ ). Для большинства реакций  $\gamma$  изменяется в пределах 2 - 4.

**Пример 7.3** Температурный коэффициент реакции равен 3. Как изменится скорость реакции при снижении температуры на 40°?

**Решение.** Преобразуем уравнение Вант-Гоффа и подставим данные, учитывая, что  $T_2 - T_1 = -40$  (поскольку температура снижается).

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{-4} = 1/3^4 = 1/81.$$

Т.е. скорость реакции уменьшится в 81 раз.

Уравнение (7.16) удобно использовать лишь для приблизительных расчетов, так как его точность не очень высока. Точнее влияние температуры на скорость реакции отражает **уравнение Аррениуса** (1889 г.):

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (7.17)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $E_A$  – энергия активации (для химических реакций  $E_A = 40-400$  кДж/моль);  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель Аррениуса, пропорциональный числу столкновений между молекулами.

Интегрирование уравнения Аррениуса дает выражение для расчета энергии активации по известным данным о константах скорости при двух температурах:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (7.18)$$

или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (7.19)$$

Если концентрации реагирующих веществ равны 1 моль, то уравнение Аррениуса (7.17) дает возможность выразить зависимость скорости реакции от температуры:

$$\vartheta = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}. \quad (7.20)$$

В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости уменьшается при возрастании энергии активации. Это уравнение позволяет вычислять константы скорости (и саму скорость) реакций при разных температурах.

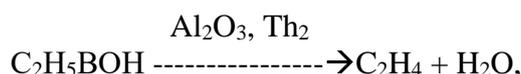
## 7.6 КАТАЛИЗ

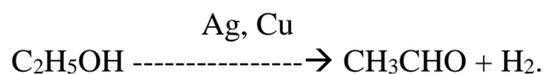
Наиболее мощным средством интенсификации химических процессов считается применение катализаторов.

**Катализатор** – это вещество, которое увеличивает скорость реакции, количественно и качественно при этом не изменяясь. Явление изменения скорости реакции под воздействием катализатора называется **катализом**.

Вещества, которые замедляют скорость химических процессов, а сами при этом не изменяются, называются **ингибиторами**.

Важным свойством катализаторов является их **селективность**, т.е. способность направлять взаимодействие между одними и теми же исходными веществами по разному пути, например:





Каталитическая активность многих катализаторов возрастает при добавлении небольших количеств **промоторов** – каталитически неактивных веществ, присутствие которых усиливает действие катализаторов. Например, скорость окисления  $\text{SO}_3$  на катализаторе  $\text{V}_2\text{O}_5$  возрастает в сотни раз при добавлении промоторов – сульфатов щелочных металлов.

В то же время существуют вещества, ухудшающие каталитическую активность – **каталитические яды**. Так, к каталитическим ядам платиновых катализаторов относятся соединения серы, мышьяка, ртути.

Катализаторы не влияют на термодинамические показатели реакции ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) и на константу химического равновесия, они одинаковой мере увеличивают скорости как прямой, так и обратной реакций.

Механизм действия катализаторов весьма сложен и не до конца изучен. Однако доказано, что они уменьшают энергию активации процесса, который в присутствии катализаторов протекает по другому пути, через другие промежуточные состояния. Активированный комплекс с участием катализаторов имеет меньшую энергию, чем комплекс без катализаторов, поэтому энергия активации каталитической реакции  $E_{A,к}$  ниже, чем энергия активации некаталитической реакции  $E_A$  (рис. 7.4).

По агрегатному состоянию катализаторы бывают твердые, жидкие и газообразные, поэтому каталитические процессы делятся на гомогенные и гетерогенные.

При **гомогенном катализе** все реагирующие вещества образуют с катализатором одну фазу (газообразную или жидкую). Механизм гомогенного катализа (Сабатье, Зелинский) объясняется на основе промежуточных соединений, образуемых катализатором с реагентами. Это способствует уменьшению энергии активации. Например, реакция



в присутствии катализатора может происходить по схеме

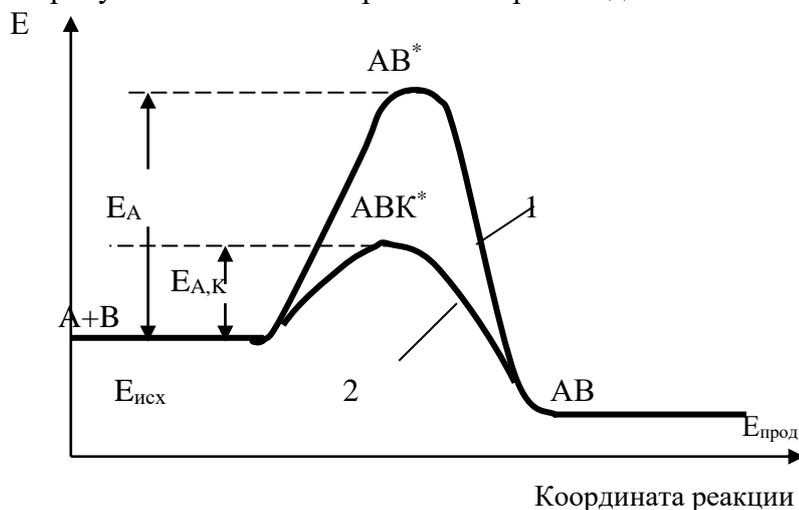
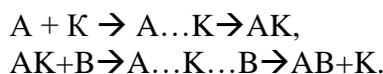
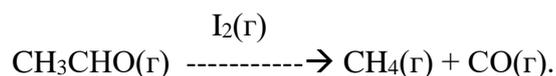
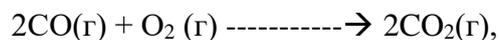


Рисунок 7.4 – Энергетическая диаграмма некаталитической (1) и каталитической (2) реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$

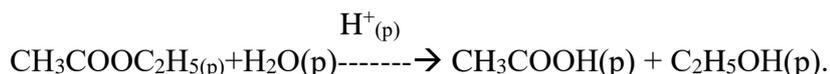
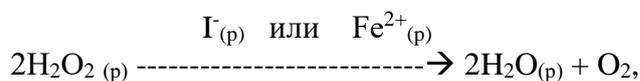


В качестве примеров газофазных катализаторов в гомогенных реакциях можно привести пары воды или йода:





Более распространены гомогенные каталитические реакции в жидкой фазе, где роль катализатора могут играть растворители (особенно вода), ионы водорода или гидроксид-ионы. Катализ ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  называют **кислотно-основным**. Примеры гомогенного жидкофазного катализа:



К гомогенным каталитическим реакциям относятся многочисленные природные процессы, катализируемые ферментами.

При **гетерогенном катализе** реагенты и катализаторы находятся в разных фазах и имеют границу раздела. Как правило, при гетерогенном катализе на поверхности твердых катализаторов реагируют газообразные вещества. Суммарная скорость преобразования на гетерогенном катализаторе зависит от площади его поверхности, поэтому обычно используют катализаторы с развитой поверхностью или наносят их тонким слоем на пористый уголь, силикагель и т.п.

Известно несколько теорий гетерогенного катализа. В соответствии с наиболее исчерпывающей теорией Баландина для осуществления катализа необходимо геометрическое соответствие между параметрами кристаллической решетки катализатора и длинами химических связей в молекулах реагентов и продуктов реакции. В большинстве теорий допускается, что реакция протекает не на всей поверхности катализатора, а лишь на активных центрах – участках, где обеспечиваются оптимальные условия процесса. Количество активных центров определяется составом поверхностного слоя, способом приготовления катализатора и обработки его поверхности.

Катализаторы имеют важное значение, поскольку обеспечивают экономию энергии и сырья и помогают решать экологические проблемы (очистка сточных вод, промышленных и автомобильных выбросов). Применение катализаторов необходимо и при создании экологически чистых малоотходных технологий.

## 7.7 КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела фаз, которая и считается реакционным пространством.

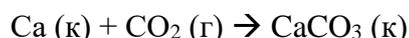
**Скоростью гетерогенной реакции** называется количество вещества, которое вступает в реакцию или образуется в результате реакции за единицу времени на единице площади поверхности фаз:

$$\vartheta_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta \tau},$$

где  $\Delta v$  - разность между количеством вещества в конечный  $\tau_2$  и начальный  $\tau_1$  моменты времени ( $\Delta v = v_2 - v_1$ ),  $S$  – площадь поверхности. Необходимо отметить, что площадь поверхности твердого тела не всегда легко измерить, поэтому иногда скорость гетерогенной реакции относят не к единице поверхности, а к единице массы или к единице объема.

*Особенностью кинетики гетерогенных реакций является влияние плоскости реакционной поверхности на скорость реакции.*

Однако, если в реакции непосредственно принимает участие твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация, которая считается постоянной. Например, для гетерогенной реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$v = K \cdot C(\text{CO}_2) = k [\text{CO}_2].$$

Большинство гетерогенных реакций состоит из трех основных стадий:

- 1) подвод одного реагирующего вещества к поверхности другого;
- 2) химическое взаимодействие на поверхности;
- 3) отвод продукта от поверхности.

Самая медленная стадия, которая определяет скорость реакции в целом, называется **лимитирующей**. Если энергия активации химической реакции небольшая, то лимитирующая стадия является перенос вещества. Для повышения скорости таких реакций усиливают конвекцию, чаще всего с помощью перемешивания. Так, горение угля, химическая стадия которого требует небольшой энергии активации, происходит тем скорее, чем интенсивнее подается в уголь кислород.

Однако для реакций с высокой энергией активации **лимитирующей** является вторая стадия, в этом случае перемешивание не будет ускорять взаимодействия. Например, ржавление железа на влажном воздухе не усиливается при увеличении подачи кислорода, поскольку энергия активации этой реакции довольно значительна.

*Другой особенностью скорости гетерогенной реакции является ее зависимость от скорости подачи реагента в реакционную зону.*

Наиболее значительное изменение концентрации наблюдается в **диффузионном слое** – тонком слое реагента вблизи реакционной поверхности. Перенос вещества в нем осуществляется за счет диффузии. При перемешивании толщина диффузионного слоя уменьшается и соответственно возрастает скорость подведения реагентов. Если скорость диффузии меньше, чем скорость химического взаимодействия, то лимитирующей стадией будет диффузия. В таком случае говорят, что имеет место **диффузионный контроль**. Если скорость диффузии достаточно высока, то происходит **кинетический контроль**, при котором процесс лимитируется собственно химическим взаимодействием. А при **смешанном контроле** скорости диффузии и химической реакции сравнимы.

Гетерогенные процессы имеют важное значение в технике; к ним относятся коррозия металлов и сплавов, горение твердого топлива, обжиг сульфидных руд и т.п.

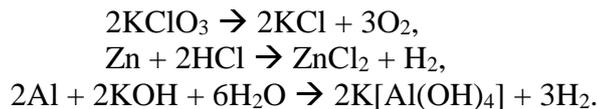
## 7.8 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Понятие химического равновесия тесно связано с понятием обратимых и необратимых процессов.

**Необратимыми** называются химические реакции, которые протекают только в прямом направлении до полного расходования исходных реагентов.

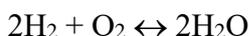
С точки зрения термодинамики, на основании уравнения Гиббса ( $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ) очевидно, необратимые процессы должны сопровождаться уменьшением энтальпии ( $-\Delta H$ ) и

увеличением энтропии (+ $\Delta S$ ). Поэтому изменение энергии Гиббса при любых условиях всегда будет отрицательным ( $\Delta G < 0$ ). Примеры необратимых реакций:

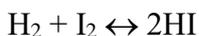


**Обратимыми** называются реакции, которые одновременно протекают в прямом и в обратном направлениях.

Обратимые реакции чаще всего идут с уменьшением энтальпии ( $-\Delta H$ ) и энтропии ( $-\Delta S$ ) системы, причем  $\Delta G$  может иметь как отрицательное значение (преобладает энтальпийный фактор), так и положительное (при высоких температурах, когда преобладает энтропийный фактор). Для таких процессов при определенных условиях возможна прямая или обратная реакция. Например, реакция



при температуре 800-1500<sup>0</sup>C протекает в прямом направлении, а при 3000-4000<sup>0</sup>C – в обратном. А реакция



при 300-400<sup>0</sup>C возможна как в прямом, так и обратном направлениях.

При некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы могут уравниваться, две противоположные тенденции будут уравнивать друг друга, т.е.  $\Delta H = T \Delta S$  и  $\Delta G = 0$ . Это и является термодинамическим условием химического равновесия.

**Химическим равновесием** называется такое состояние системы, при котором концентрации всех веществ остаются неизменными, а скорости прямой и обратной реакций равны между собой.

Химическое равновесие имеет динамический характер. Это означает, что скорость прямой реакции равна скорости обратной. При химическом равновесии концентрации (или парциальные давления в случае газов) исходных веществ и продуктов реакции, которые не изменяются на протяжении времени, называются **равновесными концентрациями** (или равновесными парциальными давлениями).

Для реакции общего вида



скорости прямой ( $\vartheta_1$ ) и обратной ( $\vartheta_2$ ) реакций в соответствии с законом действующих масс равны

$$\begin{aligned}\vartheta_1 &= k_1 [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b, \\ \vartheta_2 &= k_2 [\text{L}]^l \cdot [\text{M}]^m.\end{aligned}$$

Но в состоянии химического равновесия  $\vartheta_1 = \vartheta_2$ , поэтому можно приравнять и правые части уравнений:

$$K_1 [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b = k_2 [\text{L}]^l [\text{M}]^m,$$

откуда

$$k_1 \quad [\text{L}]^l \cdot [\text{M}]^m$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]_l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (7.21)$$

При данной температуре константы скорости прямой  $k_1$  и обратной  $k_2$  реакций являются постоянными величинами, поэтому их отношение  $k_1/k_2$  тоже постоянная величина, которая обозначается большой буквой  $K$  и называется константой равновесия:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]_l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (7.22)$$

Аналогичный вид будет иметь константа равновесия для газофазных реакций с использованием парциальных давлений ( $p'$ ):

$$K_p = \frac{(p'_L)^l \cdot (p'_M)^m}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b} \quad (7.23)$$

Уравнение (7.22) и (7.23) – это варианты математического выражения **закона действующих масс** для состояния равновесия:

*при постоянной температуре отношения произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам или точнее, частным порядкам реакции, представляет собой постоянную величину и называется константой равновесия.*

Поскольку константа равновесия связана с энергией Гиббса уравнением изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (7.24)$$

то по известному значению  $\Delta G$  можно рассчитать константу химического равновесия:

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT). \quad (7.25)$$

Если все реагенты находятся в газообразном состоянии и подчинены законам идеальных газов, то связь между  $K_c$  и  $K_p$  выражается зависимостью

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}, \quad (7.26)$$

где  $\Delta v$  - изменение количества молей газов в результате реакции  $\Delta v = (l + m) - (a + b)$ .

Как вытекает из уравнений (7.25) и (7.26), константа равновесия зависит от температуры.

Если в (7.24) подставить выражение энергии Гиббса ( $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ ) и провести некоторые преобразования, то получим:

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_p,$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R},$$

или

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/RT) \exp(S^0/R). \quad (7.27)$$

С возрастанием абсолютного значения  $\Delta H$  и снижением температуры чувствительность константы равновесия к изменению температуры повышается.

**Пример 7.5** Равновесие в системе  $2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow 4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$  установилось при таких концентрациях (моль/л):  $[\text{Cl}_2] = 0,8$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 2,4$ ;  $[\text{HCl}] = 1,2$ ;  $[\text{O}_2] = 1,4$ . Вычислить константу равновесия и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , считая, что в начале реакции хлороводород в системе отсутствовал.

**Решение.** Согласно закону действующих масс для состояния равновесия константа равновесия равна

$$K = \frac{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{1,2^4 \cdot 1,4}{0,8^2 \cdot 2,4^2} = 0,788.$$

Обозначим концентрацию израсходованного  $\text{Cl}_2$  через  $x$  и составим пропорцию в соответствии с уравнением реакции:



$$x = \frac{2 \cdot 1,2}{4} = 0,6 \text{ (моль/л)}.$$

Поскольку к моменту установления равновесия израсходовано 0,6 моль/л  $\text{Cl}_2$ , то его исходная концентрация была

$$[\text{Cl}_2]_{\text{исх}} = [\text{Cl}_2] + x = 0,8 + 0,6 = 1,4 \text{ (моль/л)}.$$

Перед формулой  $\text{H}_2\text{O}$  в уравнении реакции стоит такой же коэффициент, что и перед формулой  $\text{Cl}_2$ , поэтому можно сделать вывод, что израсходованная концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  тоже равна 0,6 моль/л. Тогда исходная концентрация водяного пара  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = [\text{H}_2\text{O}] + x = 2,4 + 0,6 = 3,0 \text{ (моль/л)}$ .

**Пример 7.6** Вычислить равновесные концентрации веществ в системе  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при 1023 К, если  $K_c = 1$ , а исходные концентрации  $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 3 \text{ моль/л}$ .

**Решение.** Поскольку начальные концентрации продуктов не указаны, то считаем, что они были равны нулю:  $[\text{CO}_2]_{\text{исх}} = 0$ ;  $[\text{H}_2]_{\text{исх}} = 0$ .

Предположим, что концентрация  $\text{CO}_2$  увеличилась на  $x$  моль/л, тогда равновесная концентрация  $[\text{CO}] = 3 - x$  и  $x = x$ .

Из уравнения реакции видно, что на столько же увеличилась концентрация водорода  $[\text{H}_2] = 0 + x = x$  и уменьшились концентрации исходных веществ, то есть  $[\text{CO}] = 3 - x$  и  $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x$ .

Подставим равновесные концентрации в уравнение закона действующих масс:

$$K_c = 1 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(3-x)(3-x)}.$$

Откуда  $9 - 6x + x^2 = x^2$ ,  
 $6x = 9$ ,  $x = 1,5$ .

Итак, равновесные концентрации  $[\text{CO}] = 1,5 \text{ моль/л}$ ;  
 $[\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x = 1,5 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{CO}_2] = 3 - x = 1,5 \text{ моль/л}$ .

В том случае, если константа равновесия неизвестна, ее можно рассчитать на основании термодинамических данных реакции, то есть

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT) \text{ и } K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu}.$$

### 7.8.1 ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Состояние химического равновесия при постоянных условиях может сохраняться как угодно долго. Однако при изменении внешних условий состояние равновесия нарушается.

*Изменение концентраций, вызванное нарушением состояния равновесия, называется смещением, или сдвигом равновесия.*

Изменение внешних факторов может по-разному влиять на скорость прямой и обратной реакций, поэтому химическое равновесие смещается в ту или иную сторону.

Если прекратить внешнее воздействие, то спустя некоторое время в системе снова установится равновесие, но уже при других концентрациях.

Характер смещения равновесия в зависимости от действия внешних факторов определяется **принципом Ле-Шателье** (1882 г.):

*Если на систему, которая находится в состоянии равновесия, подействовать*

*внешним фактором, то равновесие смещается в направлении процесса, ослабляющего это действие.*

Принцип Ле–Шателье вытекает из закона действующих масс. Если система находится в равновесии при постоянной температуре, то несмотря на внешнее воздействие, константа равновесия остается постоянной. Поэтому любое изменение равновесных концентраций (или парциальных давлений) одного или нескольких веществ вызывает такое изменение равновесных концентраций (парциальных давлений), которое обеспечивает постоянство константы равновесия.

Из принципа Ле–Шателье вытекает ряд общих следствий:

- при увеличении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону расходования этого вещества; при уменьшении концентрации – в сторону его образования;
- при повышении температуры равновесие системы смещается в направлении протекания эндотермической реакции, а при снижении – в сторону экзотермической;
- повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования меньшего количества молекул газа (то есть веществ, занимающих меньший объем), а при снижении давления – в сторону образования большего количества молекул газа; если объем системы во время реакции не изменяется, то изменение давления не влияет на состояние равновесия;
- катализатор, одинаково ускоряя и прямую, и обратную реакции, не смещает равновесие, но способствует более быстрому его достижению.

Принцип Ле–Шателье имеет большое практическое значение, особенно в химической промышленности. Однако он справедлив не только для химических реакций, но и может быть распространен на все системы, находящиеся в состоянии динамического равновесия.

**Пример 7.7** Как будет смещаться равновесие в системе  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - Q$  при добавлении  $\text{CH}_4$ ; при увеличении давления; при повышении температуры?

**Решение.**

Если в систему прибавить метан  $\text{CH}_4$ , то есть увеличить его концентрацию, ускорится прямая реакция и равновесие будет смещаться вправо. Ускорение прямой реакции приведет к увеличению концентрации продуктов реакции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  и уменьшению концентрации водяного пара. Процесс будет протекать до тех пор, пока не установится новое равновесие с такими концентрациями всех компонентов, чтобы соотношение между ними, определяемое константой равновесия, оставалось постоянным.

Согласно принципу Ле–Шателье увеличение общего давления в системе смещает равновесие в сторону уменьшения давления, т.е. в сторону уменьшения количества молей газа, что достигается при протекании обратной реакции (слева  $\sum \nu = 3$  моль, справа  $\sum \nu = 5$  моль).

Поскольку прямая реакция эндотермическая ( $\Delta H > 0$ ), то повышение температуры в системе будет смещать равновесие вправо. Это можно пояснить таким образом. Повышение температуры вызывает увеличение константы равновесия:

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2},$$

поэтому необходимо, чтобы произведение концентраций продуктов реакции возрастало значительно, чем произведение концентраций исходных веществ, что реализуется лишь при смещении равновесия в сторону прямой реакции.

## 7.9 ВЫВОДЫ

Химическая кинетика изучает скорость и механизмы химических реакций, а также влияющие на них факторы.

Скорость химических реакций определяется изменением количества вещества за единицу времени в единице реакционного пространства, которым для гомогенных процессов служит объем, а для гетерогенных – поверхность раздела фаз.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов подчиняется закону действующих масс и определяется произведением концентраций реагирующих веществ. Возведенных в степени, равные частным порядкам реакции.

Влияние температуры на скорость реакции можно учесть с помощью эмпирического правила Вант-Гоффа или, более точно, на основании энергии активации, характеризующую энергию активированного комплекса – промежуточного состояния, через которое протекают практически все реакции.

Катализаторы ускоряют реакции за счет снижения энергии активации.

При равенстве скоростей прямой и обратной реакции в системе устанавливается химическое равновесие, при котором концентрации всех веществ остаются неизменными. Под воздействием внешних факторов происходит смещение химического равновесия. Характер смещения химического равновесия определяется принципом Ле-Шателье.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ПО ТЕМЕ 7

### « ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»

Пор. ном.	Содержание задания	Вариант ответа	Ответ
1	Как называется последовательность и особенности протекания элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция: а) молекулярность; б) химическая кинетика; в) кинетическое уравнение; г) механизм реакции?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
2	Каким термином обозначается величина, определяемая числом молекул, принимающих участие в элементарном акте взаимодействия: а) порядок реакции; б) молекулярность; в) стехиометрический коэффициент; г) индекс?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
3	Как называется математическое выражение зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ: а) кинетическое уравнение; б) порядок реакции; в) закон стехиометрических коэффициентов; г) экспоненциальная зависимость?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
4	Какая скорость – средняя или истинная – точнее выражает скорость реакции и почему: а) средняя, т.к. она характеризует скорость протекания реакции в целом; б) истинная, так как определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой, выражающей зависимость концентрации от времени; в) истинная, так как она отражает скорость реакции в конкретный момент времени, что особенно важно в связи с постепенным снижением скорости по мере расходования реагентов и уменьшения их концентрации; г) средняя, так как зависит от концентрации реагирующих веществ?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
5	В первом приближении для прикидочных расчетов допускается использовать закон действующих масс в формулировке Гульдберга-Вааге, утверждающей, что скорость пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Исходя из этого, определите, математическое выражение закона действующих масс для реакции, идущей по схеме: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ : а) $\vartheta = k[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ ; б) $\vartheta = [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ ; в) $\vartheta = k \cdot \text{C}_{\text{SO}_2}^2 \cdot \text{C}_{\text{O}_2}$ ; г) $\vartheta = \text{C}_{\text{SO}_2}^2 \cdot \text{C}_{\text{O}_2}$	1) б	
		2) г	
		3) б,г	
		4) а,в	+

6	<p>Каким математическим уравнением выражается закон действующих масс для реакции: <math>\text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2</math>:</p> <p>а) <math>\vartheta = k[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]</math>; б) <math>\vartheta = k \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}</math>;  в) <math>\vartheta = k \cdot C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}</math>; г) <math>\vartheta = [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]</math>?</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
7	<p>Что называется порядком реакции по реагенту:</p> <p>а) это величина, равная показателю степени, в которую нужно возвести концентрацию реагента, чтоб теоретическая скорость реакции совпала с экспериментально установленной; б) это величина, совпадающая со стехиометрическим коэффициентом перед формулой реагента; в) это величина, которая определяется молекулярностью реакции; г) это величина, численно равная скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л?</p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
8	<p>Какой физический смысл имеет константа скорости реакции:</p> <p>а) это величина, равная показателю степени, в которую нужно возвести концентрацию реагента, чтоб теоретическая скорость реакции совпала с экспериментально установленной; б) это величина, совпадающая со стехиометрическим коэффициентом перед формулой реагента; в) это величина, которая определяется молекулярностью реакции; г) это величина, численно равная скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
9	<p>Во сколько раз увеличится скорость реакции <math>\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NOCl}_2</math>, протекающей в газовой фазе, если увеличить давление в системе в 3 раза?</p>	1) 3	
		2) 6	
		3) 9	+
		4) не изменится	
10	<p>Как изменится скорость реакции <math>2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2</math>, протекающей в газовой фазе, если концентрацию NO уменьшить, а концентрацию <math>\text{O}_2</math> увеличить в 2 раза?</p>	1) уменьшится в 2 раза	+
		2) увеличится в 2 раза	
		3) уменьшится в 4 раза	
		4) увеличится в 4 раза	
11	<p>Каким образом можно существенно ускорить гетерогенную реакцию <math>\text{Mg}(\text{т}) + 2\text{HCl}(\text{ж}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{ж}) + \text{H}_2(\text{г})</math>, не изменяя температуру, давления и количества веществ:</p> <p>а) подвергнуть систему электромагнитному облучению; б) усилить перемешивание; в) размельчить магний, что приведет к увеличению площади контакта реагирующих веществ; г) добавить в систему ингибитор?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
12	<p>Что называется энергией активации:</p> <p>а) средняя энергия реагирующих веществ;  б) избыточная (по сравнению со средней энергией молекул система) энергия, необходимая для перехода в</p>	1) а	
		2) б	+

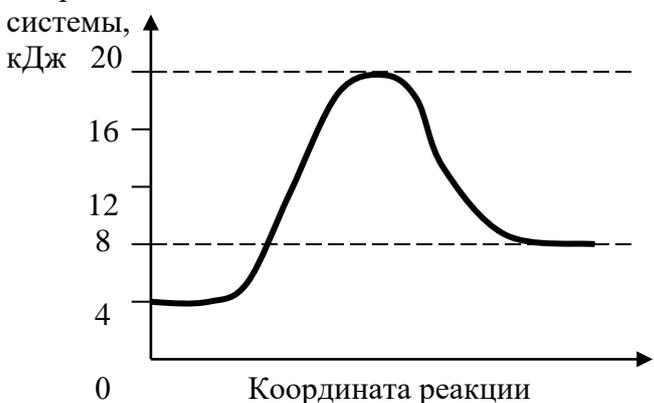
	активированный комплекс и протекания химической реакции; в) разность энергий прямой и обратной реакций; г) сумма потенциальной и кинетической энергий всех частиц в системе?	3) в	
		4) г	
13	Какие столкновения между реагирующими частицами называются эффективными: а) те, при которых не изменяется энергия частиц; б) те, которые происходят мгновенно; в) те, которые наблюдаются при прямом ударе частиц друг в друга, а не по касательной; г) те, при которых частицы обладают избыточным запасом энергии, необходимым для взаимодействия между ними?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
14	Что называется активированным комплексом: а) совокупность активных молекул; б) совокупность молекул, обладающих достаточной энергией для взаимодействия; в) переходное состояние, при котором связи в молекулах исходных реагентов уже ослаблены, но еще не разрушены, а новые связи уже наметились, но еще не образовались; г) система, в которой происходит химическое взаимодействие?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
15	Как соотносится энергия активированного комплекса с энергиями системы в исходном и конечном состояниях: а) энергия системы не изменяется; б) энергия активированного комплекса больше, чем в исходном и конечном состояниях; в) энергия активированного комплекса меньше, чем в исходном и конечном состояниях; г) энергия активированного комплекса больше энергии в начальном состоянии, но меньше, чем в конечном?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
16	Температурный коэффициент $\gamma$ в соответствии с правилом Вант-Гоффа показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на $10^0$ . Учитывая это, определите, как возрастет скорость реакции, для которой $\gamma = 2$ , если температуру повысить на $30^0$ ?	1) в 6 раз	
		2) в 2 раза	
		3) в 8 раз	+
		4) в 60 раз	
17	Для некоторой реакции $\gamma = 3$ . Как изменится скорость этой реакции при понижении температуры на $40^0$ ?	1) уменьшится в 81 раз	+
		2) уменьшится в 120 раз	
		3) уменьшится в 12 раз	
		4) увеличится в 12 раз	
18	Как называется вещество, которое участвует в протекании реакции ускоряет ее, но само при этом не расходуется?	1) промотор	
		2) ингибитор	
		3) реагент	
		4) катализатор	+
19	Какую функцию выполняет твердый $MnO_2$ , при внесении которого в жидкий пероксид водорода $H_2O_2$ происходит его мгновенное разложение?	1) гомогенный катализатор	
		2) гетерогенный катализатор	+

		3) ингибитор	
		4) промотор	
20	Как называются каталитически неактивные вещества, присутствие которых в реакционной среде усиливает действие катализатора?	1) каталитическая добавка	
		2) ингибитор	
		3) промотор	+
		4) каталитический яд	
21	В чем заключаются особенности гетерогенных реакций: а) в зависимости скорости реакции от площади реакционной поверхности и от интенсивности подвода реагентов и отвода продуктов из реакционной зоны; б) в диффузионном контроле, при котором лимитирующей (т.е. наиболее медленной) стадией является скорость диффузии; в) в кинетическом контроле, при котором лимитирующей стадией является процесс химического взаимодействия; г) в смешанном контроле, при котором скорость диффузии соизмерима со скоростью химического взаимодействия между реагентами?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
22	Почему химическое равновесие является динамическим: а) потому что на состояние химического равновесия могут влиять внешние факторы; б) потому что неизменность концентраций всех имеющихся в системе веществ обусловлена не отсутствием химического взаимодействия между ними, а равенством скоростей прямой и обратной реакций, в результате чего количество вещества, расходуемое на протекание прямой реакции, компенсируется количеством этого же вещества, образующегося при обратной реакции; в) потому что изменение внешних факторов приводит к смещению химического равновесия; г) потому что химическое равновесие динамично реагирует на изменение температуры, давления и концентрации?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
23	Чем объясняется, что при неизменных внешних условиях ( $p, T = \text{const}$ ) константа химического равновесия, значение которой рассчитывается на основании равновесных концентраций, не зависит от самих концентраций: а) в состоянии равновесия концентрации веществ остаются постоянными, поэтому отношение произведения концентрации продуктов реакции к произведению концентрации исходных веществ тоже является постоянной величиной при неизменных внешних условиях; б) константа равновесия связана с энергией Гиббса уравнение изотермы Вант-Гоффа; в) константа химического равновесия рассчитывается по закону действующих масс; г) константа химического равновесия зависит от температуры и давления?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	

24	<p>Укажите выражение константы равновесия <b>K</b> для системы <math>\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{г})</math>:</p> <p>а) <math>\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^3}</math> ; б) <math>\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]^3}</math> ;</p> <p>в) <math>\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CO}]}</math> ; г) <math>\frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3}</math></p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
25	<p>Какой вид имеет выражение константы равновесия <b>K</b> для гетерогенной системы <math>3\text{C}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{CO}_2</math>:</p> <p>а) <math>\frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{CO}_2]^2}{[\text{C}]^3 \cdot [\text{H}_2]^2}</math> ; б) <math>\frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{CO}]^2}{[\text{H}_2]^2}</math> ;</p> <p>в) <math>\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2}</math> ; г) <math>\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{C}]^3 \cdot [\text{H}_2]^2}</math> ?</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
26	<p>Как и почему следует изменить общее давление в равновесной системе <math>4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})</math> для увеличения выхода <math>\text{NO}</math>:</p> <p>а) давление необходимо повысить, т.к. при этом увеличиваются концентрации всех веществ в системе; б) давление необходимо повысить, т.к. в соответствии со следствием из принципа Ле Шателье равновесие при повышении давления смещается в сторону образования большего количества молекул газа; в) изменение давления не будет смещать равновесие системы, в котором количества газообразных исходных веществ и продуктов реакции одинаковы; г) давление необходимо понизить, т.к. при этом уменьшается энтропия системы?</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
27	<p>В каком направлении смещается равновесие в системе при добавлении катализатора:</p> <p>а) в сторону прямой реакции; б) в сторону обратной реакции; в) равновесие не смещается; г) сначала в сторону прямой реакции, а затем – в обратную сторону?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
28	<p>Константа равновесия в системе <math>\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2</math> при некоторых условиях равна 2. Концентрация какого вещества больше?</p>	1) $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$	
		2) $\text{CO}, \text{CO}_2$	
		3) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2$	
		4) $\text{CO}_2, \text{H}_2$	+



	<p>Энергия системы, 150 кДж</p> <p>100 A+B</p> <p>50 (25) AB</p> <p>Координата реакции</p>	<p>2) <math>\Delta H = +75</math> кДж</p> <p>3) <math>\Delta H = -75</math> кДж</p> <p>4) <math>\Delta H = +50</math> кДж</p>	
33	<p>Какой линией отмечен на диаграмме ход реакции между веществами А и В в присутствии катализатора?</p> <p>Энергия системы, кДж</p> <p>а б в г</p> <p>Координата реакции</p>	<p>1) а</p> <p>2) б</p> <p>3) в</p> <p>4) г</p>	<p>+</p>
34	<p>Какое заключение можно сделать о реакции <math>A + B \rightarrow AB</math> по диаграмме, изображенной на рисунке:</p> <p>а) реакция эндотермическая; б) реакция экзотермическая; в) реакция идет в присутствии катализатора; г) диаграмма описывает состояние равновесия?</p> <p>Энергия Системы, КДж</p> <p>Ход реакции</p>	<p>1) а</p> <p>2) б</p> <p>3) в</p> <p>4) г</p>	<p>+</p>
35	<p>Реакция протекает в одну стадию по схеме <math>2A + B \rightarrow D</math>. Каким уравнением выражается скорость этой реакции?</p>	<p>1) <math>\vartheta = k[A]</math></p> <p>2) <math>\vartheta = k[A]^2</math></p> <p>3) <math>\vartheta = k[A] \cdot [B]</math></p> <p>4) <math>\vartheta = k[A]^2 \cdot [B]</math></p>	<p>+</p>
36	<p>Механизм реакции <math>A + 2B \rightarrow 2C</math> условно можно</p>	<p>1) <math>k[B] \cdot [k]</math></p>	

	представить как последовательность таких стадий: а) $A + B \rightarrow K + D$ ;      в) $B + D \rightarrow E$ ; б) $B + K \rightarrow M$ ;      г) $M + 2E \rightarrow C$ , причем самой медленной является стадия (а), а самой быстрой – (е). Каким кинетическим уравнением может быть выражена скорость этой реакции?	2) $k[A] \cdot [B]^2$	
		3) $k[M] \cdot [E]^2$	
		4) $k[A] \cdot [B]$	+
37	Исходя из рисунка определите энергию активации (кДж/моль) реакции $A + B \rightarrow AB$ . Энергия системы, кДж  0      Координата реакции	1) +16	+
		2) +12	
		3) +8	
		4) +4	
38	Катализатор ускоряет реакцию благодаря: а) повышению энергии активации; б) понижению энергии активации; в) возрастанию теплового эффекта; г) уменьшению теплового эффекта	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
39	В какой реакции повышение давления в системе приводит к увеличению выхода продуктов: а) $2H_2O(g) \leftrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$ ; б) $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$ ; в) $CaCO_3(t) \leftrightarrow CaO(t) + CO_2(g)$ ; г) $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ ?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
40	Какие изменения необходимо произвести в системе $2CO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2CO_2(g) + Q$ для повышения выхода $CO_2$ : а) повысить давление;      б) понизить давление; в) повысить температуру;      г) понизить температуру? д) добавить катализатор;      е) удалить $CO_2$ ; ж) добавить $CO_2$ ;      з) увеличить объем?	1) б,в,ж	
		2) г,в,з	
		3) а,г,е	+
		4) б,д,з	