ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

ЛЕКЦИЯ 6. ТЕМА 1.6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химической реакцией (химическим превращением) называется процесс, при котором из одних веществ образуются другие, отличные от исходных по составу и свойствам. Ядра атомов при этом не изменяются — перестраиваются лишь электронные оболочки и порядок соединения атомов. Реакция сопровождается разрывом одних и образованием других химических связей, что энергетически выражается в поглощении или выделении теплоты. Вещества, вступающие в реакцию, называют реагентами, а образующиеся — продуктами реакции. Условиями протекания большинства реакций являются нагревание, измельчение и перемешивание веществ; нередко применяют растворы и катализаторы.

1. Классификация химических реакций

Единой классификации химических реакций не существует; их систематизируют по нескольким независимым признакам:

- **по числу и составу исходных веществ и продуктов** — реакции соединения, разложения, замещения, обмена (эта классификация относится преимущественно к неорганической химии);
- **по изменению степеней окисления атомов** — окислительно-восстановительные реакции и реакции, протекающие без изменения степеней окисления;
- **по тепловому эффекту** — экзотермические и эндотермические;
- **по обратимости** — обратимые и необратимые;
- **по участию катализатора** — каталитические и некаталитические;
- **по агрегатному состоянию фаз** — гомогенные и гетерогенные;
- **по наличию границы раздела фаз и механизму передачи электронов** — гомо- и гетеролитические реакции (в органической химии).

Рассмотрим эти типы последовательно.

2. Реакции соединения, разложения, замещения, обмена

Реакции соединения — реакции, в которых из двух или более веществ образуется одно сложное вещество:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

Продуктом может быть и сложное вещество из простых: $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$.

Реакции разложения — реакции, в которых из одного вещества образуются два или более новых вещества. К ним относятся разложение оснований, кислот и солей:

$$2KClO_3 \xrightarrow{t,\ MnO_2} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2\uparrow$$

Реакции замещения — реакции, в которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в сложном соединении. Типичный пример — взаимодействие металлов с растворами кислот и солей:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

Направление замещения определяется положением металла в электрохимическом ряду активности: металл, стоящий левее, вытесняет из соли металлы, стоящие правее.

Реакции обмена — реакции, в которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

В ионном виде такие реакции записываются через полную и сокращённую ионные уравнения; реакции обмена в растворах протекают до конца при образовании осадка, газа или слабого электролита (чаще всего воды — реакция нейтрализации).

3. Каталитические реакции

Катализатор — вещество, изменяющее скорость химической реакции, но не расходующееся в её результате. Катализаторы ускоряют реакцию, снижая энергетический барьер: они изменяют путь реакции, позволяя ей протекать через промежуточные частицы с меньшей энергией активации. Катализатор не смещает химическое равновесие и не изменяет тепловой эффект реакции — он лишь сокращает время достижения равновесия.

Различают **гомогенный катализ** (катализатор и реагенты находятся в одной фазе, например окисление SO_2 в SO_3 в присутствии газообразного NO) и **гетерогенный катализ** (реагенты и катализатор — в разных фазах; катализатор образует самостоятельную фазу, например железный катализатор в синтезе аммиака или платина при каталитическом крекинге нефти).

Вещества, замедляющие реакцию, называют ингибиторами. Особое значение имеют **ферменты** — биологические катализаторы белковой природы: они ускоряют процессы в организмах в миллионы раз и обладают высокой специфичностью.

Примеры каталитических реакций:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{Fe} 2NH_3$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O + O_2\uparrow$$

4. Экзотермические и эндотермические реакции. Тепловой эффект. Термохимические уравнения

Каждая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты. Разрушение связей в исходных веществах требует затрат энергии, образование новых связей — выделяет её. Соотношение этих величин и определяет тепловой эффект реакции.

Экзотермические реакции протекают с выделением теплоты во внешнюю среду: горение, окисление, реакции нейтрализации, большинство реакций соединения.

Эндотермические реакции протекают с поглощением теплоты: разложение известняка, электролиз, разложение воды, фотосинтез.

Тепловым эффектом реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда температуры исходных веществ и продуктов одинаковы. Тепловой эффект измеряют в калориметрах; его единица в СИ — кДж.

Термохимическим уравнением называется уравнение реакции, в котором указан тепловой эффект (если реакция экзотермическая, тепловой эффект обозначают со знаком «+» справа от уравнения; если эндотермическая — со знаком «−»; в современной записи используют также обозначение ΔH: отрицательное значение ΔH соответствует экзотермической реакции).

Примеры:

$$\mathrm{C + O_2 = CO_2 + 394\ кДж}$$

$$\mathrm{CaCO_3 = CaO + CO_2 - 178\ кДж}$$

Термохимические уравнения позволяют вести количественные расчёты: если известно количество теплоты, выделяющееся при сгорании определённой массы топлива, можно вычислить массу вещества по заданному количеству теплоты. Важнейшая величина здесь — **теплота образования**: тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях.

5. Скорость химической реакции и факторы, влияющие на неё

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагирующих веществ (или продуктов) в единицу времени. Для гомогенных реакций:

$$v = \pm\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

где Δc — изменение молярной концентрации, Δt — промежуток времени. Скорость всегда положительна; знак «−» используют, если скорость рассчитана по расходу реагента. Для гетерогенных реакций скорость относят к единице площади поверхности раздела фаз.

Скорость реакции зависит от следующих факторов:

Природа реагирующих веществ. Каждая реакция имеет собственную энергию активации — избыточную энергию, которой должны обладать молекулы, чтобы при столкновении прореагировать. Чем меньше энергия активации, тем выше скорость. Так, растворы сильных кислот реагируют с металлами и щелочами быстро, тогда как реакции с участием ковалентно связанных молекул протекают медленно.

Концентрация реагирующих веществ. Чем больше концентрация, тем чаще происходят столкновения молекул и тем выше скорость. Количественно эту зависимость описывает **закон действующих масс** (К. Гульдберг, П. Вааге, 1867): скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Для реакции $aA + bB = cC + dD$:

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$$

где k — константа скорости, зависящая от природы веществ и температуры, но не от концентрации. Закон справедлив для простых (элементарных) реакций; концентрации твёрдых веществ в уравнение не включают.

Температура. При повышении температуры скорость растёт, поскольку увеличивается доля молекул с энергией, достаточной для протекания реакции (активных молекул). Приближённо эту зависимость описывает **правило Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10 °C скорость реакции возрастает в 2–4 раза:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где γ — температурный коэффициент скорости.

Площадь поверхности соприкосновения (для гетерогенных реакций). Чем мельче частицы реагирующего твёрдого вещества, тем больше площадь поверхности контакта с другим веществом и тем выше скорость. Поэтому порошкообразный цинк реагирует с соляной кислотой заметно быстрее, чем гранулы, а угольная пыль воспламеняется при таких условиях, при которых кусковой уголь устойчив.

Катализаторы. Как указано выше, катализаторы снижают энергию активации и многократно ускоряют реакции; ингибиторы, напротив, замедляют их. Присутствие катализатора не изменяет положение равновесия, поэтому для обратимых реакций подбирают катализаторы, ускоряющие как прямую, так и обратную реакцию в равной мере.

6. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие

Обратимыми называются реакции, которые при одних и тех же условиях протекают одновременно в прямом и обратном направлениях:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Обратимы, как правило, процессы, протекающие в закрытых системах, — синтез аммиака, окисление сернистого газа, ионизация слабых кислот и оснований. Практически необратимы в данных условиях горение, реакции, сопровождающиеся выделением газа или образованием осадка, а также реакции в растворах, где один из продуктов связывается необратимо.

Химическим равновесием называется состояние обратимой реакции, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. В равновесии концентрации всех веществ остаются постоянными во времени — их называют **равновесными концентрациями**. Химическое равновесие динамично: обе реакции продолжаются, но с равными скоростями.

Для равновесной реакции $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$ отношение произведений равновесных концентраций — **константа равновесия**:

$$K = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

При данной температуре K постоянна и характеризует полноту протекания реакции: чем больше K, тем выше выход продуктов.

Способы смещения химического равновесия

Смещение равновесия описывает **принцип Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие.

1. **Изменение концентраций.** При увеличении концентрации исходных веществ или удалении продуктов равновесие смещается в сторону образования продуктов; при увеличении концентрации продуктов — в сторону реагентов.
2. **Изменение давления** (влияет на реакции с участием газов). Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молей газа. Например, в реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ слева 4 объёма газа, справа 2, поэтому повышение давления увеличивает выход аммиака. Если число молей газа слева и справа одинаково ($H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$), давление не влияет на равновесие.
3. **Изменение температуры.** Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического направления, понижение — в сторону экзотермического. Поскольку прямая реакция в синтезе аммиака экзотермична, равновесие смещается в сторону NH_3 при понижении температуры — однако низкая температура замедляет реакцию, поэтому процесс ведут при умеренной температуре с катализатором, сочетая оба эффекта.
4. **Катализатор** равновесие не смещает, а лишь ускоряет его достижение.

7. Окислительно-восстановительные реакции

Степень окисления

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный в предположении, что все связи в молекуле ионные. Степень окисления может быть положительной, отрицательной или нулевой. Основные правила её определения:

- степень окисления атомов в простых веществах равна нулю;
- водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1 (кроме гидридов металлов, где она равна −1), кислород — −2 (кроме пероксидов, где −1, и соединений с фтором, где +2);
- алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, в ионе — заряду иона.

Окислитель и восстановитель

Окислительно-восстановительными (redox) реакциями называются реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов, — то есть переходом электронов от одних атомов (или ионов) к другим.

- **Окислитель** — вещество, принимающее электроны; при этом оно восстанавливается, то есть его степень окисления понижается.
- **Восстановитель** — вещество, отдающее электроны; при этом оно окисляется, то есть его степень окисления повышается.

Классические окислители — неметаллы-типичные (F2F2, O2O2, Cl2Cl2), перманганат калия, дихромат калия, азотная и концентрированная серная кислоты. Классические восстановители — активные металлы, водород, углерод, монооксид углерода, сероводород и сульфиты, а также низшие степени окисления неметаллов.

Метод электронного баланса

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса. Его суть: число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Метод реализуется в следующей последовательности:

1. Определяют степени окисления всех атомов до и после реакции и находят атомы, изменившие степени окисления.
2. Составляют полуреакции: записывают отданные и принятые электроны.
3. Находят наименьшее общее кратное числа отданных и принятых электронов и подбирают множители — коэффициенты, уравнивающие число электронов.
4. Вписывают коэффициенты в уравнение и уравнивают оставшиеся атомы.

Пример. Взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой:

$$\overset{0}{\mathrm{Cu}} + \mathrm{HNO_3} \rightarrow \overset{+2}{\mathrm{Cu}}(\mathrm{NO_3})_2 + \overset{+4}{\mathrm{NO_2}} + \mathrm{H_2O}$$

Полуреакции:

$$\overset{0}{\mathrm{Cu}} - 2e^- \rightarrow \overset{+2}{\mathrm{Cu}}$$

$$\overset{+5}{\mathrm{N}} + e^- \rightarrow \overset{+4}{\mathrm{N}}$$

Наименьшее общее кратное — 2; множители — 1 и 2. Итоговое уравнение:

$$\mathrm{Cu} + 4\mathrm{HNO_3} = \mathrm{Cu(NO_3)_2} + 2\mathrm{NO_2}\uparrow + 2\mathrm{H_2O}$$

Ещё один пример — восстановление перманганата калия сульфитом калия в кислой среде:

$$2\mathrm{KMnO_4} + 5\mathrm{K_2SO_3} + 3\mathrm{H_2SO_4} = 2\mathrm{MnSO_4} + 6\mathrm{K_2SO_4} + 3\mathrm{H_2O}$$

Здесь марганец восстанавливается от +7 до +2 (принимает 5 электронов на атом), сера окисляется от +4 до +6 (отдаёт 2 электрона); общее кратное — 10, отсюда коэффициенты 2 и 5.

Метод электронного баланса — основной инструмент записи окислительно-восстановительных реакций в общей химии; в более строгих расчётах используют метод полуреакций (ионно-электронный метод), учитывающий среду раствора.

Рассмотренная классификация охватывает химические реакции с разных сторон: по составу и количеству веществ, по тепловому эффекту, обратимости, участию катализатора, фазовому состоянию и изменению степеней окисления. Кинетические закономерности (зависимость скорости от концентрации, температуры, поверхности контакта и катализатора) и термодинамические представления (тепловой эффект, направление смещения равновесия по принципу Ле Шателье) дают взаимодополняющие инструменты управления химическими процессами. Практическое значение этих знаний определяется тем, что практически вся современная химическая технология — от получения металлов и удобрений до синтеза полимеров и фармацевтических препаратов — строится на целенаправленном выборе условий протекания реакций.