

Тема 4 ХІМІЧНА КІНЕТИКА. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

- 1 Загальні поняття хімічної кінетики
- 2 Швидкість хімічної реакції
 - 2.1 Залежність швидкості від концентрації реагентів
 - 2.2 Енергія активації
 - 2.3 Вплив температури на швидкість реакції
- 3 Каталіз
- 4 Кінетика гетерогенних реакцій
- 5 Оборотно та необоротні реакції
- 6 Умова хімічної рівноваги
- 7 Константа хімічної рівноваги
- 8 Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу
- 9 Висновки
- 10 Питання для самоперевірки

4.1 ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Хімічна термодинаміка дозволяє передбачити принципову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції, а також розрахувати рівноважні концентрації реагуючих речовин. Однак цього недостатньо для визначення швидкості і механізму реакції та керування процесом. Тривалість реакції найчастіше не пов'язана із значенням її енергії Гіббса. Наприклад, термодинамічна імовірність реакції



значно вища за імовірність реакції нейтралізації



Але перша реакція за звичайних умов без каталізатора майже не перебігає, а друга реакція відбувається практично миттєво. Такі якісні та кількісні змінення процесів, що протікають протягом деякого часу, пояснює хімічна кінетика.

Хімічна кінетика – це розділ хімії, який вивчає швидкість і механізми перебігу хімічних реакцій та їх залежність від окремих чинників.

Хімічна кінетика вирішує дві конкретні задачі, першою з яких є **визначення механізму реакції**.

Механізм реакції – це сукупність і послідовність елементарних стадій, через які проходить хімічна реакція від вихідних речовин до кінцевих продуктів.

Звичайне рівняння реакції містить інформацію тільки про склад і кількість речовин, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, але не відображає реальних процесів, які відбуваються у дійсності, тобто не описує елементарних стадій.

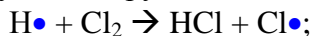
Елементарні стадії – це проміжні одиничні процеси протягом хімічної реакції, які не можуть бути розділені на простіші акти хімічної взаємодії і які включають зіткнення реагуючих частинок, розрив зв'язків у вихідних сполуках, утворення проміжних продуктів і взаємодію між ними, виникнення нових зв'язків і одержання продуктів реакції.

Встановлення механізму пов'язано з класифікацією реакцій за **молекулярністю**.

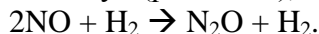
Молекулярність реакції – це характеристика, яка визначається кількістю молекул, що беруть участь в елементарній стадії при взаємодії чи перетворенні частинок.

За молекулярністю розрізняють такі реакції:

- *мономолекулярні* (рис. 4.1 а), в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація тощо), наприклад: $I_2 \rightarrow 2I$;
- *бімолекулярні* (рис. 4.1 б) – такі реакції, елементарний акт в яких здійснюється при змінненні двох частинок (молекул, іонів, радикалів, атомів). Наприклад, взаємодія між атомом гідрогену, який має неспарений електрон (на схемі позначений точкою) з молекулою хлору:



- *тримолекулярні* – в таких реакціях елементарний акт взаємодії відбувається при одночасному зіткненні трьох молекул (рис. 4.1 в), наприклад:



Доведено, що одночасне зіткнення більше трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм, який включає декілька елементарних актів.

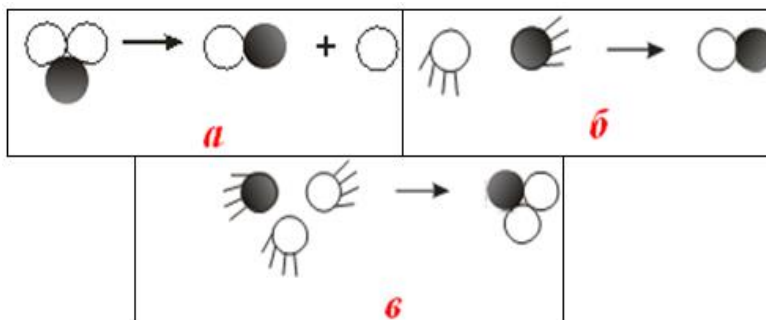


Рисунок 4.1 – Моделі реакцій: а) мономолекулярні реакції; б) бімолекулярні реакції; в) тримолекулярні реакції

Другою задачею хімічної кінетики вважається *кількісний опис хімічної реакції* за допомогою кінетичного рівняння.

Кінетичне рівняння – це математичний вираз, який описує залежність швидкості реакції від концентрації вихідних речовин і дає можливість визначати змінення кількостей реагентів і продуктів реакції протягом її перебігу.

4.2 ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

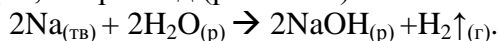
Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладу частинок протягом певного часу. Але взаємодія між частинками може відбуватися тільки при їх безпосередньому контакті, який певним чином визначається особливостями реакційного середовища, або *реакційного простору*.

За ознакою фазового складу реакційного простору в хімічній кінетиці розрізняють:

- **гомогенні реакції**, які перебігають в одній фазі одночасно по всьому реакційному простору, причому, між речовинами в реакційній системі відсутня межа поділу (рис. 4.2 а), наприклад:



- **гетерогенні реакції**, в яких речовини в реакційній системі відокремлюються одна від одної поверхнею поділу фаз, наприклад (рис. 4.2 б):



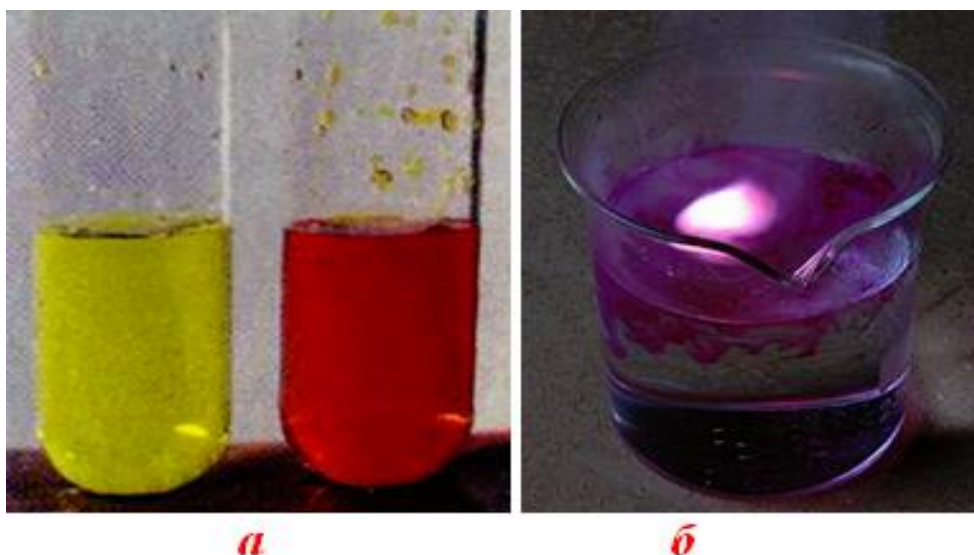


Рисунок 4.2 – Ілюстрація до класифікації хімічних реакцій за фазовим складом:
 а) гомогенна реакція по перетворенню $K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7$ (у пробірці ліворуч – вихідний розчин K_2CrO_4 жовтого кольору, праворуч – продукт реакції $K_2Cr_2O_7$ оранжевого кольору);
 б) гетерогенна реакція між натрієм і водою (додавання індикатора фенолфталеїну зумовлює появу малинового забарвлення, що вказує на утворення лугу NaOH)

Швидкість реакції \mathfrak{V} – це фізична величина, яка визначається кількістю речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного простору, тобто в одиниці об'єму для гомогенних реакцій чи на одиниці площі реакційної поверхні – для гетерогенних.

Однак відношення кількості речовини ν до одиниці об'єму V – це молярна концентрація C , яка визначається з рівняння $C = \nu / V$. Тому швидкість гомогенної реакції дорівнює змінненню концентрації вихідної сполуки чи продукту реакції протягом часу. Завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за змінненням концентрації звичайно здійснюється тільки для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань.

Розрізняють середню та істинну (або миттєву) швидкості реакції.

Середня швидкість реакції $\mathfrak{V}_{\text{сер}}$ визначається різницею концентрацій ΔC речовини протягом певного часу Δt :

$$\mathfrak{V}_{\text{сер}} = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (4.1)$$

де C_2 і C_1 – концентрації речовини у кінцевий τ_2 і початковий τ_1 моменти часу.

Знак « \pm » у рівнянні (4.1) має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди має додатне значення, то при використанні величини ΔC для вихідної речовини, концентрація якої протягом часу зменшується ($C_{2,\text{вих.}} < C_{1,\text{вих.}}$, $C_{2,\text{вих.}} - C_{1,\text{вих.}} = \Delta C_{\text{вих.}} < 0$), беруть знак мінус (рис. 4.3 а). Якщо швидкість визначають за змінюванням концентрації одного з продуктів реакції, кількість якого поступово зростає ($C_{2,\text{прод.}} > C_{1,\text{прод.}}$, $C_{2,\text{прод.}} - C_{1,\text{прод.}} = \Delta C_{\text{прод.}} > 0$), то відношення $\Delta C / \Delta t$ треба брати із знаком плюс (рис. 4.3 б).

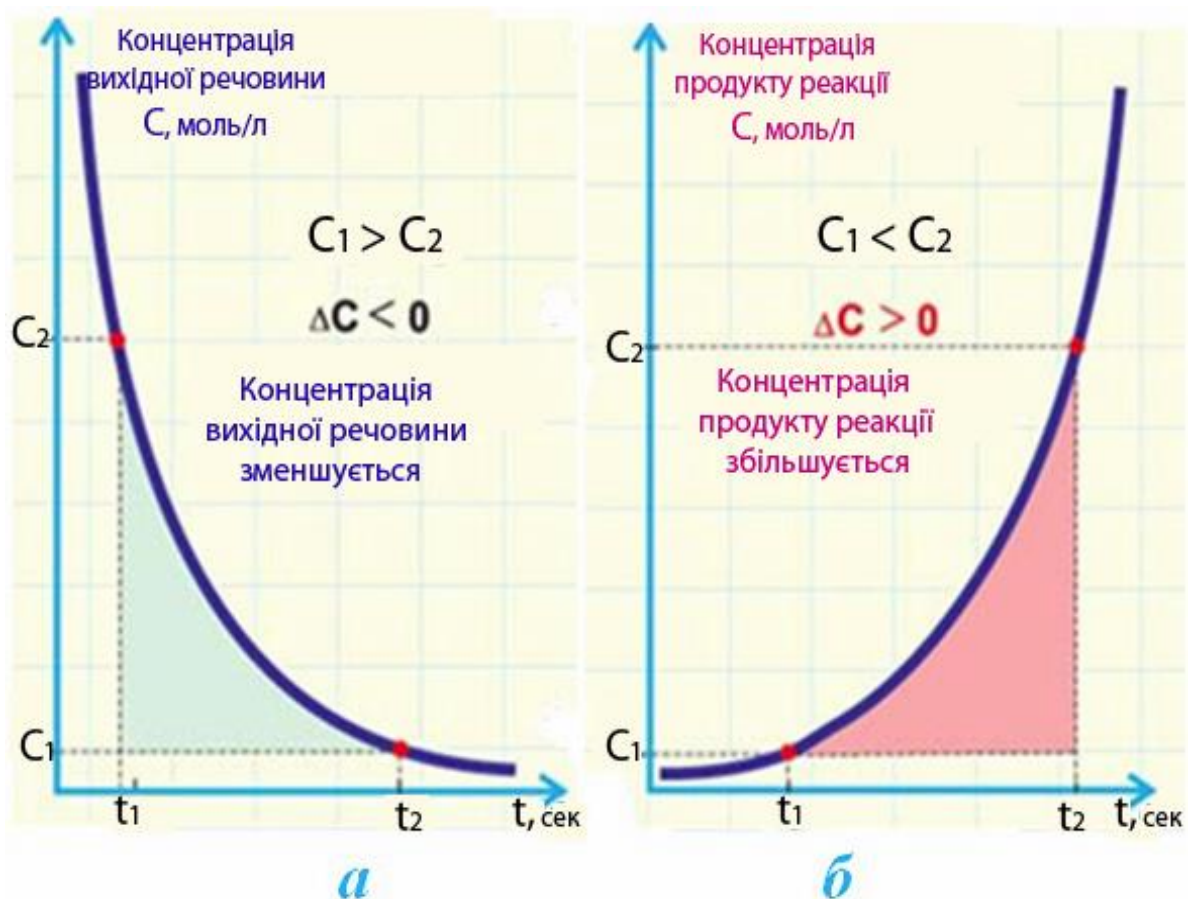


Рисунок 4.3 – Змінення концентрації протягом реакції:
а) вихідного реагенту; б) продукту реакції

У ході реакції змінюються концентрації реагуючих речовин і відповідно змінюється швидкість реакції. Чим коротший проміжок часу Δt , тим менше змінення концентрацій ΔC і тим ближче відношення $\Delta C/\Delta t$ до **істинна** (або миттєвої) **швидкість реакції**.

Однак концентрації речовин у хімічному процесі змінюються безперервно (рис. 4.4), тому правильніше говорити не про середню, а про **істинна швидкість реакції**, яка є похідною від концентрації за часом:

$$v_{\text{ист}} = \frac{dC}{dt} \quad (4.2)$$

Як істинну, так і середню швидкості реакції можна визначити графічно – через тангенс кута нахилу дотичної ($v_{\text{ист}}$) до кривої залежності концентрацій від часу чи через тангенс кута нахилу січної ($v_{\text{сеп}}$) (рис. 4.4):

$$v_{\text{ист}} = \text{tg } \alpha,$$

$$v_{\text{сеп}} = \text{tg } \beta.$$

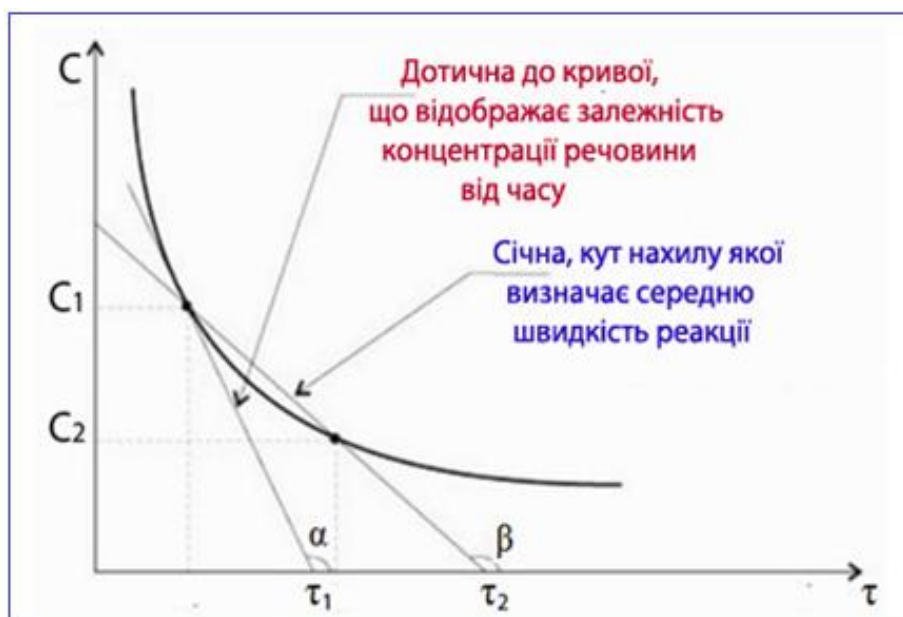
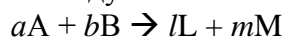


Рисунок 4.4 – Графічне визначення середньої швидкості ($v_{\text{сер}} = \pm \Delta C / \Delta \tau$ чи $v_{\text{сер}} = \text{tg} \beta$) та істинної швидкості реакції ($v_{\text{іст}} = \text{tg} \alpha$)

Із визначення швидкості реакції і аналізу рівняння (7.2) випливає, що швидкість реакції у системі СІ вимірюється у $[\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$, однак використовуються й інші одиниці вимірювання $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{хв}^{-1}]$.

Протягом реакції змінюються концентрації всіх реагентів і продуктів реакції. Для реакцій з різними стехіометричними коефіцієнтами швидкості змінення концентрацій реагентів теж будуть різними. Це необхідно ураховувати при обчислюванні швидкості реакції. Так, для реакції загального вигляду



швидкість реакції визначається одним із співвідношень:

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

На швидкість реакції впливають різні чинники (рис. 4.5), у першу чергу – природа реагуючих речовин (деякі реакції відбуваються миттєво, інші можуть перебігати роками, наприклад, вибух і корозія); концентрація реагентів, площа поверхні дотику фаз (для гетерогенних процесів), температура, каталізатор, зовнішні чинники (наприклад, опромінювання).



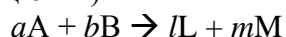
Рисунок 4.5 – Вплив різних чинників на швидкість реакції

4.2.1 ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГЕНТІВ

Будь-яка реакція може здійснюватися тільки за умов зіткнення молекул реагуючих речовин, тому швидкість реакції насамперед залежить від числа зіткнень, яке пропорційне концентрації реагентів. Ця закономірність була встановлена Гульдбергом і Вааге (1867 р.) і одержала назву **закон діючих мас**, або **закон Гульдберга-Вааге**:

швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.

Для реакції між умовними речовинами А і В з утворенням продуктів L і M, (буквами *a*, *b*, *l* і *m* позначені коефіцієнти)



математичний вираз закону діючих мас має вигляд:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (4.3)$$

де C_A і C_B – позначення концентрацій вихідних реагентів А і В, k – константа швидкості, яка не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їх природи і температури.

Із рівняння (4.3) випливає **фізичний зміст константи швидкості**: при концентраціях вихідних реагентів $C_A = C_B = 1$ моль/л (або за умови $C_A \cdot C_B = 1$) константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції. *При постійній температурі константа швидкості реакції між певними сполуками має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.*

Як довів досвід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки за рівнянням (4.3) дають значну похибку. Це пов'язано з тим, що для більшості взаємодій сумарне рівняння реакції не відображає дійсного механізму процесу з безліччю проміжних стадій, а є загальним виразом для вихідних речовин і продуктів. Тому показники ступенів у рівнянні (4.3) не

завжди повинні співпадати з стехіометричними коефіцієнтами. Насправді показники ступенів мають формальний характер і визначаються експериментально.

При цьому **кінетичне рівняння** відповідно до закону діючих мас набуває точнішого математичного вигляду:

$$\mathcal{V} = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}, \quad (7.4)$$

де n_A і n_B – *порядки реакції* за відповідними реагентами, вони визначаються на практиці для кожної окремої реакції, а їх сума $n_A + n_B = n$ – це **загальний порядок реакції**, який і характеризує механізм процесу.

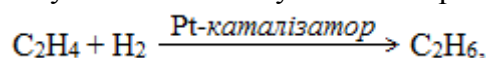
Порядок реакції за реагентом – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, до якого необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

Поняття *порядок реакції* було введено в **сучасне формулювання закону діючих мас**:

швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють порядкам реакцій за відповідними реагентами.

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові. Залежно від порядку реакції розглядають такі типи реакцій:

1. *Реакції нульового порядку* (рис. 4.6 а), що проходять з постійною швидкістю протягом часу ($\mathcal{V} = \text{const}$), яка не залежить від концентрацій реагуючих речовин. Нульовий порядок характерний для гетерогенних реакцій, для яких швидкість дифузії реагентів до поверхні поділу фаз менша, ніж швидкість їх безпосереднього хімічного перетворення. Наприклад, гідрування етилену на платиновому катализаторі



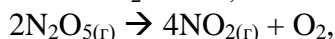
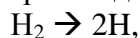
для якого $n_A + n_B = 0$. При цьому швидкість реакції не залежить від концентрації C_2H_4 і H_2 , а визначається лише зовнішніми умовами і поверхнею катализатора. Тому кінетичне рівняння для цієї реакції має вигляд:

$$\mathcal{V} = k C_{C_2H_4}^0 \cdot C_{H_2}^0.$$

2. *Реакції першого порядку* залежить від концентрації *тільки одного реагенту*, тому описується кінетичним рівнянням

$$\mathcal{V} = k \cdot C. \quad (4.5)$$

До таких реакцій належить дисоціація і розклад молекул, наприклад:



Якщо прирівняти вирази (4.2) і (4.5) і розділити перемінні, одержимо

$$kC = -\frac{dC}{dt}, \quad \frac{dC}{C} = -k dt.$$

Розв'язок цього рівняння при початкових умовах $C_{t=0} = C_0$ дає вираз:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}. \quad (4.6)$$

Підставивши (7.4) у (7.6), знайдемо

$$\mathcal{V} = k \cdot C_0 \cdot e^{-kt}. \quad (4.7)$$

Як видно, концентрація реагентів і швидкість реакції першого порядку зменшується за експоненціальним законом. Рівняння (4.7) можна записати у вигляді

$$\ln(C_0/C) = kt, \quad (4.8)$$

звідки константа швидкості реакцій першого порядку дорівнює:

$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau} \quad (4.9)$$

Вираз $\ln(C_0/C)$ безрозмірний, тому константа швидкості реакції першого порядку вимірюється в $[c^{-1}]$. За графіком залежності зміни концентрації реагенту з часом (рис. 4.6 б) легко визначити константу швидкості реакції, обчисливши $\text{tg}\alpha$:

$$k = \text{tg}\alpha = \Delta \ln C / \Delta \tau. \quad (4.10)$$

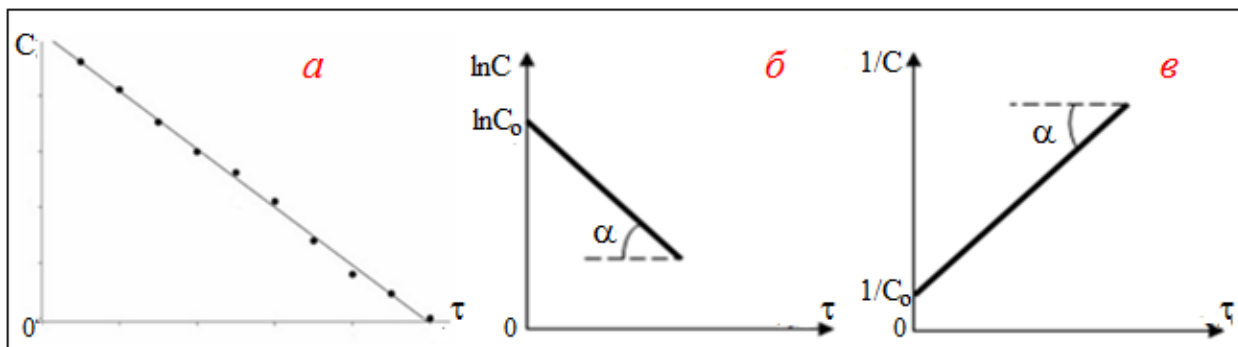


Рисунок 4.6 – Графік залежності концентрації реагенту від часу для реакції:
а) нульового порядку; б) першого порядку; в) другого порядку

3. Реакції другого порядку. Швидкість реакції другого порядку для умовних реагентів А і В підкоряється кінетичному рівнянню

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

яке при однакових концентраціях вихідних реагентів ($C_A = C_B = C$) набуває простішого вигляду:

$$\vartheta = k \cdot C^2. \quad (4.11)$$

Із зіставлення рівнянь (4.11) і (4.2: $\vartheta = dC/d\tau$) одержуємо:

$$\frac{dC}{C^2} = -k d\tau. \quad (4.12)$$

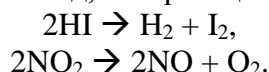
Розв'язок рівняння (4.12) для початкової умови $C_{\tau=0} = C_0$ дає:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad C = \frac{C_0}{1 + k\tau}, \quad (4.13)$$

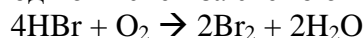
звідки легко знайти константу швидкості реакції другого порядку:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (4.14)$$

Із аналізу одиниць вимірювання для виразу (4.14) встановлюється розмірність константи швидкості реакції другого порядку: $[\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}]$. Константу швидкості можна визначити і графічно за експериментальною кривою (рис. 4.6 в) Другий порядок мають, наприклад, такі реакції:



Окислення бромоводню киснем за схемою

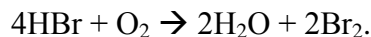


теж є реакцією другого порядку, незважаючи на те, що відповідно до рівняння реакції з однією молекулою кисню взаємодіють чотири молекули бромоводню. Розбіжність між коефіцієнтами в рівнянні реакції і математичним виразом для її швидкості

$$\vartheta = kC_{O_2} C_{HBr}$$

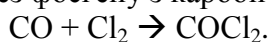
пов'язана з тим, що у дійсності механізм реакції складається з трьох стадій:

- 1) $HBr + O_2 \rightarrow HO_2Br$ (лімітуюча, найповільніша стадія),
- 2) $HO_2Br + HBr \rightarrow 2HOBr$,
- 3) $2HOBr + 2HBr \rightarrow 2H_2O + 2Br_2$,



Перша стадія у розглянутому механізмі – найповільніша, а друга і третя – дуже швидкі, тому вони практично не впливають на тривалість реакції. Швидкість реакції у цілому визначається найповільнішою стадією, яка називається **лімітуюча стадія**. Саме тому взаємодія між HBr і O_2 , швидкість якої однаково залежить від концентрацій обох реагентів, належить до реакцій другого порядку.

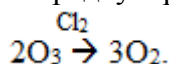
4. Реакції дробового порядку зустрічаються надзвичайно рідко. До них належить, наприклад, газофазний синтез фосгену з карбон (II) оксиду і хлору:



Вираз для швидкості цієї реакції визначений експериментально і має вигляд:

$$\vartheta = k [CO][Cl_2]^{3/2}.$$

Інший приклад реакції дробового порядку – розклад озону в присутності хлору:



Швидкість цієї реакції описується кінетичним рівнянням

$$\vartheta = k [O_3]^{3/2}.$$

4.2.2 ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ

Загальною умовою елементарного акту хімічної взаємодії є зіткнення частинок. Однак не кожне зіткнення реакційнодатних молекул завершується хімічною взаємодією між ними. Для того, щоб реакція дійсно відбулася, необхідна **геометрична відповідність між активними центрами частинок**, яка називається **стеричний фактор** (рис. 4.7). Тобто на початковий момент перебігу реакції впливає взаємна просторова орієнтація частинок, що зіткаються. Найбільшого значення стеричний фактор набуває при взаємодії великих за розміром і громіздких молекул, які особливо часто зустрічаються серед органічних сполук.

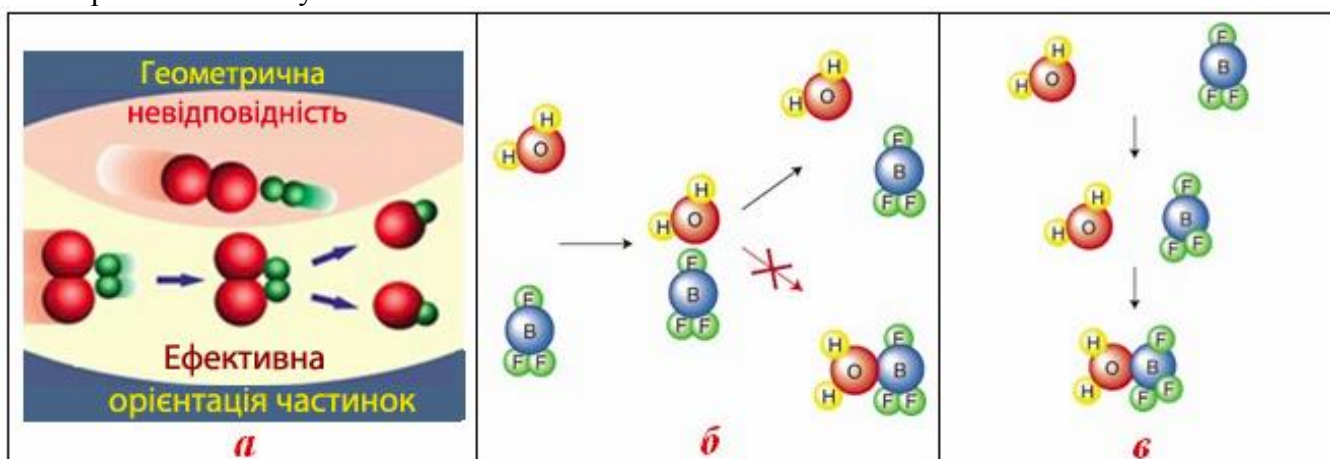


Рисунок 4.7 – Вплив стеричного фактору на хімічну взаємодію між молекулами:

- а) загальна схема дії стеричного фактору;
- б) реакція між молекулами H_2O і BF_3 не відбувається, оскільки активні центри молекул не співпадають; в) взаємодія між H_2O і BF_3 за умови відповідності активних центрів молекул, внаслідок чого утворюється продукт реакції $BF_3 \cdot H_2O$

Під час хімічної реакції руйнуються одні молекули та утворюються інші, відбувається змінення хімічних зв'язків і перерозподіл електронної густини. Внаслідок перерозподілу енергії у системі частина молекул – так звані **активні молекули** – завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією реакційної системи.

Активні молекули – це такі, які внаслідок неупорядкованих зіткнень і перерозподілу енергії в системі набувають певного надлишку енергії та стають здатними до хімічної взаємодії.

Як доводить молекулярно-кінетична теорія газів і рідин, кількість зіткнень настільки велика, що усі реакції повинні відбуватися миттєво. Але цього не спостерігається і лише окремі зіткнення завершуються хімічною взаємодією, оскільки не всі частинки мають достатню енергію для подолання енергетичного бар'єру (рис. 4.8).

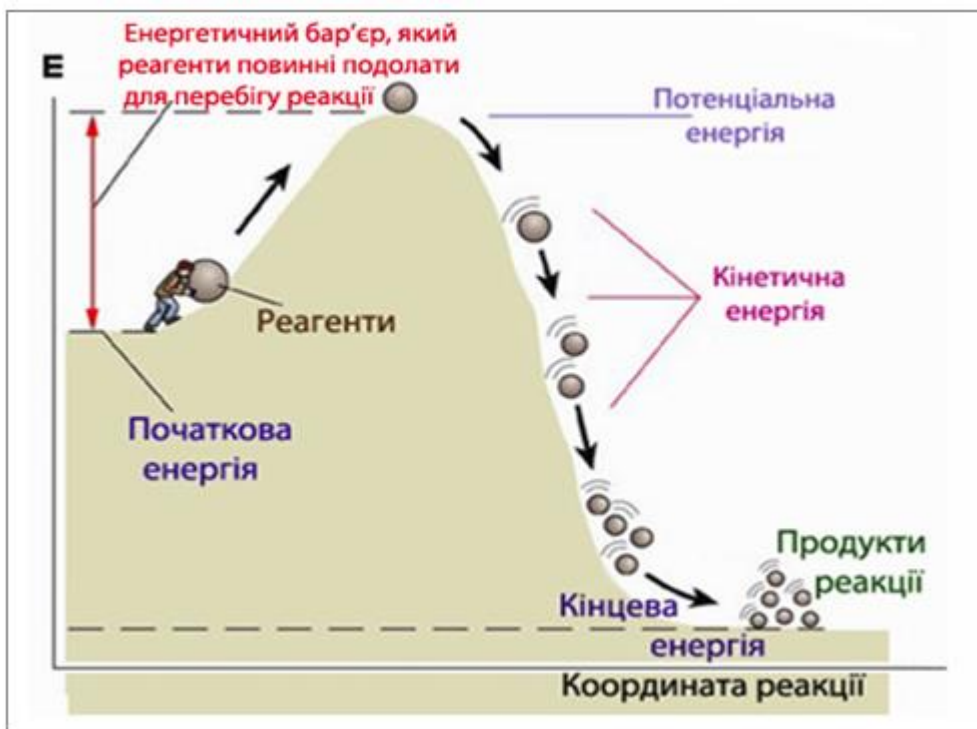


Рисунок 4.8 – Спрощена схема перебігу реакції через подолання енергетичного бар'єру

Виникнення енергетичного бар'єру зумовлюється необхідністю енергетичних витрат для розриву зв'язків у молекулах реагентів і відштовхуванням між їх електронними оболонками. Отже, не кожне зіткнення є *ефективним* (рис. 4.9).

Ефективні зіткнення – це такі, при яких енергія молекул є не тільки достатньою для розриву старих зв'язків у молекулах вихідних реагентів, але і перевищує енергію відштовхування (тобто енергетичний бар'єр) між електронними оболонками реагуючих частинок.

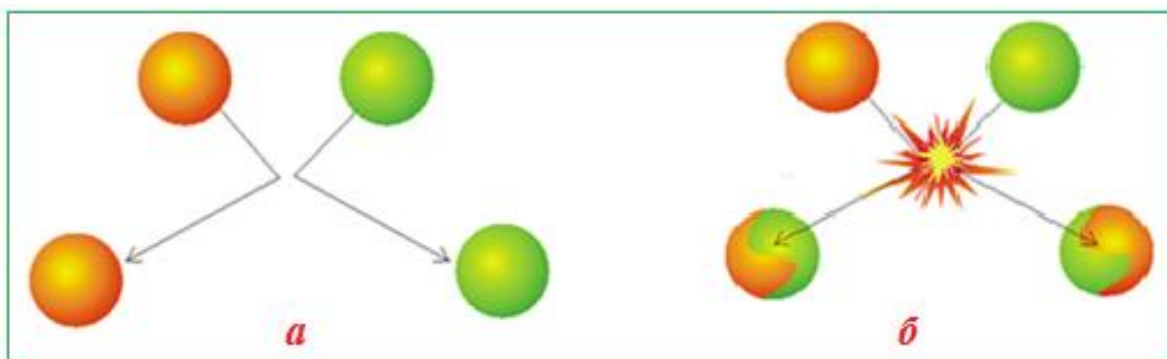


Рисунок 4.9 – Види зіткнень між частинками в реакційному просторі: а) неефективне зіткнення, при якому хімічна взаємодія не відбувається; б) ефективне зіткнення і утворення нових частинок

Під час ефективних зіткнень реакційна система проходить через проміжний стан, який називають *активованим комплексом*.

Активований комплекс – це перехідний стан системи у хімічній реакції, коли старі зв'язки в молекулах вихідних реагентів ще не розірвані, але вже послаблені, а нові намітилися, але ще не утворилися.

Наприклад, хід реакції, що описується рівнянням загального вигляду



можна виразити умовною схемою (рис. 4.10), в якій рисочками позначені існуючі хімічні зв'язки, точками – ті, що розриваються чи починають утворюватися, а буквами ABCD* – активований комплекс, у запису якого перелічують всі його складові частини і відмічають зірочкою.



Рисунок 4.10 – Схема перебігу реакції $AB+CD \rightarrow AC+BD$ через активований комплекс $ABCD^*$

Час існування активованого комплексу дуже невеликий (приблизно 10^{-13} с). При його руйнуванні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

*Енергія переходу речовини в стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул реакційної системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається **енергія активації**.*

Під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом $E_{\text{вих}}$ до продуктів реакції з енергетичним станом $E_{\text{прод}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції $E_{\text{акт}}$. При цьому різниця енергій у вихідному і кінцевому станах дорівнює тепловому ефекту реакції:

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

Графічно хід реакції зображується за допомогою *енергетичної діаграми* (рис. 4.11), в якій вісь ординат відображує енергію реакційної системи, а вісь абсцис – координату реакції, якою може бути будь-який контрольований параметр, що змінюється протягом

реакції, наприклад: концентрація вихідної речовини чи продукту реакції, густина, об'єм газу, маса осаду тощо.

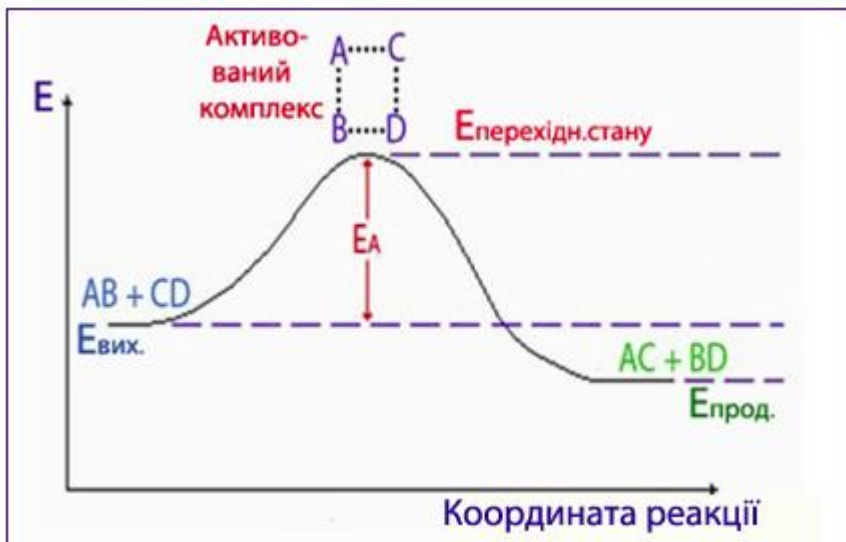


Рисунок 4.11 – Енергетична діаграма умовної реакції $AB + CD \rightarrow AC + BD$, де E_A – енергія активація, $E_{\text{вих.}}$ і $E_{\text{прод.}}$ – середня енергія вихідних реагентів і продуктів реакції відповідно

Для прикладу розглянемо газофазну реакцію між двома оксидами нітрогену: N_2O і NO (рис. 4.12), що проходить через активований комплекс $[N_2 \cdots O \cdots NO^*]$ згідно з рівнянням $N_2O_{(г)} + NO_{(г)} \leftrightarrow N_2 \cdots O \cdots NO^* \leftrightarrow N_{2(г)} + NO_{2(г)}$.

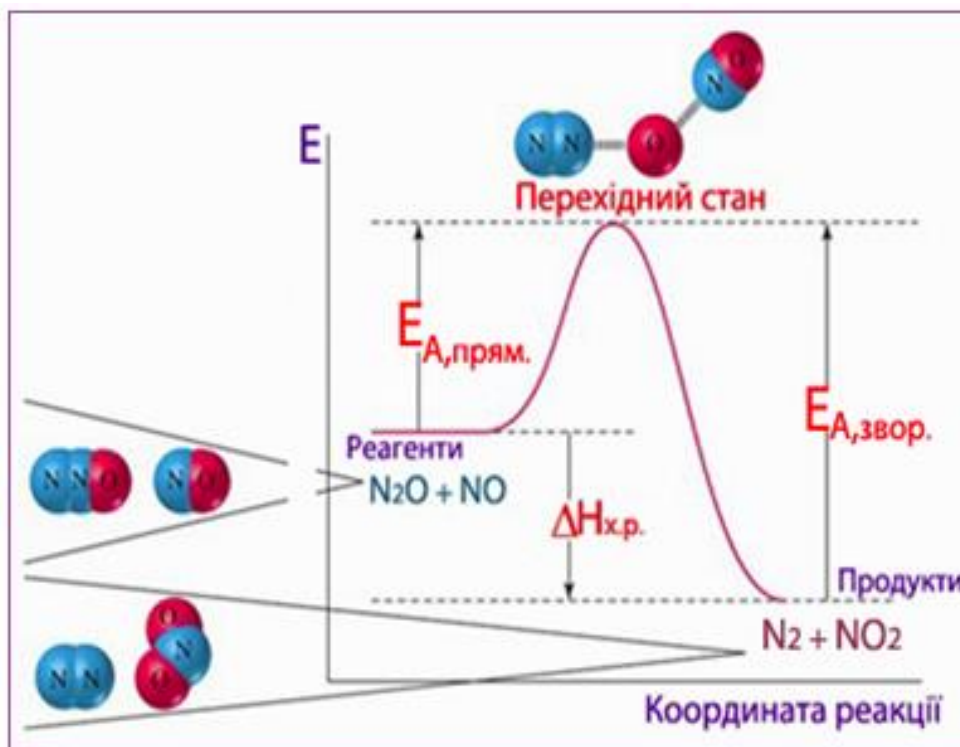


Рисунок 4.12 – Енергетична діаграма реакції між N_2O і NO

Із співставлення експериментально визначених величин енергії активації для прямої і зворотної реакції ($E_{A,\text{прям.}} = 209$ кДж, $E_{A,\text{звор.}} = 348$ кДж) зрозуміло, що пряма реакція потребує меншої енергії активації, а зворотна – більшої. Крім того, з енергетичної діаграми видно, що пряма реакція є екзотермічною, оскільки енергія вихідних речовин вища, ніж енергія продуктів прямої реакції ($E_{\text{вих.прям.}} > E_{\text{прод.прям.}}$). І навпаки, зворотна

реакція – ендотермічна ($E_{\text{вих.звор}} < E_{\text{прод.звор}}$). До такого висновку можна дійти, обчисливши теплові ефекти прямої та зворотної реакції за різницею енергій активації:

$$\Delta H_{\text{прям}} = E_{A,\text{прям}} - E_{A,\text{звор}} = 209 - 348 = -139 \text{ кДж},$$

$$\Delta H_{\text{звор}} = E_{A,\text{звор}} - E_{A,\text{прям}} = 348 - 209 = +139 \text{ кДж}$$

Оскільки $\Delta H_{\text{прям}} < 0$, і $\Delta H_{\text{звор}} > 0$, то зрозуміло, що пряма реакція є екзотермічною і супроводжується виділенням теплоти, а зворотна – ендотермічна, проходить з поглинанням теплоти.

Слід звернути увагу, що енергія системи у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу величину, ніж у вихідному і кінцевому станах. Причому перебіг екзотермічних реакцій потребує меншої енергії активації, ніж ендотермічних (рис. 4.13).

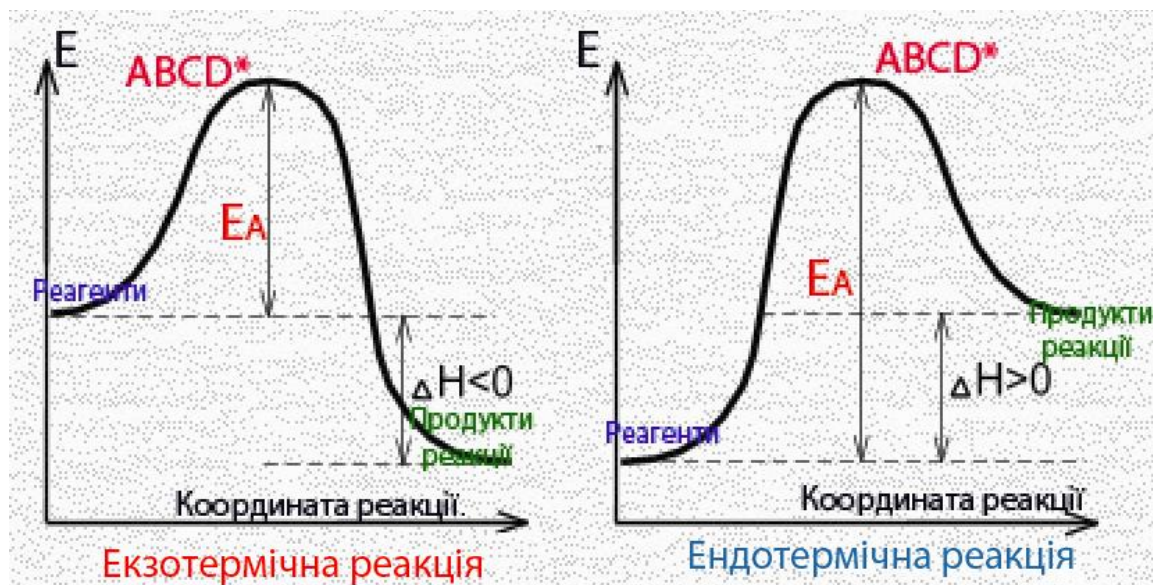


Рисунок 4.13 – Енергетична діаграма екзо- і ендотермічної реакції

Велика енергія активації (тобто високий енергетичний бар'єр) є причиною того, що багато хімічних реакцій за звичайних температур не відбуваються, незважаючи на їх принципову термодинамічну можливість ($\Delta G < 0$). Так, за низьких температур самочинно не горять на повітрі нафта, вугілля, деревина, хоча для реакцій їх окиснення енергія Гіббса ΔG має від'ємне значення.

4.2.3 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ

Підвищення температури зумовлює зростання загальної енергії реакційної системи, а це, в свою чергу, сприяє підвищенню швидкості руху і збільшенню відносного вмісту активних молекул. Вплив температури на швидкість реакції оцінюється за допомогою емпірично встановленої закономірності, яка називається **правилом Вант-Гоффа**: підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (4.15)$$

де $(T_2 - T_1) = \Delta T$ – змінення температури, ϑ_1 і ϑ_2 – початкова і кінцева швидкість реакції, γ – температурний коефіцієнт швидкості, який показує, у скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на десять градусів.

Значення температурного коефіцієнта для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних ($\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$). Для більшості реакцій γ змінюється у межах 2-4.

Якщо перетворити рівняння Вант-Гоффа (4.15), поділивши ліву і праву його частини на ϑ_1 , одержимо рівняння вигляду

$$\vartheta_2/\vartheta_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

за допомогою якого легко обчислювати, у скільки разів швидкість реакції ϑ_2 при температурі T_2 більше (чи менше) швидкості ϑ_1 при температурі T_1 .

Рівняння (4.15) зручно використовувати лише для приблизних розрахунків, тому що воно є справедливим за умови помірних температур і невеликого їх інтервалу. Точніше вплив температури на швидкість реакції відображає **рівняння Арреніуса** (1889 р.):

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (4.16)$$

де k – константа швидкості реакції, k_0 – передекспоненційний множник Арреніуса, пропорційний кількості зіткнень між молекулами, E_A – енергія активації (для більшості хімічних реакцій $E_A = 40\text{-}400$ кДж/моль).

Інтегрування рівняння Арреніуса (4.16) дає вираз для розрахунку енергії активації за відомими даними щодо констант швидкості реакції при двох температурах:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.17)$$

або

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (4.18)$$

Якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль, то рівняння Арреніуса (4.16) дає змогу виразити залежність швидкості реакції від температури:

$$\vartheta = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}. \quad (4.19)$$

Згідно з рівнянням Арреніуса *константа швидкості зменшується при зростанні енергії активації*. Це рівняння дозволяє обчислювати константи швидкості (і саму швидкість) реакцій при різних температурах.

4.3 КАТАЛІЗ

Найбільш потужним засобом інтенсифікації хімічних процесів є застосування каталізаторів.

Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції, кількісно і якісно при цьому не змінюючись.

Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається **каталіз**.

Раніше каталізом називали будь-яке змінення швидкості реакції під впливом сторонніх речовин, які не витрачалися протягом реакції. Залежно від того, прискорюється чи сповільнюється швидкість, виділяли відповідно позитивний і негативний типи, причому негативні каталізatori називали інгібіторами. Такий поділ і дотепер можна зустріти у літературі, але останнім часом до нього звертаються все рідше.

Речовина, яка уповільнює швидкість хімічних процесів, а сама при цьому не змінюється, називається **інгібітор**.

Механізм дії інгібіторів є аналогічним дії каталізаторів – участь у проміжних стадіях процесу, наслідком чого є зниження числа активних молекул реагенту, які забезпечують перебіг реакції. Наприклад, атоми багатьох важких металів (Hg, Cd) в організмі людини реагують з молекулами білків, сповільнюючи життєво важливі біохімічні процеси.

Однак надалі зосередимось тільки на прискорюючому впливі каталізаторів.

Каталізаторам притаманні деякі специфічні особливості (рис. 4.14). Не піддаючись якісним і кількісним зміненням внаслідок реакції, *каталізатори зменшують енергію активації, але не впливають при цьому на термодинамічні показники реакції (ΔH , ΔG , ΔS) і на константу хімічної рівноваги, рівною мірою збільшуючи швидкість як прямої, так і зворотної реакції.*



Рисунок 4.14 – Деякі специфічні особливості каталізаторів

Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак достовірно доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який у присутності каталізаторів перебігає іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активованний комплекс за участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізатору (рис. 4.15 а), тому енергія активації каталітичної реакції $E_{A,K}$ нижча за енергію активації некаталітичної реакції E_A (рис. 4.15 б), тобто молекулам реагентів для взаємодії необхідно подолати значно нижчий енергетичний бар'єр.

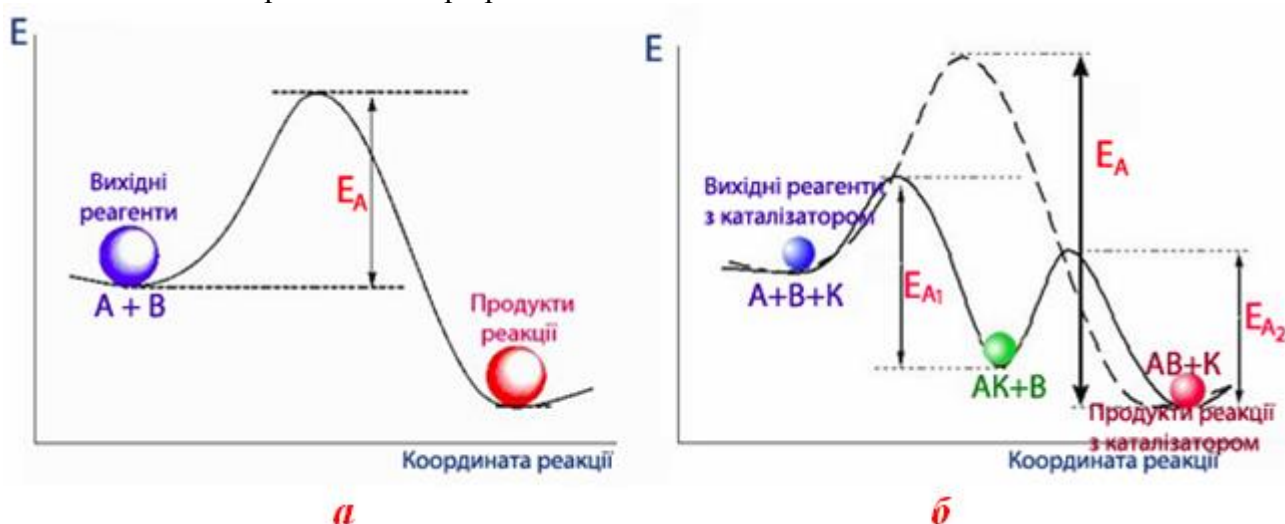


Рисунок 4.15 – Енергетична діаграма реакції: а) без каталізатора; б) за наявності каталізатора

За своїм агрегатним станом каталізатори бувають твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на *гомогенні* і *гетерогенні*.

При *гомогенному каталізі* всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газоподібну або рідку). Механізм гомогенного каталізу пояснюється на основі проміжних сполук, які каталізатор утворює з реагентами. Це сприяє зменшенню енергії активації. Наприклад, реакція між умовними реагентами А і В, яка проходить через активований комплекс АВ* за схемою



за наявності каталізатора перебігає через два (чи більше) проміжних станів:



До класичних прикладів гомогенного каталізу можна віднести реакцію окиснення сульфур (IV) оксиду $SO_{2(r)}$ киснем $O_{2(r)}$ за участю каталізатора $NO_{(r)}$, що використовується у виробництві сульфатної кислоти (рис. 4.16):

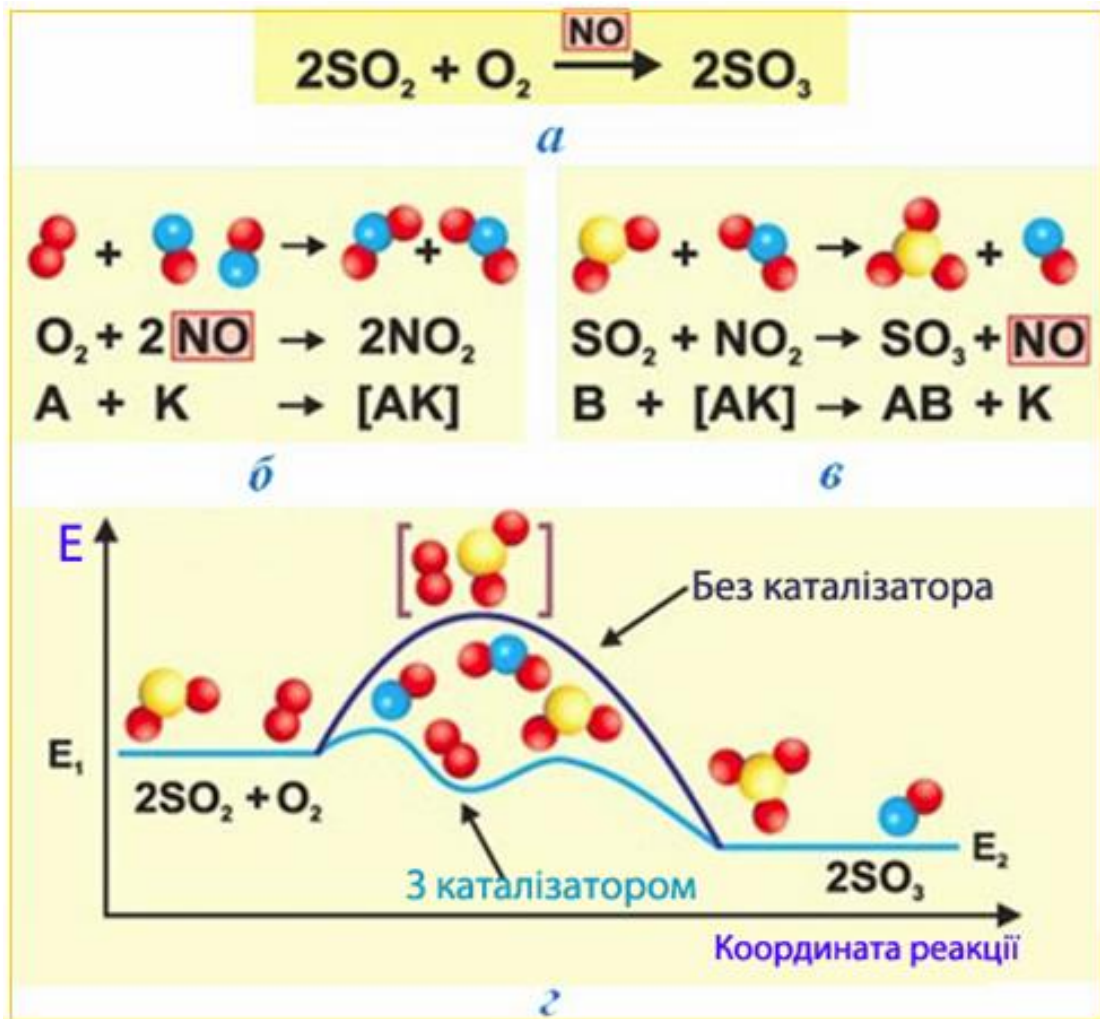
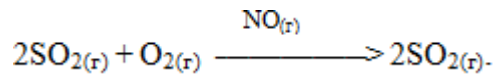
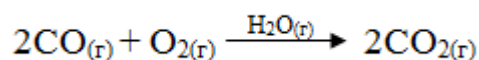
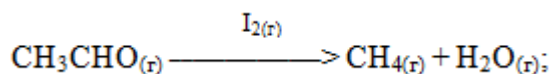
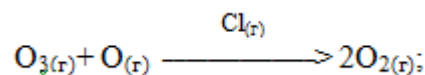


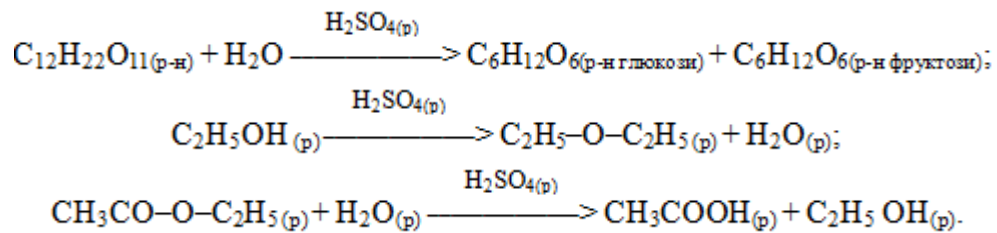
Рисунок 4.16 – Механізм гомогенного каталізу:

- а) загальне рівняння каталітичної реакції між реагентами $\text{SO}_{2(\text{r})}$ і $\text{O}_{2(\text{r})}$ за участю каталізатора $\text{NO}_{(\text{r})}$; б) перша стадія, протягом якої каталізатор взаємодіє з однією з вихідних речовин – киснем, окислюючись до NO_2 ; в) друга стадія, під час якої відбувається регенерація проміжної сполуки NO_2 при її взаємодії з іншою вихідною речовиною (SO_2) і відновлення початкової форми каталізатора ($\text{NO}_{(\text{r})}$); г) енергетична схема реакції $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{SO}_{3(\text{r})}$ без каталізатора і за його наявності

Часто при проведенні гомогенних реакцій використовуються такі газоподібні каталізатори, як атомарний хлор, пари йоду або водяна пара:



Більш поширеними є гомогенні каталітичні реакції у рідкій фазі, в яких роль каталізатора можуть виконувати розчинники (особливо вода), іони гідрогену або гідроксид-іони. Каталіз іонами H^+ і OH^- називають *кисотно-основним*. Прикладами гомогенного рідкофазного каталізу є такі процеси:



До гомогенних каталітичних процесів належать численні природні явища, що прискорюються *ферментами* – біологічними каталізаторами (звичайно це білкові молекули), завдяки яким швидкість реакцій у клітинах зростає в десятки тисяч разів. Наприклад, при обробці поранень гідроген пероксидом відбувається розклад речовини ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) під дією каталази – ферменту, що регулює оптимальну концентрацію пероксидів у тканинах людини і тварин. Для порівняння: каталаза збільшує швидкість реакції розкладу H_2O_2 у 10^{10} разів, у той час як платина – у $1,2 \cdot 10^5$ разів.

При *гетерогенному каталізі* реагенти і каталізатори перебувають у різних фазах і мають межу поділу. Як правило, гетерогенними є тверді каталізатори, на поверхні яких реагують газоподібні речовини. Сумарна швидкість перетворення на гетерогенному каталізаторі залежить від площини його поверхні (рис. 4.17), тому звичайно використовують каталізатори з розвиненою поверхнею або наносять їх тонким шаром на пористий носій (активоване вугілля, силікагель тощо).

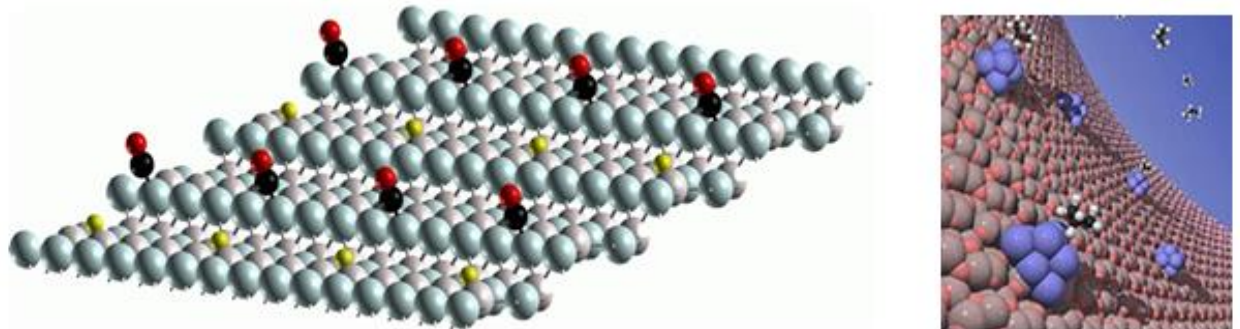


Рисунок 4.17 – Моделі поверхонь гетерогенних каталізаторів

Існує декілька теорій гетерогенного каталізу. Згідно з найбільш вичерпною теорією Баландіна для здійснення каталізу необхідна геометрична відповідність між параметрами кристалічної решітки каталізатора і довжинами хімічних зв'язків у молекулах реагентів та продуктів реакції. У більшості теорій припускається, що реакція перебігає не на всій поверхні каталізатора, а лише на активних центрах – ділянках, де забезпечуються оптимальні умови процесу. Кількість активних центрів визначається складом поверхневого шару, способом приготування каталізатора і обробки його поверхні.

Реакція у присутності гетерогенного каталізатора проходить поетапно: спочатку на активних центрах поверхні послідовно адсорбуються реагенти, після чого між ними відбувається власно хімічна взаємодія і утворюється продукт. Наступним етапом є десорбція продукту з поверхні каталізатору і виведення його з реакційного середовища (рис. 4.18).

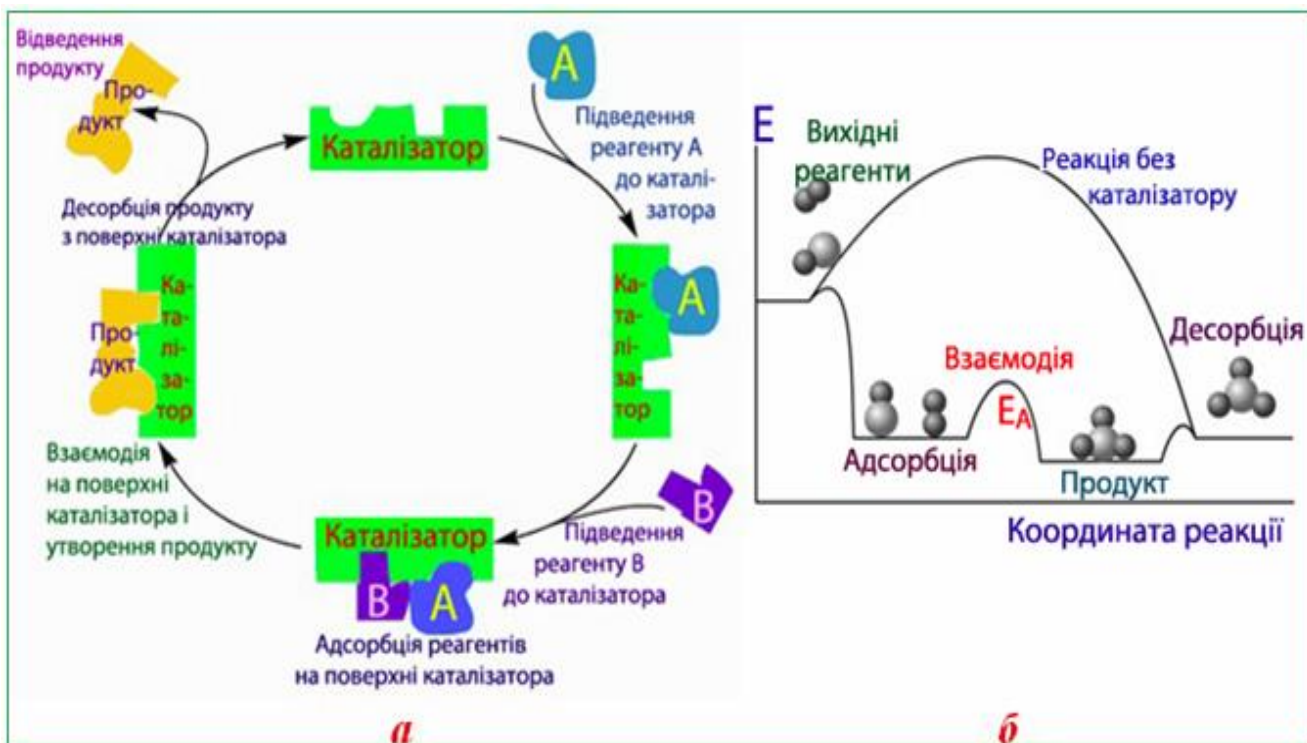


Рисунок 4.18 – Гетерогенний катализ: а) механізм; б) енергетична діаграма

Типовим прикладом гетерогенного каталізу є процес окиснення сульфур (IV) оксиду $\text{SO}_{2(\text{r})}$ киснем $\text{O}_{2(\text{r})}$ на поверхні твердого катализатора $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{тв})}$ (рис. 4.19).

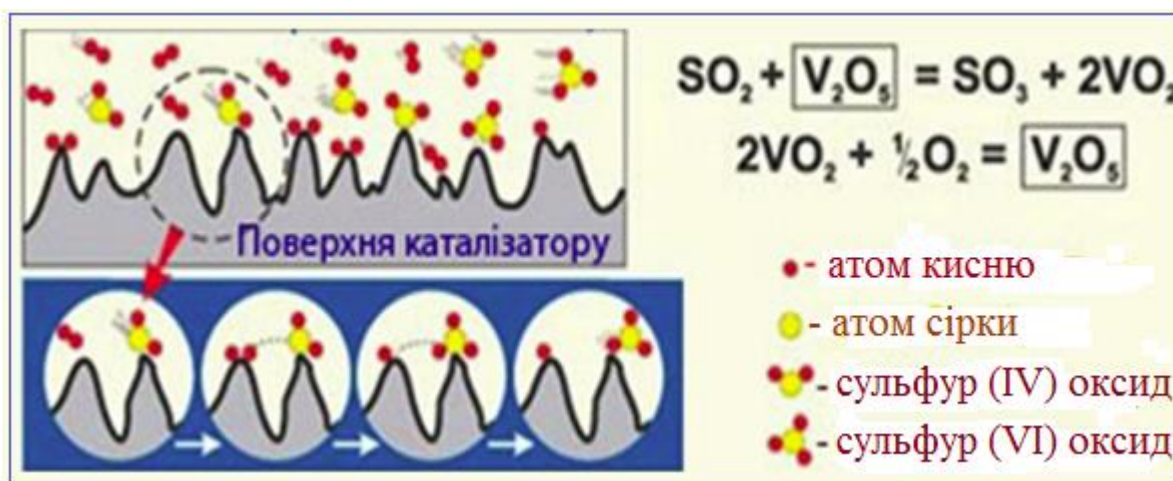
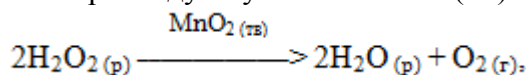
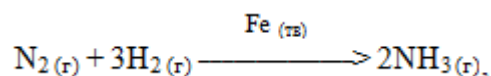


Рисунок 4.19 – Схема гетерогенного каталізу при одержанні сульфур (VI) оксиду SO_3 у сульфатнокислотному виробництві

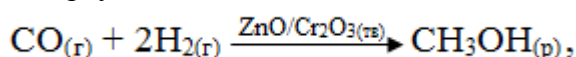
В якості інших прикладів гетерогенного каталізу можна навести прискорення таких процесів як: розклад гідроген пероксиду за участю манган (IV) оксиду



синтез амоніаку



виробництво метилового спирту



гідрування етилену на платині (рис. 4.20)

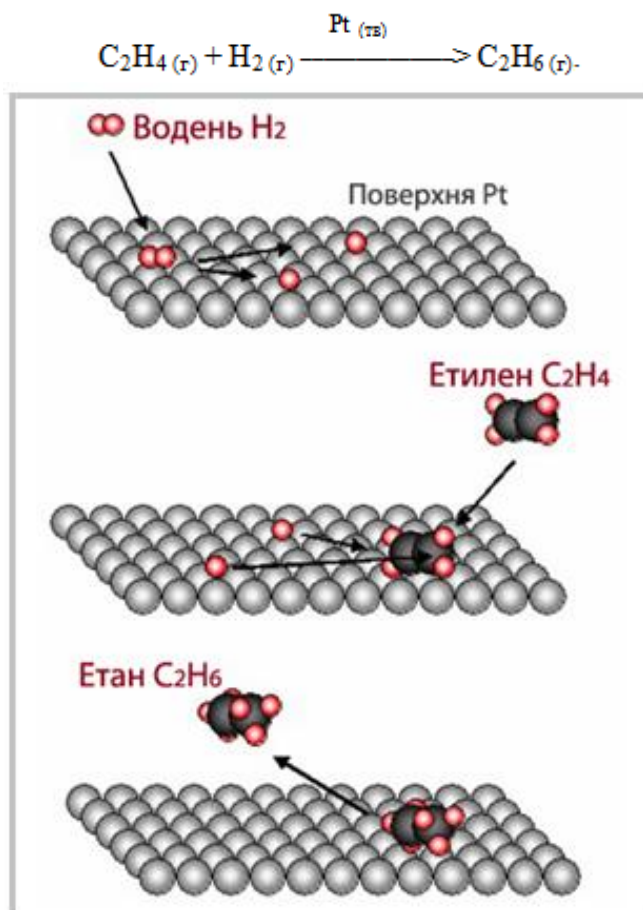


Рисунок 4.20 – Схема каталітичного гідрування етилену на платиновому каталізаторі

Важливою властивістю є **селективність каталізаторів** (вибірність) – здатність спрямовувати взаємодію одних і тих же самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів.

Каталітична активність багатьох каталізаторів зростає при додаванні невеликих кількостей промоторів.

Промотор – каталітично неактивна речовина, присутність якої посилює дію каталізаторів.

Наприклад, швидкість окислення SO_2 на каталізаторі V_2O_5 зростає у сотні разів при додаванні промоторів – сульфатів лужних металів.

У той же час існують речовини, які погіршують каталітичну активність каталізаторів – **каталітична отрута**. Так, для платинових каталізаторів сильними каталітичними отрутами є сполуки сульфуру, арсену, меркурію.

Каталізатори мають важливе значення, оскільки забезпечують економію енергії та сировини і допомагають вирішувати екологічні проблеми (очищення стічних вод, промислових та автомобільних викидів). Застосування каталізаторів стає необхідним і при створенні екологічно чистих маловідходних технологій.

4.4 ШВИДКІСТЬ ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні поділу фаз, яка і вважається реакційним простором.

Швидкість гетерогенної реакції – це величина, яка визначається зміненням кількості речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок неї за одиницю часу на одиниці площі поверхні фаз.

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

де Δv – різниця між кількістю речовини ($\Delta v = v_2 - v_1$) в кінцевий τ_2 і початковий τ_1 моменти часу, S – площа поверхні.

На практиці площу поверхні твердого тіла не завжди легко виміряти, тому іноді швидкість гетерогенної реакції відносять не до одиниці поверхні, а до одиниці маси чи до одиниці об'єму більш конденсованої фази.

Особливістю кінетики гетерогенних реакцій є вплив площі реакційної поверхні на швидкість реакції.

Залежність швидкості реакції від площі поверхні дотику фаз має дуже складний характер, але її якісне оцінювання є очевидним: при збільшенні площі дотику реагуючих речовин швидкість гетерогенної реакції зростає (рис. 4.21).

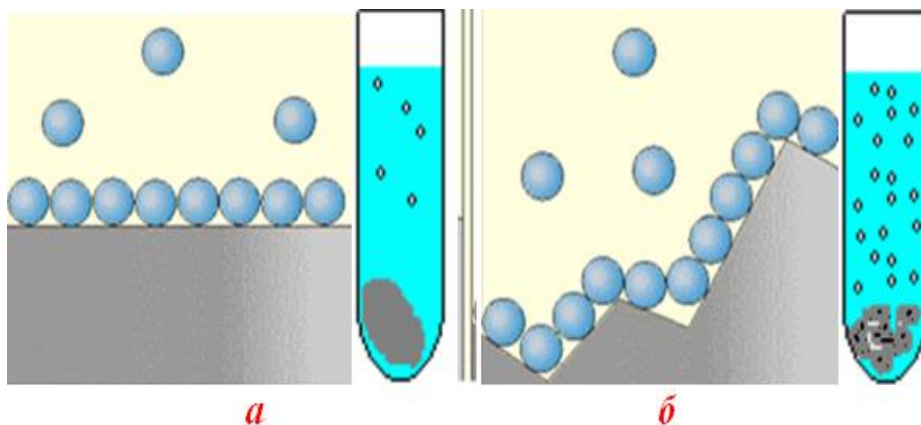
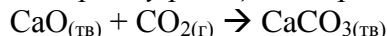


Рисунок 4.21 – Вплив площі дотику взаємодіючих фаз і стану поверхні на швидкість гетерогенної реакції $\text{CaCO}_3(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{р-н}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{р-н}) + \text{CO}_2\uparrow(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$:
 а) на ділянці, що має плоску поверхню, з твердою фазою (CaCO_3) може одночасно контактувати менша кількість молекул HCl і, як наслідок, виділяється менше продуктів – бульбашок CO_2 ;
 б) розвинена поверхня твердої фази забезпечує більше можливостей для контакту реагентів і утворення продуктів реакції

Слід пам'ятати важливе правило: якщо в гетерогенній реакції безпосередньо бере участь тверда речовина, то в кінетичне рівняння не входить його концентрація, яка вважається постійною протягом перебігу реакції. Наприклад, для гетерогенної реакції



кінетичне рівняння має вигляд:

$$\vartheta = k \cdot C_{(\text{CO}_2)}.$$

Більшість гетерогенних реакцій складається з трьох основних стадій (рис. 4.22):

1. підведення однієї реагуючої речовини до поверхні іншої;
2. хімічна взаємодія на поверхні поділу фаз;
3. відведення продукту від поверхні.

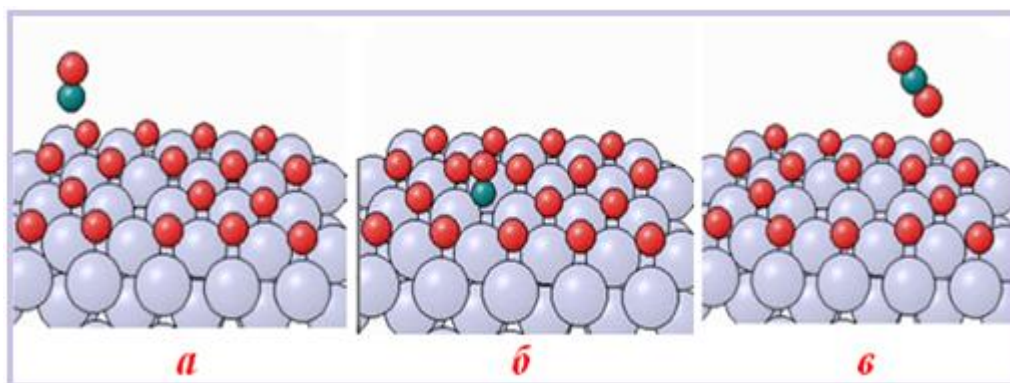


Рисунок 4.22 – Стадії гетерогенних реакцій:

- а) підведення однієї реагуючої речовини до поверхні іншої;
 б) хімічна взаємодія на поверхні; в) відведення продукту від поверхні

*Найповільніша стадія, яка практично визначає швидкість реакції в цілому, називається **лімітуючи стадія**.*

Якщо величина енергії активації хімічної реакції достатньо невелика, то лімітуючими стадіями є перенесення речовини. Для підвищення швидкості таких реакцій посилюють конвекцію – найчастіше за допомогою перемішування. Так, горіння вугілля, хімічна стадія якого потребує невеликої енергії активації, відбувається тим швидше, чим інтенсивніше подається до вугілля кисень.

Однак для реакцій з високою енергією активації лімітуючою є друга стадія, в цьому випадку перемішування не буде прискорювати взаємодію. Наприклад, ржавіння заліза на вологому повітрі не посилюється при збільшенні подачі кисню, оскільки енергія активації цієї реакції досить значна.

Другою особливістю швидкості гетерогенної реакції є її залежність від швидкості подачі реагенту в реакційну зону.

Найбільше змінення концентрації спостерігається у тонкому шарі реагенту поблизу реакційної поверхні, який називається **дифузійний шар**. Перенесення речовини в ньому здійснюється за рахунок дифузії. При перемішуванні товщина дифузійного шару зменшується і відповідно зростає швидкість підведення реагентів. Якщо швидкість дифузії нижча, ніж швидкість хімічної взаємодії, то лімітуючою стадією є дифузія. В такому випадку говорять, що має місце **дифузійний контроль**. Коли швидкість дифузії достатньо висока, то спостерігається **кінетичний контроль**, при якому процес лімітується власне хімічною реакцією. А якщо швидкості дифузії і хімічної реакції порівнянні, то має місце **змішаний контроль**.

Гетерогенні процеси мають важливе значення у техніці; до них належать корозія металів і сплавів, горіння твердого палива, випалювання сульфідних руд тощо.

4.5 НЕОБОРОТНІ ТА ОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

Внаслідок хімічної взаємодії між реагентами (вихідними сполуками) утворюються нові речовини – продукти реакції. В одних випадках на цьому взаємодія, яка називається прямою реакцією, завершується, а в інших – починається нова взаємодія, вже між утвореними продуктами, тобто відбувається зворотна реакція. Залежно від таких особливостей хімічної взаємодії реакції поділяються на необоротні та оборотні.

Необоротні реакції – це такі хімічні реакції, які перебігають лише у прямому напрямі і тривають до повного витрачання реагентів.

Умови необоротності хімічних реакцій були розглянуті в темі 2. Зараз тільки згадаємо, що для необоротних реакцій притаманні такі ознаки (рис. 4.23):

- a) виділення осаду чи газу;
- b) утворення малодисоційованих сполук – слабких електролітів: води, слабкої кислоти чи слабкої основи;
- c) виділення великої кількості теплоти (горіння, вибух).

Приклади необоротних реакцій:

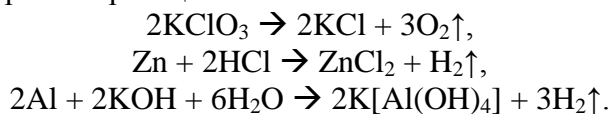
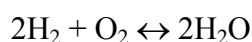


Рисунок 4.23 – Ознаки необоротності хімічних реакцій

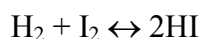
З точки зору термодинаміки, відповідно до рівняння Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) необоротні процеси супроводжуються зменшенням ентальпії ($\Delta H < 0$) і збільшенням ентропії ($\Delta S > 0$) – за таких умов енергія Гіббса завжди матиме від’ємне значення ($\Delta G < 0$), а це свідчить про можливість самочинного протікання необоротних реакцій.

Оборотні реакції – це такі хімічні реакції, які можуть відбуватися як у прямому, так і в зворотному напрямках.

Наприклад, реакція



при температурі 800-1500⁰С перебігає у прямому напрямку, а при 3000-4000⁰С – у зворотному. А для реакції



при 300-400⁰С характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку одночасно (рис. 4.24).

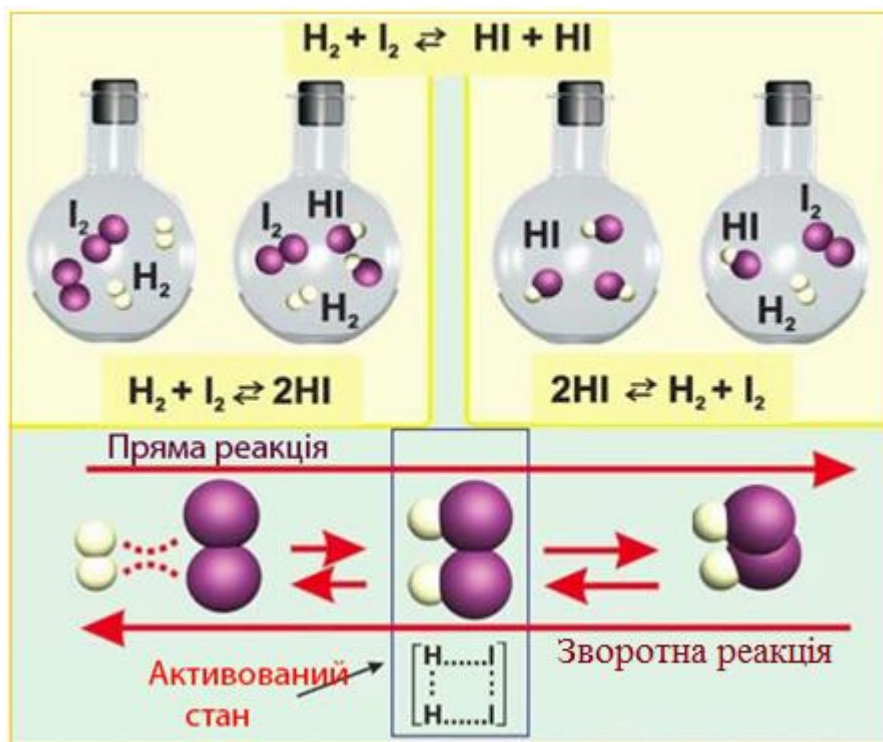


Рисунок 4.24 – Схема оборотної хімічної реакції

Отже, головною відмінністю оборотних реакцій є можливість перебігу прямої (\rightarrow) і зворотної (\leftarrow) реакцій. У рівняннях оборотних реакцій замість знаку рівності ($=$) або стрілки (\rightarrow) використовують подвійну стрілку, напружену в протилежні боки (\leftrightarrow чи \rightleftharpoons).

4.6 УМОВА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Оборотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії ($\Delta H < 0$) і ентропії ($\Delta S < 0$) системи, причому ΔG може мати від'ємне значення (якщо переважає ентальпійний фактор ΔH) або додатне (при високих температурах, коли переважає ентропійний фактор $T \cdot \Delta S$). Для таких процесів за певних умов можливий перебіг як прямої, так і зворотної реакцій.

При деякій температурі ентальпійний (ΔH) і ентропійний ($T \cdot \Delta S$) фактори можуть зрівнятися, дві протилежних тенденції будуть зрівноважувати одна одну, тобто $\Delta H = T \cdot \Delta S$ і $\Delta G = 0$. Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги.

Хімічна рівновага – це такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними, а швидкості прямої та зворотної реакцій є однаковими.

Хімічна рівновага має динамічний характер. Це означає, що незмінність концентрації кожної речовини, що входить до складу реакційної системи, забезпечується не припиненням взаємодії, а тим, що швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної. З цієї причини кількість будь-якої речовини у системі, що витрачається внаслідок перебігу однієї реакції, компенсується за рахунок утворення такої ж кількості цієї речовини у результаті реакції в протилежному напрямку (рис. 4.25).



Рисунок 4.25 – Оборотні реакції: до досягнення системою стану хімічної рівноваги швидкість прямої реакції зменшується (у міру витрачання вихідних речовин), а швидкість зворотної – навпаки, зростає завдяки збільшенню концентрації продуктів реакції. Після встановлення хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакції зрівнюються

Подібний динамічний характер має хімічна рівновага і при фазових перетвореннях: випаровування \leftrightarrow конденсація, кристалізація речовини з розчину \leftrightarrow розчинення кристалів (рис. 4.26 а), сублімація парів з твердої фази \leftrightarrow кристалізація речовини з газоподібного стану (рис. 4.26 в), а також при хімічному процесі «димеризації молекул \leftrightarrow розпад димеру» (рис. 4.26 б), як це спостерігається при переході $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$.

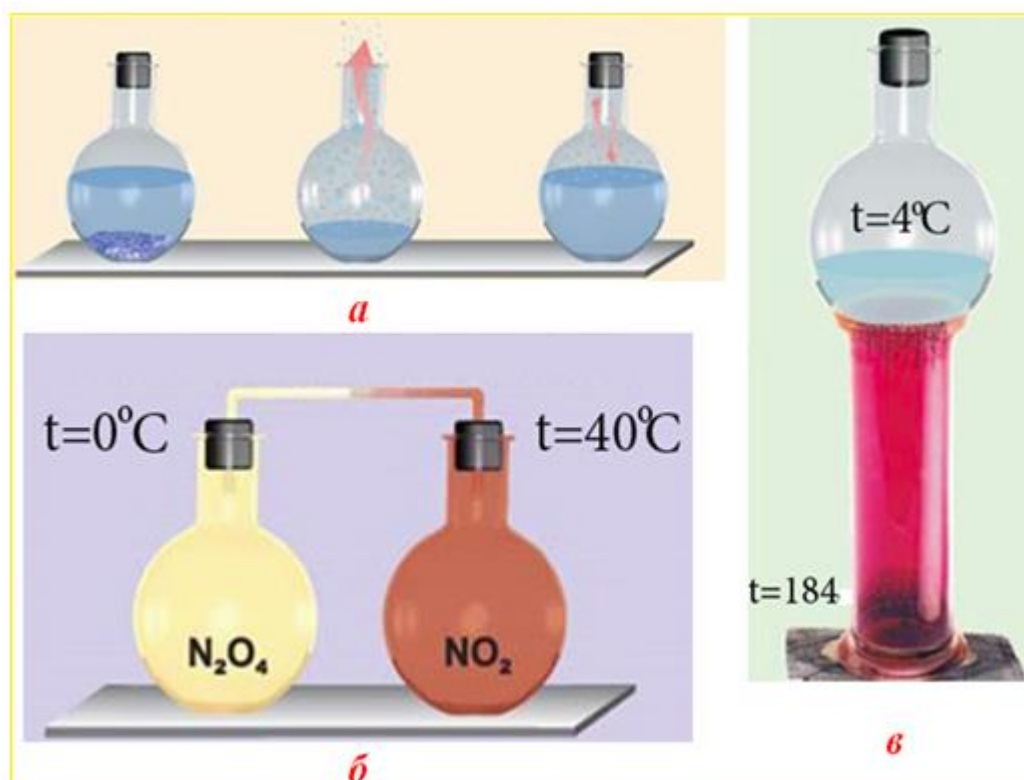


Рисунок 4.26 – Динамічний характер хімічної рівноваги при фазових і поліморфних переходах:

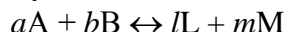
- а) кристали мідного купоросу з розчином CuSO_4 (ліворуч) і з парами (праворуч);
 б) рівновага між молекулами NO_2 і димерами N_2O_4 ;

в) рівновага між твердим йодом $I_{2(кр)}$ і парами йоду $I_{2(г)}$

4.7 КОНСТАНТА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

У стані хімічної рівноваги концентрації (або парціальні тиски у випадку газів) вихідних речовин і продуктів реакції, називаються **рівноважні концентрації** (або рівноважними парціальними тисками).

Для реакції загального вигляду



швидкості прямої (ϑ_1) і зворотної (ϑ_2) реакцій відповідно до закону діючих мас виражаються кінетичними рівняннями:

$$\vartheta_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$\vartheta_2 = k_2 [L]^l \cdot [M]^m,$$

де за допомогою квадратних дужок ($[A]$, $[B]$, $[L]$, $[M]$) позначені рівноважні концентрації умовних речовин А, В, L і М, а буквами a , b , l і m – коефіцієнти перед формулами відповідних речовин. Нагадаємо, що при більш точних розрахунках замість коефіцієнтів використовують величини експериментально визначених порядків реакції за відповідними реагентами.

Але у стані хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові ($\vartheta_1 = \vartheta_2$), тому можна прирівняти і праві частини виразів швидкостей:

$$k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [L]^l \cdot [M]^m.$$

Якщо спочатку поділити ліву і праву частини одержаної рівності на константу швидкості зворотної реакції k_2 :

$$\frac{k_1 [A]^a \cdot [B]^b}{k_2} = \frac{k_2 [L]^l \cdot [M]^m}{k_2},$$

а потім – на добуток концентрацій вихідних речовин $[A]^a \cdot [B]^b$:

$$\frac{k_1 [A]^a \cdot [B]^b}{k_2 [A]^a \cdot [B]^b} = \frac{k_2 [L]^l \cdot [M]^m}{k_2 [A]^a \cdot [B]^b},$$

то після необхідних скорочень

$$\frac{k_1 \cancel{[A]^a} \cdot \cancel{[B]^b}}{k_2 \cancel{[A]^a} \cdot \cancel{[B]^b}} = \frac{k_2 [L]^l \cdot [M]^m}{k_2 \cancel{[A]^a} \cdot \cancel{[B]^b}},$$

одержимо вираз

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (4.20)$$

При даній температурі константи швидкості прямої k_1 і зворотної k_2 реакцій є величинами сталими, тому їх відношення k_1/k_2 теж стала величина, яка позначається великою літерою К і називається **константа рівноваги**:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (4.21)$$

Аналогічний вигляд матиме константа рівноваги для газофазних реакцій, однак замість концентрацій речовин використовують парціальні тиски газів (P'):

$$K_p = \frac{(P'_L)^l \cdot (P'_M)^m}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b}. \quad (4.22)$$

Рівняння (4.21) і (4.22) є варіантами математичного виразу **закон діючих мас для стану рівноваги**:

При постійній температурі відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам (або точніше, порядкам реакції за відповідними реагентами), являє собою сталу величину і називається **константа рівноваги**.

Оскільки константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (4.24)$$

то за відомим значенням ΔG можна розрахувати константу хімічної рівноваги:

$$K_p = \exp(\Delta G^0 / RT). \quad (4.25)$$

Якщо всі реагенти перебувають у газоподібному стані і підпорядковані законам ідеальних газів, то зв'язок між K_c і K_p можна виразити залежністю

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}, \quad (4.26)$$

де Δv – змінення кількості речовини (моль) газів у результаті реакції: $\Delta v = (l + m) - (a + b)$.

Як впливає з рівнянь (4.25) і (4.26) константа рівноваги залежить від температури. Якщо в (8.4) підставити вираз енергії Гіббса ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$) і провести перетворення, то одержимо:

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

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

або

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/RT) \exp(S^0/R). \quad (4.27)$$

Із зростанням абсолютного значення ΔH і зниженням температури чутливість константи рівноваги до змінювання температури підвищується.

4.8 ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ХІМІЧНУ РІВНОВАГУ

Стан хімічної рівноваги за постійних умов може зберігатися будь-який час. Проте при змінненні умов стан рівноваги порушується.

Процес змінювання концентрацій речовин, викликаний порушенням стану рівноваги, називається **зміщення хімічної рівноваги**, або **зсув хімічної рівноваги**.

Змінення зовнішніх чинників може по-різному впливати на швидкість прямої та зворотної реакцій. Внаслідок цього хімічна рівновага зміщується у той чи інший бік. Якщо відбувається збільшення концентрацій речовин, що стоять у лівій частині рівняння реакції, то вважають, що рівновага зміщується вправо, тобто у напрямку прямої реакції. А при збільшенні концентрації речовин, що стоять у правій частині рівняння реакції, рівновага зміщується вліво, у напрямку зворотної реакції.

Через деякий час у системі знов встановиться рівновага, але вже за інших умов.

Характер зміщення рівноваги залежно від дії зовнішніх чинників визначається за **принцип Ле-Шательє** (1882 р.):

Якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.

Принцип Ле-Шательє впливає із закону діючих мас. Якщо система за умов постійної температури перебуває у рівновазі, то при зовнішній дії константа рівноваги залишається сталою. Тому будь-яке змінення рівноважних концентрацій (або парціальних тисків газів) однієї чи декількох речовин приводить до такого змінення рівноважних

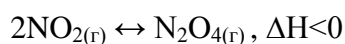
концентрацій (парціальних тисків) інших речовин, яке забезпечує сталість константи рівноваги.

З принципу Ле-Шательє впливає ряд загальних положень.

Наслідки принципу Ле-Шательє:

- при збільшенні концентрації деякої речовини в рівноважній системі рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини; при зменшенні концентрації – у бік її утворення;
- при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у стані рівноваги, зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної;
- підвищення тиску приводить до зміщення рівноваги у бік утворення меншої кількості молекул газу (тобто речовин, які займають менший об'єм), а при зниженні тиску – у бік утворення більшої кількості молекул газу;
- якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то змінення тиску не впливає на стан рівноваги;
- каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, не зміщує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.

Надзвичайно наочним прикладом зміщення рівноваги під впливом зовнішніх чинників може бути рівноважна система



завдяки різному забарвленню її складових частин: газ N_2O_4 безбарвний, NO_2 – буро-оранжевий, а рівноважна суміш, що складається з NO_2 і N_2O_4 , – жовта (рис. 4.27 а).

З рівняння реакції видно, що пряма реакція – екзотермічна. Відповідно до принципу Ле-Шательє підвищення температури зміщує рівновагу у бік ендотермічної реакції (для даного прикладу – у бік зворотної), внаслідок якої збільшується кількість NO_2 , за рахунок чого колір набуває більш інтенсивного відтінку. І навпаки, охолодження рівноважної суміші прискорює перебіг прямої (екзотермічної) реакції – утворення більшої кількості безбарвного N_2O_4 (рис. 4.27 б).

Різна кількість молекул газу в обох частинах рівняння оборотної реакції свідчить і про вплив тиску: його підвищення зміщує рівновагу у бік прямої реакції (утворення N_2O_4), яка дає меншу кількість молекул газу, тому забарвлення стає блідим. Зниження тиску зміщує рівновагу в системі ($2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$) у бік зворотної реакції – утворення більшої кількості молекул газу (тобто у бік утворення NO_2), а колір стає темнішим (рис. 4.27 в).



Рисунок 4.27 – Зміщення рівноваги в системі $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + Q$:
 а) забарвлення індивідуальних газів NO_2 , N_2O_4 та їх рівноважної суміші;
 б) вплив температури; в) вплив тиску

Принцип Ле-Шательє має велике практичне значення, особливо для хімічної промисловості. Однак він справедливий не тільки для хімічних реакцій, а поширюється на всі системи, що перебувають у стані динамічної рівноваги.

4.9 ВИСНОВКИ

Хімічна кінетика вивчає швидкість і механізми перебігу хімічних реакцій, а також чинники, що на них впливають.

Швидкість хімічної реакції визначається зміненням кількості речовини за одиницю часу в одиниці реакційного простору, яким для гомогенних процесів вважається об'єм, а для гетерогенних – площа поділу реагуючих фаз.

Залежність швидкості реакції від концентрації взаємодіючих речовин підкоряється закону діючих мас і визначається добутком концентрацій реагуючих речовин, піднесених у ступені, що дорівнюють порядкам реакції за відповідними реагентами.

Вплив температури на швидкість реакції урахують за допомогою емпіричного правила Вант-Гоффа чи, точніше, на основі енергії активації, що характеризує енергію активованого комплексу – проміжного стану, через який проходить реакція.

Каталізатори прискорюють перебіг реакцій завдяки зниженню енергії активації.

Залежно від особливостей хімічної взаємодії між вихідними речовинами і продуктами розглядають необоротні та оборотні реакції. Необоротні реакції, для яких притаманні певні ознаки, проходять в одному напрямку – прямої реакції, до повного витрачання вихідних сполук, а оборотні – до встановлення рівноваги, при якій з однаковими швидкостями одночасно відбуваються пряма і зворотна реакції.

При рівності швидкостей прямої та зворотної реакцій, коли в системі встановлюється хімічна рівновага, концентрації всіх речовин залишаються незмінними. Кількісною характеристикою рівноважного стану в реакційній системі є константа рівноваги, яка являє собою сталу величину і за умов постійної температури дорівнює відношенню добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам (або точніше, порядкам реакції за відповідними реагентами).

Процес змінення рівноважних концентрацій речовин, викликаний порушенням стану рівноваги, називається зміщенням (або зсувом) хімічної рівноваги.

Зсув хімічної рівноваги відбувається під впливом зовнішніх факторів. Характер і напрямок зсуву визначається принципом Ле-Шательє.

4.10 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

- 1 Що таке хімічна кінетика? Які задачі вона вирішує?
- 2 Що називається молекулярністю реакцій, елементарним актом взаємодії? На які групи поділяються реакції за молекулярністю?
- 3 Охарактеризуйте поняття: швидкість гомогенної реакції.
- 4 У чому полягає різниця між середньою та істинною швидкостями реакції?
- 5 В яких одиницях вимірюється швидкість реакції?
- 6 Від яких чинників залежить швидкість реакції?
- 7 Сформулюйте закон діючих мас. Чи правильно у якості показників ступенів використовувати стехіометричні коефіцієнти?
- 8 Що називається активованим комплексом?
- 9 Які зіткнення між молекулами є ефективними?
- 10 Охарактеризуйте поняття «енергія активації».
- 11 Сформулюйте правило Вант-Гоффа.
- 12 Як відображається вплив температури на швидкість реакції за допомогою рівняння Арреніуса?
- 13 Що називається каталізом і каталізатором?
- 14 Які речовини називаються промоторами і каталітичними отрутами?
- 15 У чому полягає гомогенний і гетерогенний каталіз?
- 16 Які особливості мають гетерогенні реакції?
- 17 Дайте характеристику оборотних і необоротних реакцій.
- 18 Перелічіть ознаки необоротності реакцій.
- 19 Що таке хімічна рівновага?
- 20 Що є умовою хімічної рівноваги?
- 21 У чому полягає динамічний характер хімічної рівноваги?
- 22 Виведіть константу хімічної рівноваги і сформулюйте закон діючих мас для стану рівноваги.
- 23 Як константа рівноваги пов'язана з термодинамічними функціями?
- 24 Що називається зміщенням (зсувом) хімічної рівноваги?
- 25 Як впливають на хімічну рівновагу зовнішні фактори?
- 26 Сформулюйте принцип Ле-Шательє і поясніть його на прикладах.

27 В який бік зміщується хімічна рівновага за таких умов: збільшення концентрації вихідних речовин і продуктів реакції; зменшення концентрації вихідних речовин і продуктів реакції; підвищення і зниження температури; підвищення та зниження тиску; додавання каталізатору до рівноважної системи.