

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ
навчальної дисципліни «Хімія»
вибірковий компонент
освітньої програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

272 Авіаційний транспорт
(Аеронавігація)

за темою – Швидкість перетворення речовин і чинники впливу

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 30.08.2023 № 7

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Протокол від 28.08.2023 № 1

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

Розробник:

Професор, кандидат хімічних наук, доцент, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки Козловська Т. Ф.

Рецензенти:

- 1. Викладач циклової комісії аеронавігації Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, спеціаліст вищої категорії, викладач-методист, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Тягній В. Г.;*
- 2. Завідувач кафедри технологій аеропортів Національного авіаційного університету, доктор технічних наук, професор Тамаргазін О. А.*

План лекції:

1. Поняття хімічна кінетика. Швидкість хімічної реакції. Закон діючих мас. Порядок реакції, молекулярністю реакції.
2. Енергія активації хімічних реакцій. Залежність швидкості хімічної реакції від температури – емпіричне правило Вант-Гоффа. Залежність швидкості хімічної реакції від тиску і об'єму.
3. Поняття хімічної рівноваги. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє. Рівняння Арреніуса. Константа рівноваги.
4. Ланцюгові реакції. Зворотні і незворотні реакції. Гомогенні і гетерогенні реакції. Незворотні та зворотні реакції.
5. Каталіз, каталізатори.

Література:

Основна

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с. URL: <http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/28898> (дата звернення: 25.07.2023)
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібник. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с. URL: https://caravela.com.ua/index.php?route=product/product&product_id=174 (дата звернення: 16.11.2023)
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія : Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542> (дата звернення: 25.11.2023)
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542> (дата звернення: 25.11.2023)

Додаткова

8. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с. URL: <https://ru.scribd.com/document/655105683/%D0%9D%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B0-%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F-%D0%9F%D1%96%D0%B4%D1%80%D1%83%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA> (дата звернення: 12.11.2023)
9. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ «КПІ», 2013. 332 с.

10. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.
11. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
12. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.

Текст лекції

1. Поняття хімічна кінетика. Швидкість хімічної реакції. Закон діючих мас.

Перехід енергії з однієї форми в іншу, з однієї системи в іншу, енергетичні ефекти, можливість і напрями мимовільного протікання хімічних процесів вивчає хімічна термодинаміка. Ця наука розглядає також зв'язок між різними ознаками системи. До них відносяться маса, об'єм, температура, хімічний склад і ін. Сукупність всіх ознак – це термодинамічне обґрунтування системи.

Хімічною кінетикою називається вчення про швидкість хімічних реакцій і залежності її від різних чинників – природа і концентрації реагуючих речовин, температури, наявності каталізаторів і ін. Відомо, що різні хімічні реакції протікають з різними швидкостями. Одні з них здійснюються миттєво, інші за більш тривалий час. Крім того, багато реакцій швидко відбуваються при високій температурі, а на холоді йдуть надзвичайно поволі. При вивченні швидкості хімічних реакцій необхідно розрізняти реакції в гомогенних системах (гомогенні реакції) і гетерогенних системах (гетерогенні реакції).

У хімії *системами* називають умовно виділені частини для розгляду сукупності властивостей речовин. *Гомогенною* називається система, що складається з однієї фази, *гетерогенної* – система, що складається з декількох фаз. *Фазою* називається частина системи, відокремлена від інших її частин поверхнею розділу, під час переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно. Прикладами гомогенних систем можуть бути газові суміші або розчини незалежно від числа входять в їх склад компонентів. Такі системи складаються з однієї фази. Приклади гетерогенних систем – рідини, декілька, що містять, фаз – вода з льодом, розчин з осадом і т.д.

Таким чином, гомогенні реакції протікають в однофазних системах, а гетерогенні – в багатофазних системах.

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.

Швидкість реакції – 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 зміні концентрації вихідної сполуки чи продукту реакції протягом часу*.

Завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за зміненням концентрації звичайно здійснюється тільки для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань.

Розрізняють середню та істинну (або миттєву) швидкості реакції.

Середня швидкість реакції $\nu_{\text{сеп}}$ визначається різницею концентрацій ΔC речовини протягом певного часу Δt :

$$\nu_{\text{сеп}} = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta \tau,$$

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

Знак « \pm » у рівнянні 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. 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.

Швидкістю гомогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію або що утворюється при реакції за одиницю часу в одиниці об'єму системи. **Швидкістю гетерогенної реакції** називається кількість речовини, що вступає в реакцію або що утворюється при реакції за одиницю часу на одиниці площі поверхні розділу фаз або в одиниці маси або об'єму твердої фази.

Оскільки речовини реагують один з одним в еквівалентних кількостях, то про швидкість реакції судять по зміні концентрації будь-якої з реагуючих речовин. Швидкість хімічних реакцій залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрацій і умов, в яких протікає дана реакція.

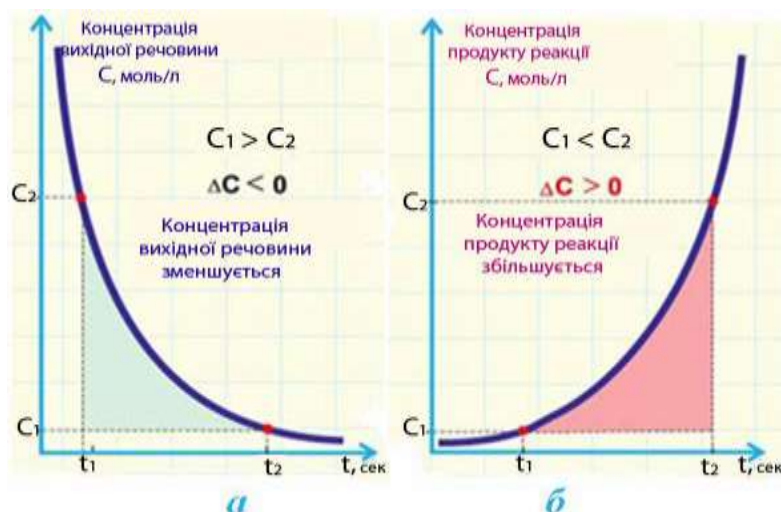


Рисунок 1 – Змінення концентрації протягом реакції:
а) вихідного реагенту; б) продукту реакції

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) *швидкості реакції*.

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

$$v_{\text{ист}} = \frac{dC}{dt}$$

Як істинну, так і середню швидкості реакції можна визначити графічно – через тангенс кута нахилу дотичної (віст) до кривої залежності концентрацій від часу чи через тангенс кута нахилу січної (vсер)

$$v_{\text{ист}} = \operatorname{tg} \alpha, \quad v_{\text{сер}} = \operatorname{tg} \beta.$$

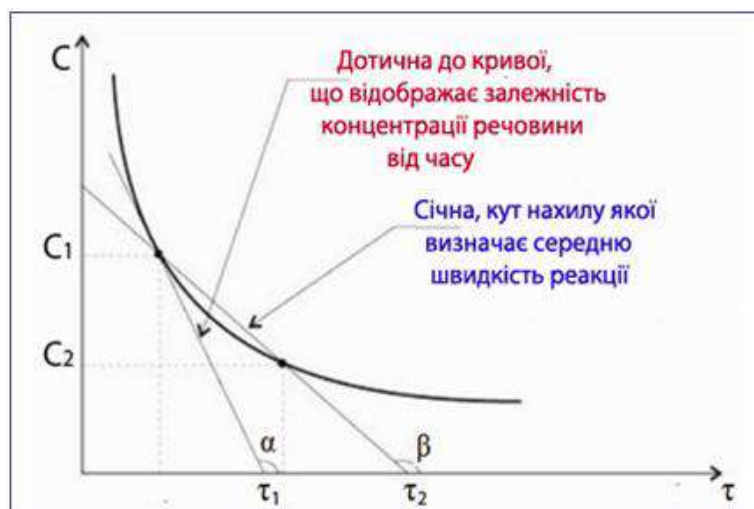
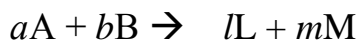


Рисунок 2 – Графічне визначення середньої швидкості ($v_{\text{сер}} = \Delta C / \Delta t$ чи $v_{\text{сер}} = \operatorname{tg} \beta$) та істинної швидкості реакції ($v_{\text{ист}} = \operatorname{tg} \alpha$)

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:

Концентрація реагуючих речовин впливає на швидкість хімічних реакцій через різну вірогідність зіткнення молекул реагуючих речовин. Згідно молекулярно-кінетичним уявленням, із збільшенням концентрації однієї з реагуючих речовин, збільшується і швидкість хімічної реакції.

Основним законом хімічної кінетики є закон дії мас відкритий норвезькими ученими Гульдбергом К. і Вааге П. в 1867 р., згідно якому: *швидкість хімічної реакції при постійній температурі прямо пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин, зведених в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів.*

Величина константи швидкості до залежить від природи реагуючих речовин, температури, присутності каталізатора, але не залежить від концентрації речовин.

У вираз для швидкості хімічних реакцій входять концентрації речовин тільки в газовій і рідкій фазах.

Другою задачею хімічної кінетика 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.

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

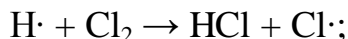
Молекулярність реакції – це характеристика, яка визначається кількістю молекул, що беруть участь в елементарній стадії при взаємодії чи перетворенні частинок.

За *молекулярністю* розрізняють такі реакції:

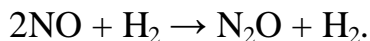
– *мономолекулярні*, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули (ізомерізація, дисоціація тощо), наприклад: $I_2 \rightarrow 2I$;

– *бімолекулярні* – 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, 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.

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

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B},$$

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.

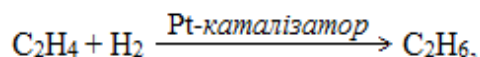
Поняття *порядок реакції* було введено в **сучасне формулювання закону діючих мас**:

швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють порядкам реакції 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, що проходять з постійною швидкістю протягом часу ($v = \text{const}$), 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 каталізаторі,



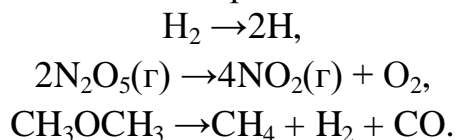
для якого $n_A + n_B = 0$. При цьому швидкість реакції не залежить від концентрації C_2H_4 і H_2 , а визначається лише зовнішніми умовами і поверхнею каталізатору. Тому кінетичне рівняння для цієї реакції має вигляд:

$$v = k C_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 \cdot C_{\text{H}_2}^0.$$

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

$$v = k \cdot C.$$

До таких реакцій належить дисоціація і розклад молекул, наприклад:



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

При початкових умовах $C_{t=0} = C_0$ дає вираз:

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}.$$

Тоді

$$v = k \cdot C_0 \cdot e^{-k\tau}.$$

Як видно, концентрація реагентів і швидкість реакції першого порядку зменшується за експоненціальним законом.

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

звідки константа швидкості реакцій першого порядку дорівнює:

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

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

$$k = \text{tg}\alpha = \Delta \ln C / \Delta \tau.$$

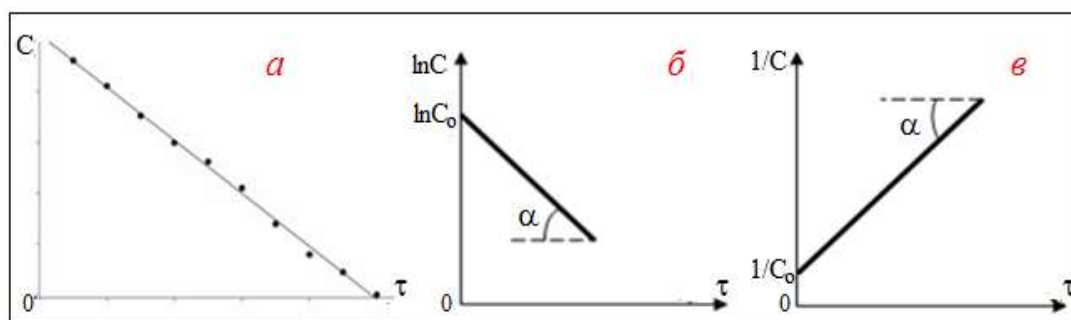


Рисунок 3 – Графік залежності концентрації реагенту від часу для реакції:

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

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

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

$$v = k \cdot C_2.$$

Отже,

$$\frac{dC}{C^2} = -k d\tau.$$

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

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

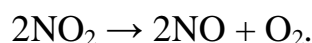
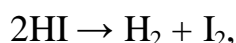
звідки легко знайти константу швидкості реакції другого порядку:

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

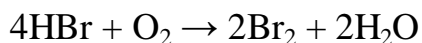
Із аналізу одиниць вимірювання встановлюється розмірність константи швидкості реакції другого порядку: $[\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}]$.

Константу швидкості можна визначити і графічно за експериментальною кривою (рис. 3, в).

Другий порядок мають, наприклад, такі реакції::



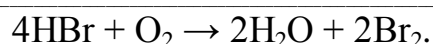
Окислення бромоводню киснем за схемою



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

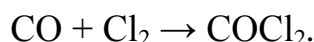
$$v = kC_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{HBr}}$$

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



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 O₂, швидкість якої однаково залежить від концентрацій обох реагентів, належить до реакцій другого порядку.

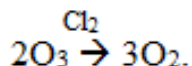
4. Реакції дробового порядку зустрічаються надзвичайно рідко. До них належить, наприклад, газофазний синтез фосгену з карбон (II) оксиду і хлору:



Вираз для швидкості цієї реакції визначений експериментально і має вигляд:

$$v = k [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}.$$

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



Швидкість цієї реакції описується кінетичним рівнянням

$$v = k [\text{O}_3]^{3/2}.$$

2. Енергія активації хімічних реакцій. Залежність швидкості хімічної реакції від температури – емпіричне правило Вант-Гоффа. Залежність швидкості хімічної реакції від тиску і об'єму.

Молекулярно-кінетична теорія дозволяє підрахувати число зіткнень між молекулами. Але не всяке зіткнення молекул реагуючих речовин приводить до утворення нової речовини. Для цього необхідно затрачувати певну енергію. Надмірна енергія, якою повинні володіти молекули для того, щоб їх зіткнення приводили до утворення нової речовини називається *енергією активації* даної реакції. Молекули, що володіють такою енергією, називаються *активними молекулами*.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

де A – предекспоненційний множник; E_a – енергія активації; R – універсальна газова стала (8,31 Дж/ (моль · К)); T – абсолютна температура.

Із зростанням температури число активних молекул зростає, звідси витікає, що і швидкість реакції збільшується з підвищенням температури.

Кількісно залежність швидкості гомогенних реакцій від температури визначається правилом Вант-Гоффа, згідно якому, при підвищенні температури на кожні 10° швидкість гомогенних хімічних реакцій збільшується в два – чотири рази. При цьому байдуже, на якому саме відрізку температурної шкали відбувається підвищення температури.

Математично правило Вант-Гоффа записується:

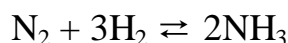
$$V_{t2} = V_{t1} \cdot \gamma^{\frac{T2-T1}{10}}$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції. Це співвідношення носить

наближений характер.

Всі хімічні реакції можна розбити на дві групи: необоротні і оборотні. Необоротні реакції протікають до кінця – до повного витрачання однієї з реагуючих речовин. Оборотні реакції протікають не до кінця: при оборотній реакції жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Ці реакції протікають як в прямому так і у зворотному напрямі.

Наприклад: $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ – у разі оборотних реакцій



На рис.1 показана зміна швидкостей прямої і зворотної реакції з часом. Коли швидкості прямої і зворотної реакції стають однаковими настає хімічна рівновага.

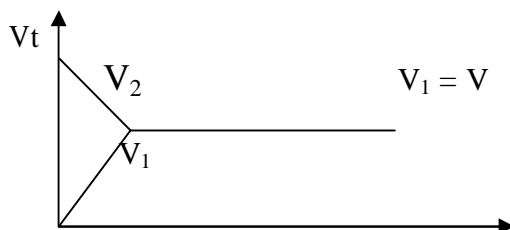
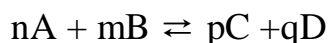


Рисунок 1 – Зміна швидкостей в часі

3. Поняття хімічної рівноваги. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє. Рівняння Арреніуса. Константа рівноваги.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги служить константа хімічної рівноваги K_p . Наприклад, для реакції типу:



швидкість прямої реакції: $V_1 = K_1[\text{A}]^n [\text{B}]^m$

швидкість зворотної реакції: $V_2 = K_2[\text{C}]^p [\text{D}]^q$

При рівновазі: $V_1 = V_2$; $K_1[\text{A}]^n [\text{B}]^m = K_2[\text{C}]^p [\text{D}]^q$

Відношення константи швидкості прямої реакції до зворотної називається *константою рівноваги*, одержуємо

$$K_p = K_1 / K_2 = [\text{C}]^p [\text{D}]^q / [\text{A}]^n [\text{B}]^m$$

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**.

Вона залежить від температури, природа речовин і не залежить від концентрації і каталізатора. Таким чином, рівняння константи рівноваги показує, що в умовах рівноваги концентрації всіх речовин, що беруть участь в реакції зв'язані між собою. Зміна концентрації будь-якого з них спричиняє за собою зміни концентрацій всієї решти речовин; у результаті встановлюються нові концентрації, але співвідношення між ними відповідає константі рівноваги. У разі гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги входять концентрації речовин, що знаходяться в газовій і рідкій фазах. Константа рівноваги пов'язана із зміною стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу хімічної реакції ΔG^0

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p$$

З чого видно, великим негативним значенням $\Delta G^0 < 0$ відповідають великі значення K_p , тобто в рівноважній суміші переважають продукти реакції. Якщо ж $\Delta G^0 > 0$, то в рівноважній суміші переважають початкові речовини.

Якщо система знаходиться в стані рівноваги, то вона перебуватиме в ньому до тих пір, поки зовнішні умови зберігаються постійними. Якщо ж умови зміняться, то система вийде з рівноваги – швидкості прямого і зворотного процесів зміняться неоднаково, тобто протікатиме реакція.

Найбільше значення мають випадки порушення рівноваги унаслідок зміни концентрації якого-небудь з речовин, що беруть участь в рівновазі, тиску і температури.

Порушення рівноваги унаслідок зміни концентрації. Процес зміни концентрацій, викликаний порушенням рівноваги, називається зсувом або зсувом рівноваги. Якщо при цьому відбувається збільшення концентрацій речовин, що стоять в правій частині рівняння, то рівновага зміщується управо, тобто у напрямі перебігу прямої реакції; при зворотній зміні концентрацій рівновага зміщується вліво – у напрямі зворотної реакції.

Таким чином, при збільшенні концентрації якого-небудь з речовин, що беруть участь в рівновазі, рівновага зміщується у бік витрати цієї речовини; при зменшенні концентрації якої-небудь з речовин рівновага зміщується у бік утворення цієї речовини.

Порушення рівноваги унаслідок зміни тиску. При збільшенні тиску шляхом стиснення системи рівновага зсувається у бік зменшення числа молекул газів, тобто у бік пониження тиску; при зменшенні тиску рівновага зсувається у бік зростання числа молекул газів, тобто у бік збільшення тиску.

У тому випадку, коли реакція протікає без зміни числа молекул газів,

рівновага не порушується при стисненні або при розширенні системи, наприклад, в системі $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ рівновага не порушується при зміні об'єму, вихід H I не залежить від тиску.

Порушення рівноваги унаслідок зміни температури. Рівновага переважної більшості хімічних реакцій зсонується при зміні температури. Чинником, який визначає напрям зсуву рівноваги, є при цьому знак теплового ефекту реакції. При підвищенні температури рівновага зміщується у напрямі ендотермічної, а при пониженні – у напрямі екзотермічної реакції.

Закономірності, які виявляються при порушенні хімічної рівноваги, є окремими випадками загального принципу, що визначає вплив різних чинників на рівноважні системи. Цей принцип носить назву принципу рухомої рівноваги (принцип Ле-Шательє).

Якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, надати яку-небудь дію, то в результаті протікаючих в ній процесів рівновага зміститься в такому напрямі, що надана дія зменшиться.

Так, наприклад: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 \quad \Delta H^\circ < 0$

Для зміщення рівноваги управо: знизити температуру, збільшити тиск, збільшити концентрації SO_2 і O_2 і знизити концентрацію SO_3 .

Принцип Ле-Шательє розповсюджується не тільки на хімічні, але і на різні фізико-хімічні рівноваги. Зміщення рівноваги при зміні умов таких процесів, як кипіння, кристалізація, розчинення відбувається відповідно до принципу Ле-Шательє.

Рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.

Принцип Ле-Шательє випливає 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 випливає низка загальних положень.

Наслідки принципу Ле Шательє:

1) при збільшенні концентрації деякої речовини в рівноважній системі рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини; при зменшенні концентрації – у бік її утворення;

2) при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у стані рівноваги, зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної;

3) 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;

4) якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то змінення тиску не впливає на стан рівноваги;

5) каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, не зміщує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.

Теорія активних зіткнень була сформульована С. Арреніусом в 1889 році. В основі цієї теорії лежить уявлення про те, що для протікання хімічної реакції необхідно зіткнення між молекулами вихідних речовин, а число зіткнень визначається інтенсивністю теплового руху молекул, тобто залежить від температури. Але не кожне зіткнення молекул призводить до хімічного перетворення: до нього призводить лише активне зіткнення.

Активні зіткнення – це зіткнення, які відбуваються, наприклад, між молекулами А і В з великим запасом енергії. Той мінімальний запас енергії, яким повинні володіти молекули вихідних речовин для того, щоб їх зіткнення було активним, називається *енергетичним бар'єром реакції*.

Енергія активації – це надлишок енергії, яку можна повідомити або передати одному моль речовини.

Енергія активації відчутно впливає на значення константи швидкості реакції і її залежності від температури: чим більше E_a , тим менше константа швидкості і тим значніше впливає на неї зміна температури.

Константа швидкості реакції пов'язана з енергією активації складною залежністю, описаною рівнянням Арреніуса:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}},$$

де А – предекспоненційний множник; E_a – енергія активації; R – універсальна газова стала (8,31 Дж/ (моль · К); Т – абсолютна температура.

Однак спостерігаються константи швидкості реакції, як правило, набагато менше, обчислених за рівнянням Арреніуса. Тому рівняння для константи швидкості реакції видозмінюють наступним чином: (Мінус перед усією дробом) множник призводить до того, що температурна залежність константи швидкості відрізняється від рівняння Арреніуса. Оскільки енергія активації по Арреніусу розраховується як тангенс кута нахилу логарифмічною залежності швидкості реакції від зворотної температури, то виконавши те ж саме з рівнянням.

Гетерогенної реакції, хімічні реакції за участю речовин, що знаходяться в різних фазах і складових в сукупності створюють гетерогенну систему. Типові

гетерогенні реакції:

- розкладання солей з утворенням газоподібних і твердих продуктів ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$),
- відновлення оксидів металів воднем або вуглецем ($\text{PbO} + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}$),
- розчинення металів в кислотах ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$),
- взаємодія твердих реагентів ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$).

В особливий клас виділяють гетерогенно-каталітичні реакції, що протікають на поверхні каталізатора; при цьому реагенти і продукти можуть і не перебувати в різних фазах. Напрямок, при реакції $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, що протікає на поверхні залізного каталізатора, реагенти і продукт реакції знаходяться в газовій фазі і утворюють гомогенну систему.

Особливості гетерогенних реакцій обумовлені участю в них конденсованих фаз. Це ускладнює перемішування і транспорт реагентів і продуктів; можлива активація молекул реагентів на поверхні розділу фаз. Кінетика будь-якої гетерогенної реакції визначається як швидкістю самого хімічного перетворення, так і процесами перенесення (дифузією), необхідними для поповнення витрати реагентів і видалення з реакційної зони продуктів реакції.

За відсутності дифузійних ускладнень швидкість гетерогенної реакції пропорційна розмірам реакційної зони; так називається питома швидкість реакції, розрахована на одиницю поверхні (або обсягу) реакційної зони, не змінюється в часі; для простих (однотадійних) реакцій вона може бути визначена на основі закону діючих мас. Цей закон не виконується, якщо дифузія речовин протікає повільніше, ніж хімічна реакція; в цьому випадку спостерігається швидкість гетерогенної реакції описується рівняннями дифузійної кінетики.

4. Ланцюгові реакції. Зворотні і незворотні реакції. Гомогенні і гетерогенні реакції.

Ланцюгова реакція – хімічна або ядерна реакція, в якій поява проміжної активної частинки (радикала, атома або збудженої молекули — у хімічних, нейтрона — у ядерних процесах) викликає велику кількість (ланцюг) перетворень початкових молекул або ядер внаслідок регенерації активної частинки в кожному елементарному акті реакції (у кожній ланці).

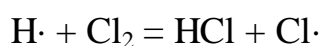
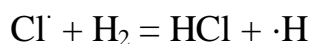
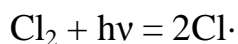
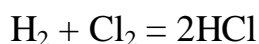
Проста ланцюгова реакція – ланцюгова реакція, яка проходить без розгалуження ланцюга реакції, тобто в усіх елементарних реакціях росту

ланцюга з однієї активної частинки утворюється лише одна інша активна частинка.

У вивчених *нерозгалужених* хімічних ланцюгових реакціях активні центри – вільні атоми й радикали, здатні легко, з малою енергією активації реагувати з початковими молекулами, утворюючи поряд з молекулою продукту також новий активний центр. У *розгалужених* хімічних ланцюгових реакціях як активні центри можуть виступати також збуджені молекули, а у так званих *вироджено-розгалужених реакціях* – також нестабільні молекули проміжних речовин.

Хімічні процеси з нерозгалуженими ланцюгами можна розглянути на прикладі фотохімічної реакції між воднем і хлором. У цій ланцюговій реакції молекула хлору, поглинаючи квант світла, розпадається на два атоми. Кожний з атомів хлору, що утворилися, починає ланцюг хімічних перетворень; у цьому ланцюзі атоми хлору й водню виступають як активні частинки.

Розрізняють ланцюгові реакції з нерозгалуженим ланцюгом і розгалуженої, коли взаємодія вільного радикала з молекулою початкової речовини приводить до освіти не одного, а двох або більшого числа нових активних центрів. Приклад нерозгалуженого ланцюга – реакція синтезу HCl:



З розгалуженим ланцюгом: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \cdot\text{H}^+ + \cdot\text{OH}^-$.

До ланцюгових реакцій належать і ядерні реакції. Тут роль активної частинки грає нейтрон, проникнення якого в ядро атома приводить до його розпаду, що супроводжується виділенням великої енергії і утворенням нових нейтронів, що продовжують ланцюг ядерних реакцій.

Довжина ланцюга може бути дуже велика – число повторюваних елементарних реакцій продовження ланцюга на один зароджений активний центр може досягати десятків і сотень тисяч. Обрив ланцюгів відбувається в результаті рекомбінації атомів в об'ємі реактора, захоплення атомів його стінкою з наступною рекомбінацією на стінці, утворення неактивного радикала при реакції активних центрів з молекулами завжди присутніх домішок (наприклад, при реакції між атомарним воднем і молекулами кисню –

домішками з утворенням радикала HO_2^{\bullet} : цей радикал в умовах не дуже високих температур не реагує з вихідними молекулами).

Під фазою розуміють сукупність однорідних частин системи з однаковими фізичними і хімічними властивостями і відокремлених один від одного поверхнею розділу.

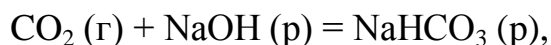
Все різноманіття реакцій з цієї точки зору можна розділити на два класи.

1. *Гомогенні (однофазні) реакції*. До них відносять реакції, що відбуваються у газовій фазі, і цілу низку реакцій, що перебігають у розчинах.

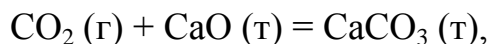
2. *Гетерогенні (багатофазні) реакції*. До них відносять реакції, в яких реагенти і продукти реакції перебувають в різних фазах.

Наприклад:

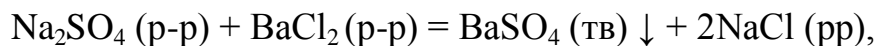
- газожідкофазні реакції



- газотвердофазні реакції



- жідкотвердофазні реакції



- жідкогазотвердофазні реакції

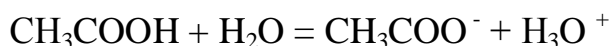


Класифікація реакцій за типом переносимих частинок

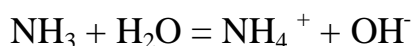
1. Протолітичні реакції

До протолітичних реакцій відносять хімічні процеси, суть яких полягає в перенесенні протона від одних реагуючих речовин до інших.

В основі цієї класифікації лежить протолітична теорія кислот і підстав, відповідно до якої кислотою вважають будь-яка речовина, що віддає протон, а підставою - речовина, здатна приєднувати протон, наприклад



кислота I і основа I основа I і кислота II,

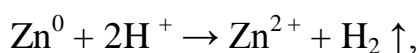


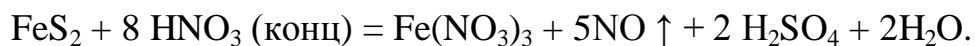
основа I і кислота II кислота II і основа II.

До протолітичних реакцій відносять реакції нейтралізації та гідролізу.

2. Окислювально-відновні реакції

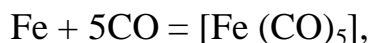
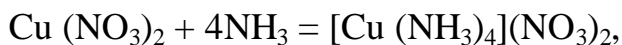
До таких відносять реакції, в яких реагуючі речовини обмінюються електронами, змінюючи при цьому ступені окислення атомів елементів, що входять до складу реагуючих речовин. Наприклад:





3. Ліганднообмінні реакції

До таких відносять реакції, в ході яких відбувається перенесення електронної пари з утворенням ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Наприклад:



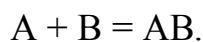
Характерною особливістю лігандо обмінних реакцій є те, що утворення нових сполук, які називаються комплексними, відбувається без зміни ступеня окислення.

4. Реакції атомно-молекулярного обміну.

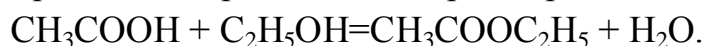
До даного типу реакцій належать багато з досліджуваних в органічній хімії реакцій заміщення, що протікають по радикальному, електрофільного або нуклеофільного механізму.

Зворотні і незворотні хімічні реакції. Оборотними називають такі хімічні процеси, продукти яких здатні реагувати один з одним у тих же умовах, в яких вони отримані, з утворенням вихідних речовин.

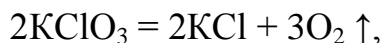
Для оборотних реакцій рівняння прийнято записувати в такий спосіб



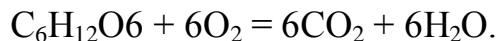
Дві протилежно спрямовані стрілки вказують на те, що при одних і тих же умовах одночасно протікає як пряма, так і зворотна реакція, наприклад



Необоротними називають такі хімічні процеси, продукти яких не здатні реагувати один з одним з утворенням вихідних речовин. Прикладами необоротних реакцій може служити розкладання бертолетової солі при нагріванні:



або окислення глюкози киснем повітря



5. Каталіз, каталізатори.

Збільшити швидкість реакції можна також за допомогою каталізаторів. Їх вживання набагато вигідніше, ніж підвищення температури, оскільки воно не завжди здійснюється. Речовини, що не витрачаються в результаті протікання реакції, але, що збільшують її швидкість називаються **каталізаторами**. Речовини, що уповільнюють швидкість хімічних реакцій називаються

інгібіторами. Реакції, що відбуваються під дією каталізаторів, називаються **каталітичними**.

У більшості випадків дія каталізатора пояснюється тим, що він знижує енергію активації реакції. У присутності каталізатора реакція проходить через інші проміжні стадії, ніж без нього, причому ці стадії енергетично більш вигідні.

За *принципом фазового стану реагентів та каталізаторів* розрізняють такі типи каталізу:

- гомогенний – каталізатор та реагенти знаходяться в одній фазі
 - газофазний
 - рідиннофазний
- гетерогенний – каталізатор та реагенти знаходяться в різних фазах
 - каталіз рідкими каталізаторами, які збільшують швидкість взаємодії між рідинами та газами або між рідинами, що не змішуються
 - каталіз твердими каталізаторами, які прискорюють взаємодії між рідкими та газоподібними речовинами
- мікрогетерогенний – процеси відбуваються у рідкій фазі за участі колоїдних часток металів в ролі каталізатора
- ферментативний – процеси у біологічних системах за участі білкових сполук – ферментів.

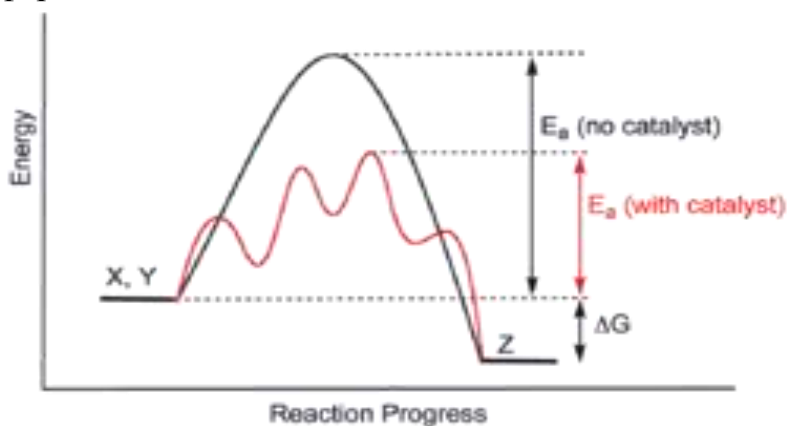


Рисунок 2 – Зміна однієї каталізованої реакції кількома проміжними з меншим енергетичним ефектом

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

Гомогенний каталіз здійснюється в тих випадках, коли реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі.

При *гетерогенному* каталізі каталізатор в реагуючій системі знаходиться в самотійній фазі. Як каталізатори при гетерогенному каталізі використовуються перехідні метали, їх оксиди і солі.

Дія каталізатора заснована на тому, що він вступає у взаємодію з реагуючими речовинами з утворенням проміжних продуктів і тим самим спрямовує процес по новому реакційному шляху.

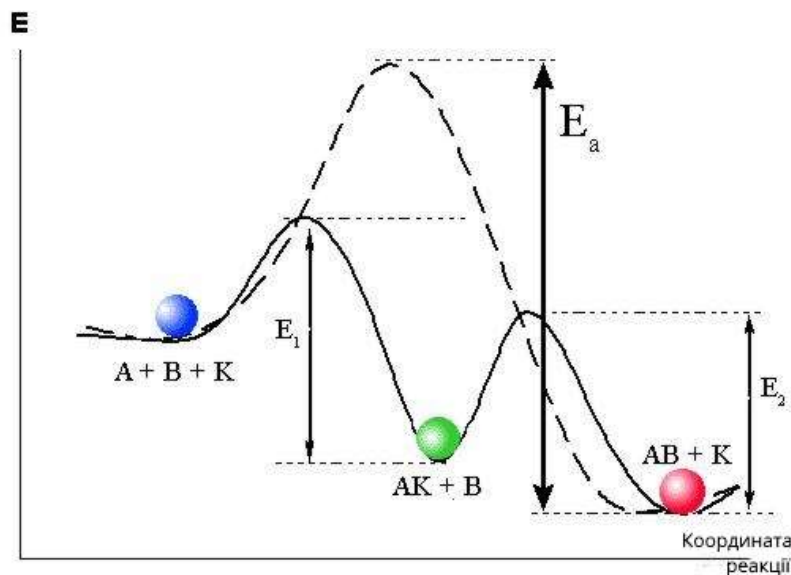
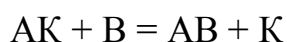
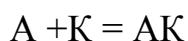


Рисунок 3 – Динаміка каталітичного процесу в часі

При гомогенному каталізі каталізатор утворює реакційно здатні продукти, наприклад в загальному вигляді: $A + B \xrightarrow{K} AB$



Складніший механізм гетерогенного каталізу. В ході гетерогенних реакцій виділяють три основні стадії:

- підведення реагуючої речовини до поверхні розділу фаз;
- хімічна реакція на поверхні розділу фаз;
- відведення продукту реакції від поверхні розділу фаз.

Стадія, визначальна швидкість протікання реакції називається лімітуючою, тобто перебігає повільніше за інші. Якщо найбільш поволі йде хімічна реакція, то процес протікає в кінетичній області, в цьому випадку необхідно усилити ті чинники (концентрацію початкових речовин, температуру, вживання каталізатора і т.п.), які впливають особливо на швидкість реакції.

Якщо загальну швидкість процесу лімітує підведення реагентів або відведення продуктів, то це значить, що процес відбувається в дифузійній області. Отже, необхідно усилити ті чинники, які сприяють збільшенню швидкості дифузії (перемішування, підвищення температури і концентрації, перехід системи з багатозфазної в однофазну).

Дуже велику роль грає каталізатор в біологічних системах. Каталізатори, називаються в цьому випадку ферментами і є простими або складними білками.

Відомі також ряд складніших реакцій, таких як горіння, вибух, окислення вуглеводнів і полімеризація, що мають назву ланцюгових. Вони лімітуються вільними радикалами, за рахунок яких відбувається перетворення неактивних молекул в активні.

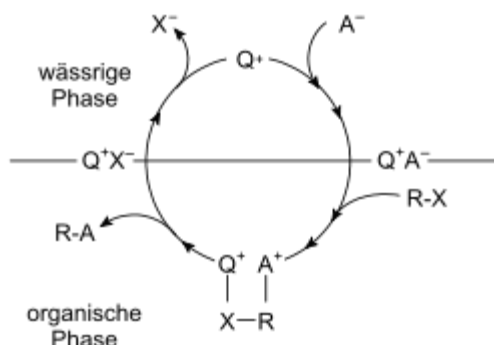
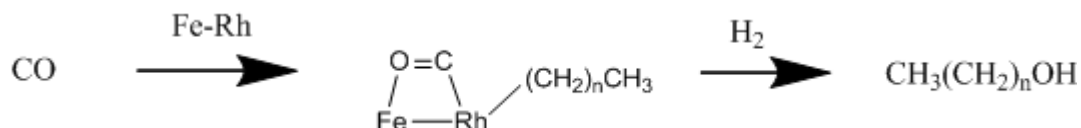


Рисунок 4 – Процес каталізу на поверхні Q між водною та органічною фазами

Легкість відділення газової або рідкої реакційної суміші від твердого каталізатору послугувала причиною широкого використання гетерогенного каталізу. Більшість нині існуючих промислових процесів — реакції між газоподібними реагентами за участі твердих каталізаторів.

Одним з прикладів гетерогенного каталізу є гідрування монооксиду вуглецю на поверхні залізо–родієвого каталізатору:



Процес каталізу на поверхні твердого каталізатору відбувається в кілька елементарних стадій:

1. дифузія реагентів з потоку речовин до поверхні каталізатору;
2. хемосорбція у порах поверхні;
3. перегрупування атомів з утворенням поверхневих комплексів;
4. десорбція продуктів з поверхні;
5. дифузія від поверхні до потоку речовин.