

Учение химическом процессе. Кинетика химических реакций.

Лекция

профессор кафедры химического и экологического образования

Юлия Юрьевна Гавронская

Вопрос 1

**ЧТО ИЗУЧАЮТ В ШКОЛЕ О
СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ?**

8 Класс

Узбекистан

ХИМИЯ 8



Изменение концентраций веществ, участвующих в химической реакции, за единицу времени называется скоростью химической реакции.

Например, начальная концентрация вещества, вступающего в реакцию, равна 1 моль/л. Через 10 с, в течение которых продолжалась реакция, концентрация этого вещества составила 0,4 моль/л. Скорость совершившейся реакции определяется путем выполнения следующих действий.

Скорость химической реакции – v . В течение реакции концентрация вещества уменьшилась на 0,6 моль/литр (1 моль/л – 0,4 моль/л = 0,6 моль/л). Продолжительность реакции – 10 с:

$$v = \frac{c_1 - c_2}{t} = \frac{1 \text{ моль/л} - 0,4 \text{ моль/л}}{10 \text{ с}} = \frac{0,6 \text{ моль/л}}{10 \text{ с}} = 0,06 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Следовательно, скорость этой реакции равна 0,06 моль/л · с.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции.

1. *Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций.*

При изучении химических свойств кислорода в курсе химии 7 класса вы узнали, что на воздухе сера горит очень медленно, а в присутствии чистого кислорода быстро сгорает ярким пламенем. При горении серы в присутствии чистого кислорода количество молекул кислорода, ударяющихся о поверхность серы, намного больше, чем в воздухе. Это связано с тем, что кислород занимает 21 % объема воздуха.

Скорость химических реакций равна произведению концентраций веществ, участвующих в реакции. Например, для реакции $mA + nB = C$ $v = k [A]^m \cdot [B]^n$, где $[A]$ и $[B]$ — молярные концентрации веществ А и В, k — коэффициент пропорциональности.

2. *Влияние температуры на скорость химических реакций.*

При повышении температуры каждый раз на 10°C скорость реакции увеличивается в 2—4 раза: $v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$,

где v_{t_2} — скорость реакции при температуре t_2 ; v_{t_1} — скорость реакции при температуре t_1 ; γ — температурный коэффициент скорости химической реакции. Например, при температурном коэффициенте скорости реакции $\gamma = 2$ и повышении температуры среды до 40°C скорость данной реакции увеличивается в 16 раз; до 50°C — в 32 раза, до 70°C — в 128 раз. Такое резкое увеличение скорости реакции можно объяснить ускорением движения молекул и увеличением частоты их столкновений, а также возрастанием количества активных молекул. Скорость химических реакций зависит также от природы реагирующих веществ, поверхности твердых веществ и катализатора (вспомните понятие о катализаторах из курса химии 7 класса).

3. *Влияние природы веществ на скорость химической реакции.*

Влияние воды на металлы калий, натрий, железо и медь вы изучали в 7 классе:

- а) реакция $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$ протекает настолько быстро, что выделяющийся водород сгорает. Реакция сопровождается горением;
- б) реакция $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$ протекает быстро, но медленнее, чем реакция воды с калием;
- в) взаимодействие железа с водой происходит при участии атмосферного кислорода в течение длительного времени;
- г) медь не взаимодействует с водой.

4. *Для твердых веществ скорость реакции прямо пропорциональна поверхности веществ, вступающих в реакцию.*

Рассмотрим эту зависимость на примере реакции соединения железа с серой.

Реакция $Fe + S = FeS$ протекает быстрее до строго определенной степени измельчения частиц железа. При увеличении степени измельчения частиц до порошкообразного состояния скорость реакции ослабевает, так как происходит спекание, которое снижает взаимное столкновение молекул.

5. *Влияние катализатора на скорость химической реакции.*

Реакция расщепления пероксида водорода ускоряется в присутствии MnO_2 . Процесс получения оксида серы(VI) ускоряется в присутствии катализатора оксида ванадия(V).

🔍 *Вещества, которые ускоряют химические реакции, но сами остаются без изменений, называются **катализаторами**.*

Ингибиторы — это вещества, которые снижают возможность веществ вступать в химическую реакцию.

Элементы ЗУН: скорость химической реакции, концентрация, температура, температурный коэффициент скорости, столкновения молекул, катализатор, ингибитор.

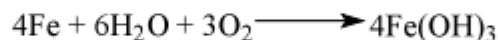
V РАЗДЕЛ. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

22 § Понятие о скорости реакции

Химическая реакция – это процесс, в котором, от уже существовавших молекул, атомов или ионов образуются новые молекулы, атомы или ионы. Каждая химическая реакция имеет свою определенную скорость. Некоторые химические реакции завершаются довольно быстро, другие могут продолжаться часами и даже днями. Очень быстрые химические реакции обычно протекают со взрывом. Процесс горения пороха, горение смеси воздуха и бензина в соотношении 15:1 (соответственно) внутри цилиндра двигателя внутреннего сгорания. Если смешать растворы хлорида бария и серной кислоты, за довольно короткое время образуется белый осадок сульфата бария.



А вот коррозия железа протекает довольно долго.



Это займет много времени, чтобы получить результат.

Средняя скорость реакции – это изменение концентрации реагентов или продуктов реакции на протяжении определенного времени. Для определения средней скорости реакции используют нижеприведенную формулу.

$$v = \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2}$$

C_1 – концентрация до начала реакции(моль/л);

C_2 – концентрация после реакции(моль/л);

t_1 – начальное время;

t_2 – конечное время;

v – Средняя скорость реакции.

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

ΔC – интервал между концентрациями веществ (моль/л)

Δt – время, затрачиваемое на реакцию (минута, секунда и час);

v – средняя скорость реакции (моль / л) в секунду, моль / л мин, м / ч).

Соотношение количества вещества на объем раствора называется молярной концентрацией.

11 Класс

Узбекистан

$$\Delta C = \frac{\Delta n}{V}$$

ΔC – изменение концентрация вещества (моль/л)

Δn – разность (моль/л) между количествами вещества (в течение определенного периода времени)

V – объём колбы, где проводится реакция (л)

Принимая во внимание эту формулу, формула для определения средней скорости химических реакций выглядит следующим образом:

$$v = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t}$$

Δn – разниця между количествами вещества (в течение определенного периода времени) (моль/л)

V – объём реакционного сосуда (л)

Δt – время, затраченное на реагирование (минуты, секунды, часы)

v – средняя скорость реакции моль/л секунд, моль/л мин, моль/л, час)

Скорость химической реакции измеряется в величинах: **“моль/литр·минуты”** или **“моль/литр·секунд”**.

Для определения скорости химической реакции нужно знать: 1) количество (моль) израсходованного(образованного) вещества; 2) продолжительность реакции; 3) объём сосуда, в котором проводится данная реакция.

Факторы влияющие на скорость химической реакции

Скорость реакции зависит от:

1. От природы реагирующих веществ;
2. Концентрации растворов и газов;
3. В закрытых системах: от давления (и объема);
4. Температуры;
5. Участия катализатора и от степени измельчения (реакции с участием твёрдых веществ).

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



8 Класс Россия

§ 25. Массовая и объёмная доли компонентов смеси (раствора)	145
-----------------------------------------------------------------------	-----

ГЛАВА ЧЕТВЁРТАЯ. Изменения, происходящие с веществами

§ 26. Физические явления в химии	150
✓ § 27. Химические реакции	156
§ 28. Химические уравнения	160
§ 29. Расчёты по химическим уравнениям	167
§ 30. Реакции разложения	172
§ 31. Реакции соединения	178
§ 32. Реакции замещения	183
§ 33. Реакции обмена	188
§ 34. Типы химических реакций на примере свойств воды	192

ХИМИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ № 1. Простейшие операции с веществом

на фотографиях (рис. 94), так как из-за ти и её соединений эту реакцию в условиях водить запрещено.

Схематично экзотермические и эндотермические реакции представлены на рисунке 95.

В заключение рассмотрим, какие условия должны выполняться, чтобы произошла химическая реакция.

1. Необходимо, чтобы реагирующие вещества соприкоснулись, и чем больше площадь их соприкосновения, тем быстрее идёт химическая реакция. Поэтому твёрдые вещества измельчают и перемешивают, а хорошо растворимые вещества растворяют и растворы сливают.

2. Второе важное условие — нагревание. Некоторые реакции (как правило, экзотермические) идут без нагревания, и только для некоторых экзотермических реакций оно необходимо лишь для того, чтобы реакция началась, а вот для эндотермических реакций необходимо нагревание на протяжении всей реакции.

3. Некоторые реакции протекают под действием электрического тока, света и т. д.

1. Признаки химических реакций. 2. Условия течения химических реакций. 3. Реакции экзо- и эндотермические. 4. Реакция горения.

1 Обратитесь к электронному приложению. Изучите материал урока и выполните предложенные задания.

2 Найдите в Интернете электронные адреса, которые могут служить дополнительными источниками, раскрывающими содержание ключевых слов и словосочетаний параграфа. Предложите учителю свою помощь в подготовке нового урока — сделайте сообщение по ключевым словам и словосочетаниям следующего параграфа.

?
1 В крепко заваренный свежий чай в стакане поместите кусочек лимона или несколько кристаллов лимонной кислоты. Что наблюдаете?

(рис. 102, б). Внесённая в верхнюю часть стакана тлеющая лучинка ярко вспыхивает, доказывая наличие кислорода (рис. 102, в). В этом случае говорят о том, что реакция протекает с *большой скоростью*. Следовательно, *скорость химической реакции* — это быстрота её протекания, т. е. быстрота превращения одних веществ в другие.

Мы научились управлять скоростью химической реакции разложения пероксида водорода, и помог нам в этом оксид марганца (IV) — катализатор этой реакции.



Катализаторы — это вещества, изменяющие скорость химических реакций, но по окончании их остающиеся качественно и количественно неизменёнными.

По окончании химической реакции разложения пероксида водорода ускоривший её протекание оксид марганца (IV) не изменился. Как это можно доказать? Если вылить из химического стакана оставшийся в нём продукт реакции — воду, а затем прилить в него свежую порцию пероксида водорода, то реакция будет протекать снова.

Аналогичный процесс вы могли наблюдать, если полученную вами ранку для её обеззараживания обрабатывали перекисью водорода. Бурное выделение кислорода катализируется в этом случае содержащимся в крови биологическим катализатором — ферментом каталазой.



Биологические катализаторы белковой природы называют ферментами.

Большинство химических процессов в живых организмах протекают с участием ферментов.

Ферменты входят в состав многих стиральных порошков и помогают отстирывать пятна крови, белков, чая и других загрязнителей. С помощью ферментов варят пиво, изготавливают сыры и лекарственные средства.



Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени:

$$V_p = C_1 - C_2/t.$$

В свою очередь, под *концентрацией* понимают отношение количества вещества (как вы знаете, оно измеряется в молях) к объёму, которое оно занимает (в литрах). Отсюда нетрудно вывести единицу измерения скорости химической реакции — 1 моль/(л · с).

Изучает скорость химической реакции особый раздел химии, который называют *химической кинетикой*.

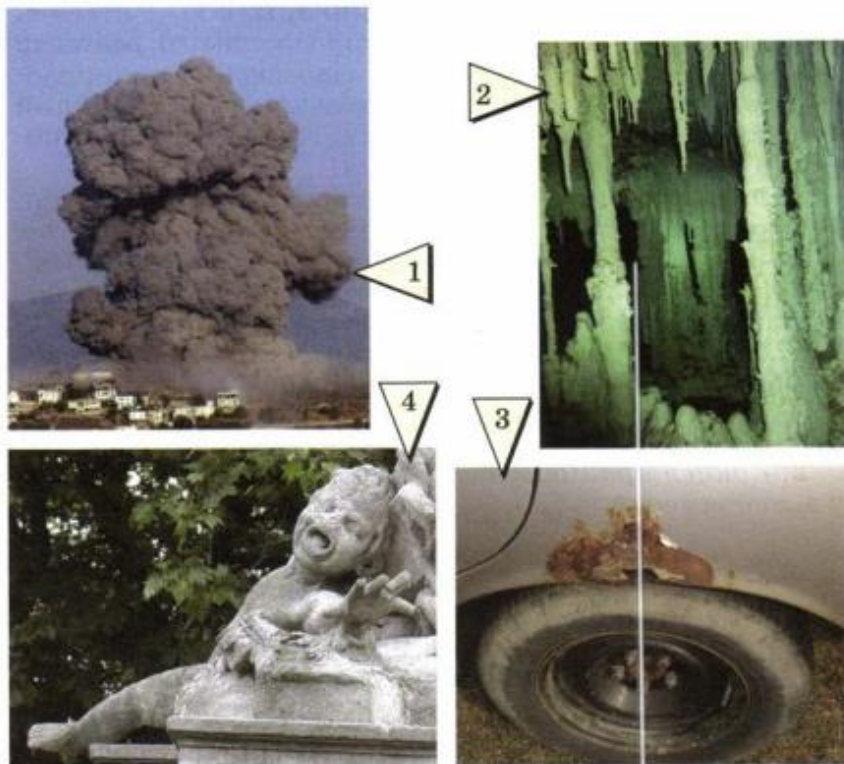


Рис. 11. Химические реакции, протекающие с огромными скоростями (1) и очень медленно (2—4)

Знание её законов позволяет управлять химической реакцией, сделать её быстрее или медленнее.

От каких же факторов зависит скорость химической реакции?

1. *Природа реагентов*. Обратимся к эксперименту.

9 Класс Россия



Лабораторный опыт № 4

Зависимость скорости химической реакции от природы реагирующих веществ на примере взаимодействия кислот с металлами

Налейте в две пробирки по 1—2 мл соляной кислоты и поместите: в 1-ю — гранулу цинка, во 2-ю — кусочек железа такого же размера. Природа какого реагента оказывает влияние на скорость взаимодействия кислоты с металлом? Почему? Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Рассмотрите их с позиции окисления-восстановления.

Далее поместите в две другие пробирки по одинаковой грануле цинка и прилейте к ним растворы кислот одинаковой концентрации: в 1-ю — соляной кислоты, во 2-ю — уксусной. Природа какого реагента оказывает влияние на скорость взаимодействия кислоты с металлом? Почему? Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Рассмотрите их с позиции окисления-восстановления.

2. *Концентрация реагирующих веществ*. Обратимся к эксперименту.



Лабораторный опыт № 5

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ на примере взаимодействия цинка с соляной кислотой различной концентрации

Налейте в три пробирки соляную кислоту: в 1-ю пробирку 3 мл, во 2-ю — 2 мл, в 3-ю — 1 мл. Затем добавьте во 2-ю пробирку 1 мл воды, а в 3-ю — 2 мл. Следова-

тельно, в пробирках одинаковые объёмы раствора кислоты, которые, однако, будут отличаться концентрацией. В какой из пробирок концентрация кислоты выше, а в какой — ниже? Поместите в каждую пробирку по грануле цинка. В какой из пробирок выделения водорода происходит интенсивнее? Почему?

Нетрудно сделать вывод: *чем выше концентрация реагирующих веществ, тем выше и скорость взаимодействия между ними.*

Концентрацию газообразных веществ для гомогенных производственных процессов повышают, увеличивая давление. Например, так поступают при производстве серной кислоты, аммиака, этилового спирта.

Фактор зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ учитывается не только на производстве, но и в других областях жизнедеятельности человека, например в медицине. Больным с заболеваниями лёгких, у которых скорость взаимодействия гемоглобина крови с кислородом воздуха низкая, облегчают дыхание с помощью кислородных подушек.

3. *Площадь соприкосновения реагирующих веществ.* Эксперимент, иллюстрирующий зависимость скорости химической реакции от этого фактора, может быть выполнен с помощью следующего опыта.



Лабораторный опыт № 6

Зависимость скорости химической реакции от площади соприкосновения реагирующих веществ

Налейте в две пробирки по 1 мл соляной кислоты и поместите: в 1-ю — гранулу цинка (или кусочек мрамора), во 2-ю — порошок цинка (или мраморную крошку). В какой из пробирок скорость выделения газа выше? Почему?

Для гетерогенных реакций: *чем больше площадь соприкосновения реагирующих веществ, тем выше скорость реакции.*

В этом вы могли убедиться на личном опыте. Чтобы разжечь костёр, щепочки, а под ним — вали мелкие, от которой и загорался весь е пожара во-соприкосно-

На производств специально, используют так в. Твёрдое вещество для повышения скорости реакции измельчают почти до состояния пыли, а затем через него пропускают снизу второе вещество, как правило газообразное. Прохождение его через мелкораздробленное твёрдое вещество создаёт эффект кипения (отсюда и название метода). Кипящий слой используется, например, при производстве серной кислоты и нефтепродуктов.



Лабораторный опыт № 7

Моделирование «кипящего слоя»

Смоделируйте «кипящий слой». Для этого на кольце лабораторного штатива закрепите кусочек сетчатой ткани. Насыпьте на неё 1—2 столовые ложки манной крупы. Снизу осторожно продувайте воздух с помощью резиновой груши или насоса. Что наблюдаете?

4. *Температура.* Обратимся к эксперименту.



Лабораторный опыт № 8

Зависимость скорости химической реакции от температуры реагирующих веществ на примере взаимодействия оксида меди (II) с раствором серной кислоты различной температуры

В две пробирки с помощью шпателя насыпьте немного чёрного порошка оксида меди (II) и прилейте в каждую по 3—4 мл раствора серной кислоты. Одну пробирку поместите в стакан с горячей водой, другую нагрейте на пламени спиртовки (*используйте пробиркодержатель*). Что наблюдаете? Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

11 класс *
Россия

11 класс профильный



и строение атома 26

ГЛАВА ВТОРАЯ. Строение вещества. Дисперсные системы и растворы

§ 6. Химическая связь	42
§ 7. Гибридизация атомных орбиталей и геометрия молекул	55
§ 8. Теория строения химических соединений.	62
§ 9. Полимеры	77
§ 10. Дисперсные системы и растворы.	90

ГЛАВА ТРЕТЬЯ. Химические реакции

§ 11. Классификация химических реакций.	99
§ 12. Почему протекают химические реакции.	118
✓ § 13. Скорость химических реакций	130
§ 14. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие.	145
§ 15. Электролитическая диссоциация	153
§ 16. Гидролиз	165

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ. Вещества и их свойства

§ 17. Классификация веществ	184
§ 18. Металлы	201

- 8 Исходя из следующих данных:
- $$\text{FeO}_{(r)} + \text{CO}_{(r)} = \text{Fe}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)} + 18,2 \text{ кДж},$$
- $$2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{CO}_{2(r)} + 566 \text{ кДж},$$
- $$Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) = 241,8 \text{ кДж/моль},$$
- вычислите тепловой эффект реакции, уравнение которой:
- $$\text{FeO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)} \longrightarrow \text{Fe}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}.$$
- Ответ: -23 кДж.

§ 13 Скорость химических реакций

Химические реакции протекают с разными скоростями (рис. 26). Очень быстро, практически мгновенно проходят реакции в водных растворах. Смешаем растворы хлорида бария и сульфата натрия — сульфат бария в виде осадка образуется немедленно. Быстро, но не мгновенно горит сера, магний растворяется в соляной кислоте, этилен обесцвечивает бромную воду. Медленно образуется ржавчина на железных предметах, налет на медных и бронзовых изделиях, гниет листва.

Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение ее зависимости от условий проведения процесса — задача *химической кинетики* — науки о за-

кономерностях протекания химических реакций во времени.

Если химические реакции происходят в однородной среде, например в растворе или в газовой фазе, то взаимодействие реагирующих веществ происходит во всем объеме. Такие реакции, как вы знаете, называют *гомогенными*.



а)



б)



в)

Рис. 26. Реакции происходят: с малой скоростью при образовании сталактитов и сталагмитов (а); со средней скоростью при вадке пищи (б); мгновенно при взрыве (в)

11 класс *

Россия

Скорость гомогенной реакции ($v_{\text{гомог}}$) определяется как изменение количества вещества в единицу времени в единице объема:

$$v_{\text{гомог}} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot V},$$

где Δn — изменение числа молей одного из веществ (чаще всего исходного, но может быть и продукта реакции); Δt — интервал времени (с, мин); V — объем газа или раствора (л).

Поскольку отношение количества вещества к объему представляет собой молярную концентрацию C , то

$$\frac{\Delta n}{V} = \Delta C.$$



Таким образом, скорость гомогенной реакции определяется как изменение концентрации одного из веществ в единицу времени:

$$v_{\text{гомог}} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right],$$

если объем системы не меняется.



Скорость гетерогенной реакции определяется как изменение количества вещества в единицу времени на единице поверхности:

$$v_{\text{гетерог}} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot S} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С} \cdot \text{М}^2} \right],$$

где S — площадь поверхности соприкосновения веществ (м^2 , см^2).

Если при какой-либо протекающей реакции экспериментально измерять концентрацию исходного вещества в разные моменты времени, то графически можно отобразить ее изменение с помощью кинетической кривой для этого реагента (рис. 27).

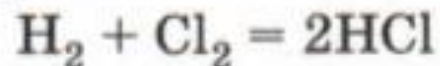
Скорость реакции не является постоянной величиной. Мы указываем лишь некоторую среднюю скорость данной реакции в определенном интервале времени.



11 класс *
Россия

Рис. 27. Изменение концентрации исходного вещества по мере протекания реакции

Представьте себе, что мы определяем скорость реакции, уравнение которой



по изменению концентрации: а) водорода H_2 ; б) хлороводорода HCl .

Одинаковые ли мы получим значения? Ведь из 1 моль водорода H_2 образуется 2 моль хлороводорода HCl , поэтому и скорость в случае б) окажется больше в 2 раза. Следовательно, значение скорости реакции зависит и от того, по какому веществу ее определяют.

Про эту реакцию поговорим в конце части 2 – она не так проста как кажется.

11 Класс
Россия

Минимальный избыток энергии, который должна иметь частица (или пара частиц), чтобы произошло эффективное соударение, называют энергией активации E_a .

Таким образом, на пути всех частиц, вступающих в реакцию, имеется энергетический барьер, равный энергии активации E_a . Когда он маленький, то находится много частиц, которые могут его преодолеть, и скорость реакции велика. В противном случае требуется «толчок». Когда вы подносите спичку, чтобы зажечь спиртовку, вы сообщаете дополнительную энергию E_a , необходимую для эффективного соударения молекул спирта с молекулами кислорода (преодоления барьера).

Энергию активации реакций определяют экспериментально. Изменяться энергия активации может в довольно широких пределах. Это видно из приведенных ниже примеров.

Уравнение реакции	Энергия активации, кДж/моль
$2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$	326
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	250

В XIX в. голландский химик Я. Х. Вант-Гофф сформулировал правило:

повышение температуры на каждые 10°C приводит к увеличению скорости реакции в 2—4 раза (эту величину называют температурным коэффициентом реакции).

При повышении температуры средняя скорость молекул, их энергия, число столкновений увеличиваются не-

значительно, зато резко повышается доля «активных» молекул, участвующих в эффективных соударениях, преодолевающих энергетический барьер реакции.

Математически эта зависимость выражается соотношением

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

где v_{t_2} , v_{t_1} — скорости реакций соответственно при конечной t_2 и начальной t_1 температурах, а γ — темпера-

экспериментального материала в 1867 г. норвежцами К. Гульдбергом и П. Вааге и независимо от них в 1865 г. русским ученым Н. И. Бекетовым был сформулирован **основной закон химической кинетики**, устанавливающий зависимость скорости реакций, протекающих в одну стадию, от концентраций реагирующих веществ:

11 класс *
Россия

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Этот закон называют также **законом действующих масс**.

Для реакции $A + B = D$ этот закон выразится так:

$$v_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B.$$

Для реакции $2A + B = D$ этот закон выразится так:

$$v_2 = k_2 \cdot C_A^2 \cdot C_B.$$

Скорость химической реакции определяется изменением количества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице объема (для гомогенных систем) или на единице поверхности (для гетерогенных систем).

Для гомогенных систем, в которых реакции протекают во всем объеме системы,

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}, \quad (1)$$

где v – скорость химической реакции, Δn – изменение количества вещества.

Активированный комплекс. Химическая реакция происходит только при контакте, при столкновении частиц реагирующих веществ (молекул, ионов, радикалов и т. д.). Однако не всякое столкновение частиц приводит к их преобразованию и к перегруппировке атомов. Если при столкновении частицы не обладают достаточной энергией, то столкновение будет «неэффективным», упругим, подобным столкновению бильярдных шаров. Если же энергия частиц будет достаточно высока, то столкновение будет «эффективным», в результате чего возникнет *активированный комплекс*, произойдет перераспределение электронной плотности, перегруппировка атомов, и образуются новые частицы – частицы продуктов реакции.

Рассмотрим такой процесс на примере реакции (рис. 31):

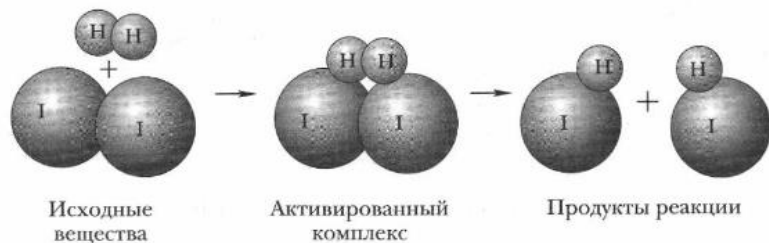
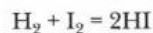
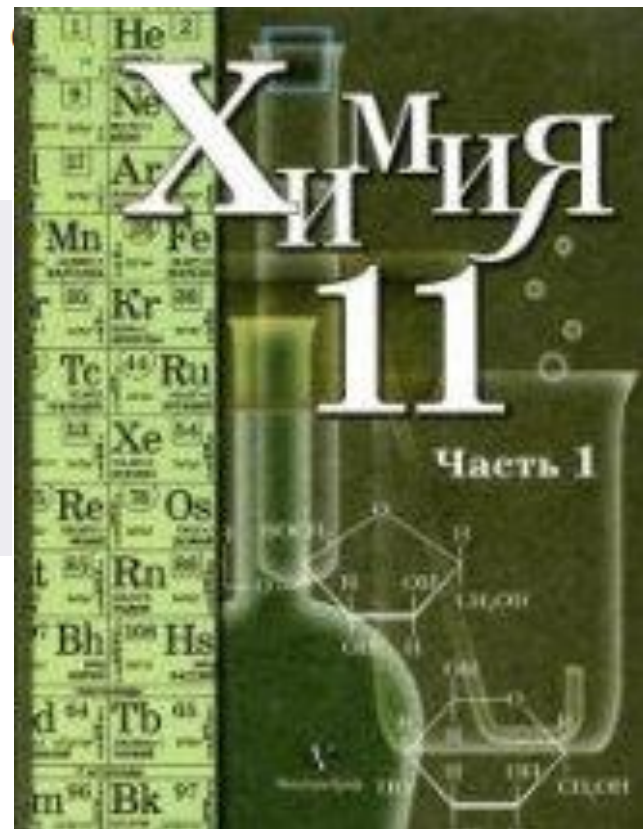


Рис. 31. Схема процесса взаимодействия частиц в ходе реакции



При повышении температуры на каждые $10\text{ }^\circ\text{C}$ скорость реакции увеличивается в среднем в 2–4 раза.

Это правило можно выразить формулой:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\Delta t/10},$$

где v – скорость реакции в нагретой или охлажденной системе, v_0 – скорость при исходной температуре, γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз увеличится скорость данной реакции при нагревании на $10\text{ }^\circ\text{C}$, $2 \leq \gamma \leq 4$.

Использование правила Вант-Гоффа имеет ряд ограничений. Оно выполняется при температурах, близких к стандартным условиям, а сам температурный коэффициент может изменяться в зависимости от температуры.

■ Более точно зависимость скорости химической реакции от температуры также выражается уравнением Аррениуса:

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

где k – константа скорости данной реакции; A – некоторый коэффициент пропорциональности (предэкспоненциальный коэффициент), зависящий от природы реагирующих веществ; e – основание натуральных логарифмов; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура в К.

11 класс *
Россия

Пусть идет реакция, описываемая уравнением:



где A, B, D, F – некоторые вещества в газовой фазе; a, b, d, f – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

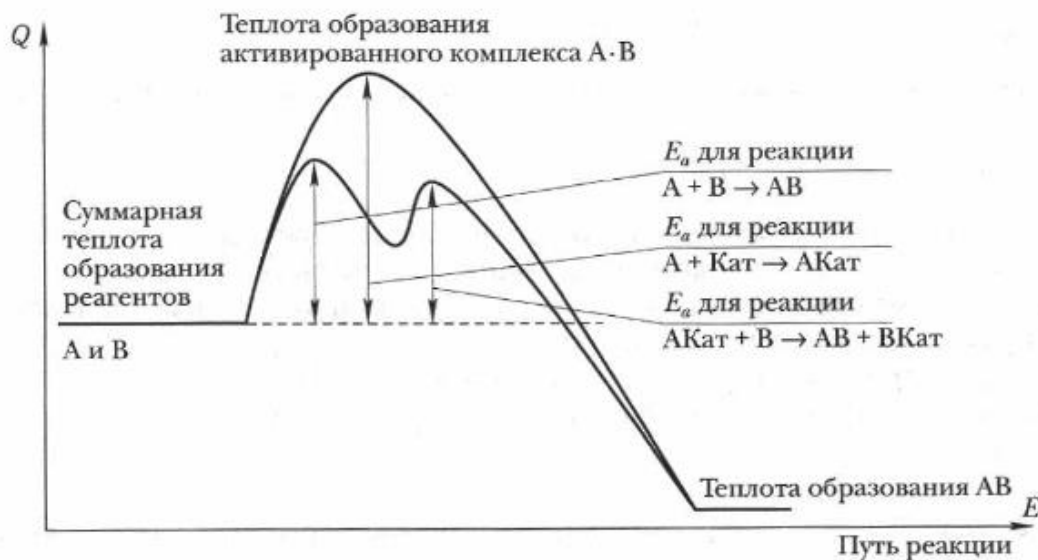
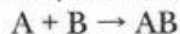
Тогда математическое выражение закона действующих масс (так называемое *кинетическое уравнение*) примет вид:

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

где $c(A)$ и $c(B)$ – молярные концентрации веществ A и B; k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости* данной реакции.

11 класс *
Россия

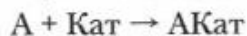
■ Катализаторы снижают энергию активации той или иной реакции за счет изменения пути ее протекания и снижения активационных барьеров. Катализаторы участвуют в промежуточных стадиях процесса, причем энергия активации каждой из этих стадий меньше энергии активации процесса без участия катализатора. Таким образом, уже гораздо больше частиц реагирующих веществ обладает энергией, достаточной для химического взаимодействия, и реакция протекает быстрее. Рассмотрим энергетическую диаграмму некоторой реакции (рис. 32):



11 класс *
Россия

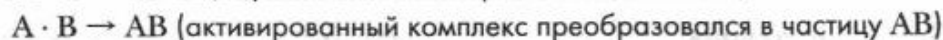
Рис. 32. Энергетическая диаграмма реакции, протекающей с участием катализатора

С участием катализатора эта реакция будет протекать по стадиям:



С учетом образования промежуточного комплекса схемы этих реакций будут выглядеть так:

а) без катализатора:



б) с участием катализатора:



§ 61

Скорость химической реакции. Закон действующих масс

Закономерности протекания химических реакций во времени изучает химическая кинетика — раздел физической химии, посвящённый скоростям реакций. На практике именно скорость во многих случаях определяет возможность использования той или иной реакции. Например, реакции горения топлива в двигателях реактивных самолётов и космических кораблей должны происходить с очень высокой скоростью для создания реактивной тяги. В то же время для автомобильного двигателя большая скорость горения топлива вредна — она приводит к износу двигателя. Поэтому знание факторов, от которых зависит скорость, крайне важно с практической точки зрения.

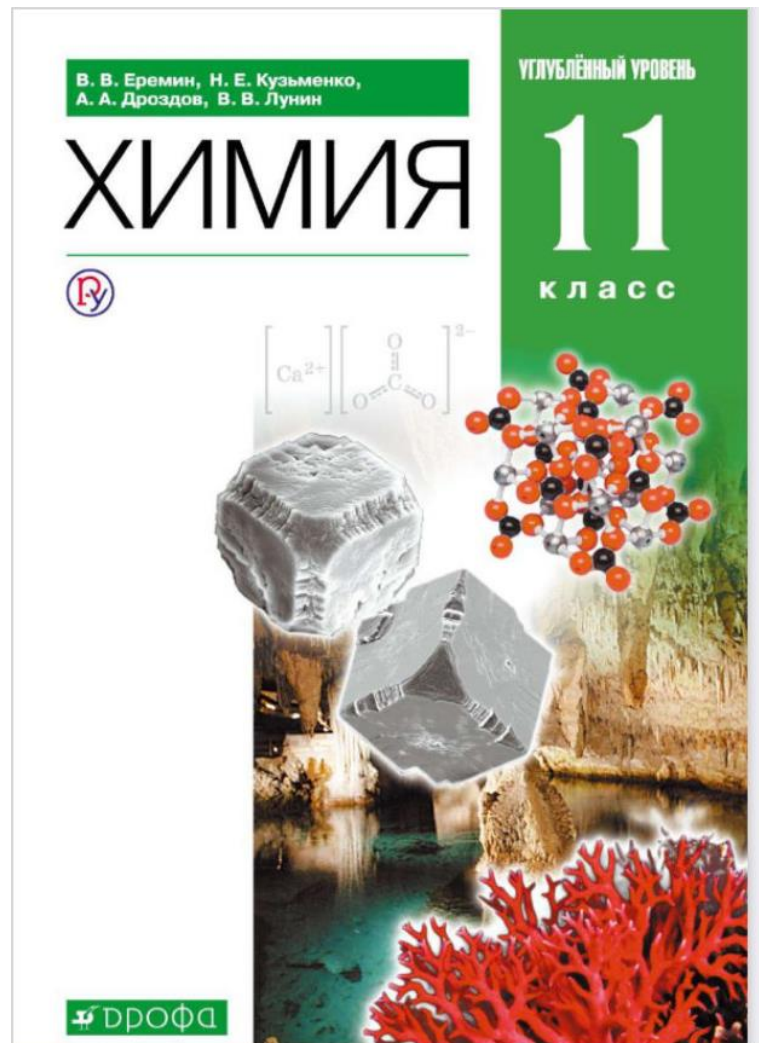
Скорость реакции показывает, сколько частиц продукта образовалось за определённое время в том объёме, в котором происходит реакция. Число частиц обычно измеряют в молях. Если за время реакции Δt в объёме V образовалось $\Delta \nu$ моль продукта, то среднюю скорость реакции r (от англ. *rate* — скорость) определяют так:

$$r = \frac{\Delta \nu}{V \Delta t} = \frac{\nu_2 - \nu_1}{V(t_2 - t_1)}$$

Если реакция протекает при постоянном объёме, то выражение для скорости упрощается путём введения молярной концентрации продукта ($c = \nu/V$):

$$r = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

Таким образом, скорость реакции показывает скорость увеличения молярной концентрации продукта реакции. Это определение скорости является общепринятым. По данной формуле можно рассчитать среднюю скорость реакции за



11 класс *
Россия

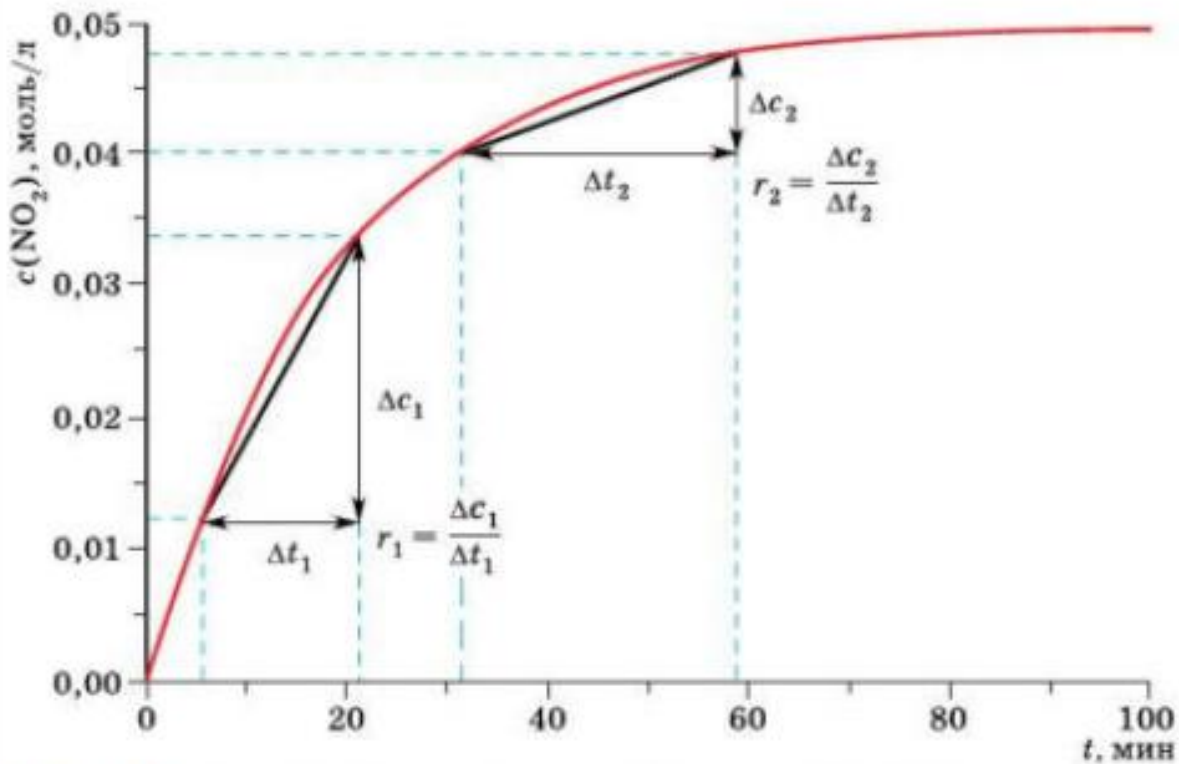
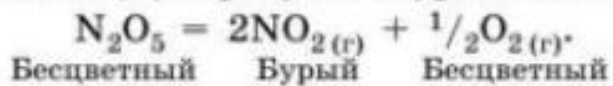


Рис. 150. Графическое распределение скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5 (в начале реакции скорость больше, чем в середине и в конце процесса)

Скорость химической реакции. Закон действующих масс

283

11 класс *
Россия

фициенту поглощения видимого света.

Рассмотрим **факторы, определяющие скорость реакции**. Важнейший из них — **концентрация реагирующих веществ**. Наш повседневный опыт говорит о том, что скорость реакции обычно увеличивается с ростом концентрации веществ. Это легко понять, если исходить из того, что почти все химические реакции в растворе или в газовой фазе происходят при столкновении молекул. Чем больше столкновений, тем больше скорость реакции, а число столкновений зависит от концентрации, поэтому концентрация определяет скорость реакции. Некоторые реакции происходят без участия частиц, при распаде молекул. Однако и в этом случае скорость реакции увеличивается с ростом концентрации молекул, тем больше распадов в единицу времени.

Для того чтобы количественно описать скорость реакции, надо понять, как протекают химические реакции.

Химические реакции редко бывают простыми. Почти все реакции, с которыми вы уже имели дело при изучении курса химии, представляют собой процессы, протекающие в несколько стадий. Так, окисление аммиака кислородом описывается уравнением



В левой части этого уравнения — семь частиц. Ясно, что все они не могут встретиться одновременно. Они реагируют друг с другом по очереди, образуя промежуточные частицы, которые затем взаимодействуют с исходными частицами, образуя продукты реакции или другие промежуточные частицы, и т. д. Таким образом, сложные реакции состоят из нескольких простых.

Существуют такие реакции, которые разбить на более простые невозможно. Их называют элементарными. **Элементарные реакции — это реакции, которые протекают в одну стадию.**

Что они собой представляют? Все химические реакции включают процессы разрыва и образования отдельных химических связей, поэтому элементарной реакцией можно считать каждый разрыв и (или) образование химической связи, протекающей через переходное состояние. Например, разложение молекулы хлора на атомы при освещении или нагревании — элементарная реакция:



Переходное состояние, или **активированный комплекс**, — конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам. Переходному состоянию отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции (рис. 151).

11 класс *
Россия

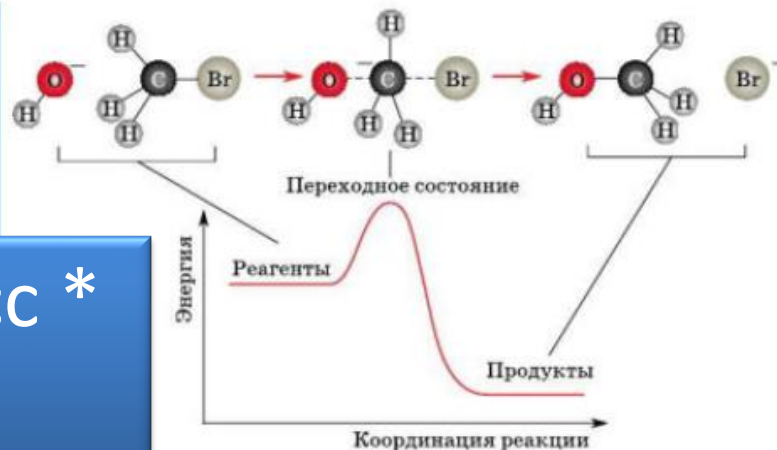
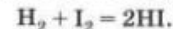


Рис. 151. Энергетическая кривая реакции щелочного гидролиза метилбромида

Реакции, включающие несколько стадий, называют **сложными**. Совокупность всех элементарных реакций, составляющих сложную реакцию, называют **механизмом реакции**. Выяснение механизмов химических реакций — одна из основных задач химической кинетики. В сложных химических реакциях участвует много частиц. Одни из них расходуются (реагенты), другие образуются (продукты), а некоторые сначала образуются, а потом расходуются. Их называют промежуточными продуктами, или **интермедиатами**. Интермедиаты обычно неустойчивы и достаточно быстро превращаются в другие интермедиаты или продукты. Они не успевают накапливаться, и их концентрация в течение всей реакции мала.

По уравнению реакции нельзя сказать, является она элементарной или сложной. Например, реакцию синтеза иодоводорода из простых веществ описывает простое уравнение:



На самом деле эта реакция является сложной. На первой стадии молекула иода при нагревании диссоциирует на атомы:



Образующиеся атомы могут либо обратно превратиться в молекулу иода:



либо столкнуться с молекулой водорода и образовать две молекулы иодоводорода:



Таким образом, механизм данной реакции трёхстадийный. Интермедиатами здесь служат атомы иода. Существуют очень сложные реакции, механизмы которых включают десятки элементарных стадий.

Скорость элементарной реакции зависит от концентраций всех частиц, участвующих в столкновении. Эта зависимость выражается простым соотношением, которое называют *законом действующих масс*.

Скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций всех реагирующих частиц.

Этот закон экспериментально установили в 1867 г. норвежские учёные: математик К. Гульдберг (1836—1902) и химик П. Вааге (1833—1900), которые изучали обратимые реакции и нашли, что скорость реакции до установления равновесия пропорциональна действующим массам (так в то время называли концентрации) реагирующих веществ.

Для элементарной реакции $aA + bB \rightarrow cC$ математически это выражается формулой

$$r = kc_A^a c_B^b,$$

где c_A — молярная концентрация вещества А, c_B — молярная концентрация вещества В, а k — коэффициент пропорциональности, который называют константой скорости.

Константа скорости не зависит от концентрации. При определённой температуре для данной реакции она постоянна. Значения констант скорости многих реакций измерены экспериментально или рассчитаны и сведены в таблицы. Константа скорости отражает скорость реакции при концентрации всех реагентов 1 моль/л. Размерность константы скорости меняется в зависимости от вида реакции.

Так, для реакции $A + B \rightarrow C$

$$r = kc_A c_B; \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right] = k \left[\frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2} \right]; \quad [k] = \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right],$$

а для реакции $A \rightarrow B$

$$r = kc_A; \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right] = [k] \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]; \quad [k] = \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$

Если в число реагентов (но не продуктов!) реакции входят газы, то её скорость зависит от давления. Действительно, повышая давление, мы увеличиваем концентрации газов,

а следовательно, и скорость. Увеличения давления можно добиться, например, сжимая систему, т. е. уменьшая объём сосуда опусканием поршня.

Пример. В закрытом сосуде протекает реакция



Объём сосуда уменьшили в 4 раза. Как изменилась скорость реакции?

Решение. Считая реакцию элементарной, применим закон действия масс:

$$r = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2}.$$

Суммарно скорость данной реакции пропорциональна кубу концентрации. Сжатие в 4 раза приводит к возрастанию концентраций обоих реагентов в 4 раза. Скорость возрастает в 4^3 раз, т. е. в 64 раза.

Ответ. Увеличилась в 64 раза.

11 класс *
Россия

Вывод

В школьной программе:

- Скорость реакции $v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$, где ΔC – изменение концентрации без уточнения чего именно- исходных веществ или продуктов реакции.
- Кинетическое уравнение $v = kC_A^a C_B^b$ дано только для элементарных реакций (порядок реакции по веществу равен стехиометрическому коэффициенту).
- Рассматривается только средняя скорость реакции (не меняется в ходе реакции).
- Механизмы реакции не изучаются
- Температурная зависимость $\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$
- Энергия активации – ознакомительно.

Вопрос 2

**ЧТО НУЖНО ЗНАТЬ ЧТОБЫ РЕШАТЬ
ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ
СЛОЖНОСТИ (И СОСТАВЛЯТЬ ИХ)?**

Учение о химическом процессе



Химическая термодинамика

возможность протекания
самопроизвольного процесса

Химическая кинетика

как протекает реакция:

- по какому пути (по какому механизму)
- с какой скоростью

Как происходит реакция?

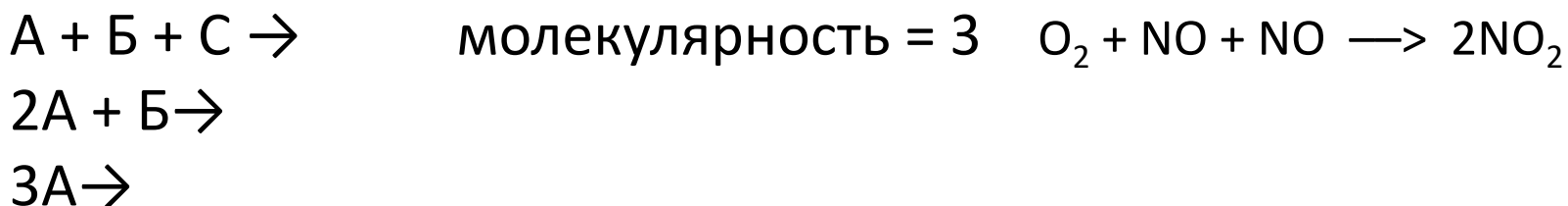
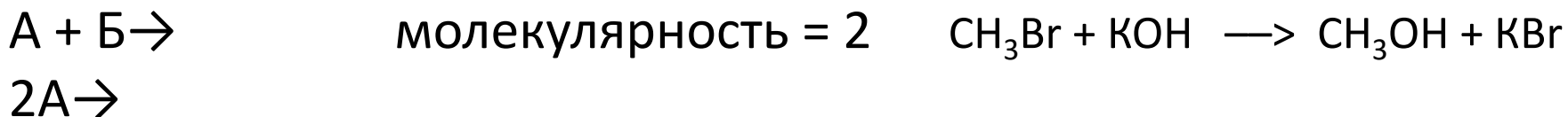
- Реагируют только сталкивающиеся частицы (факт столкновения).
- Столкновение должно быть результативным («эффективным»), то есть привести к перестройке хим. связей и образованию нового вещества.
- Столкновение будет результативным, если молекулы обладают запасом энергии ($E_{\text{акт}}$).

Элементарный акт химической реакции (Элементарная реакция) – это одновременное результативное столкновение частиц.

В столкновении может принять участие 1, 2 или 3 частицы (4 и больше одновременно – низкая вероятность).

Число частиц, участвующих в **элементарном акте** – **молекулярность** реакции.

Она может быть равна 1, 2 или 3.



Скорость химической реакции v

- число эл. актов хим. реакции n в единице объема V за единицу времени τ (строгое определение)

Но:

число эл. актов \approx изменению числа молекул в единице объема, т.е. изменению концентрации веществ (вступивших или образовавшихся в реакции) с учетом стехиометрических коэффициентов.

Скорость химической реакции - изменение концентрации вещества, вступающего в реакцию или образующегося за единицу времени (традиционное определение)

$$v = \frac{n_{\text{эл. актов}}}{V \cdot \Delta \tau} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right]$$

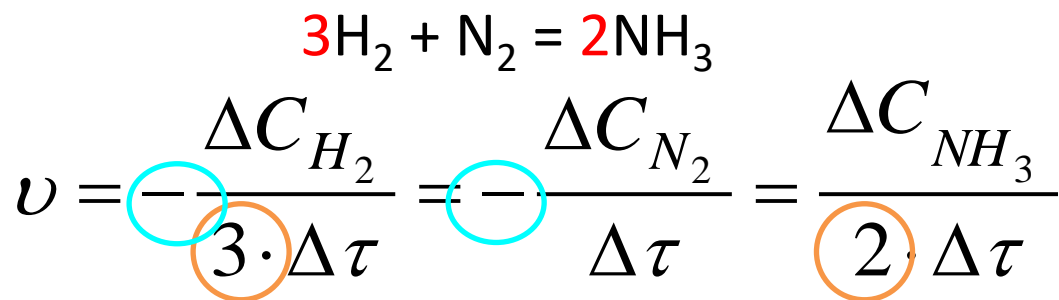
Скорость v можно выразить через ΔC любого участника реакции:



$$v = \frac{n_{\text{эл. актов}}}{V \cdot \Delta \tau} = -\frac{\Delta C_A}{a \cdot \Delta \tau} = -\frac{\Delta C_B}{b \cdot \Delta \tau} = \frac{\Delta C_D}{d \cdot \Delta \tau}$$

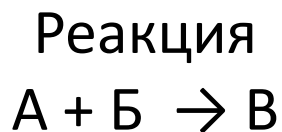
«+» для образующихся, «-» для расходуемых;
не забыть про коэффициенты!

Пример:



«-» для расходуемых

«+» для образующегося



За скоростью реакции можно следить либо по расходу А или Б, либо по накоплению продукта В

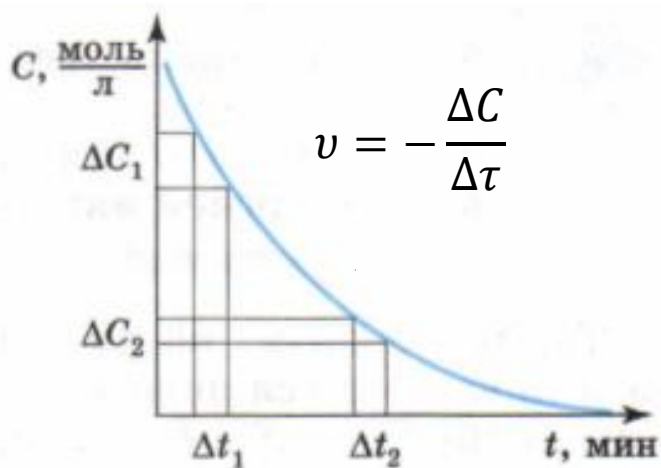
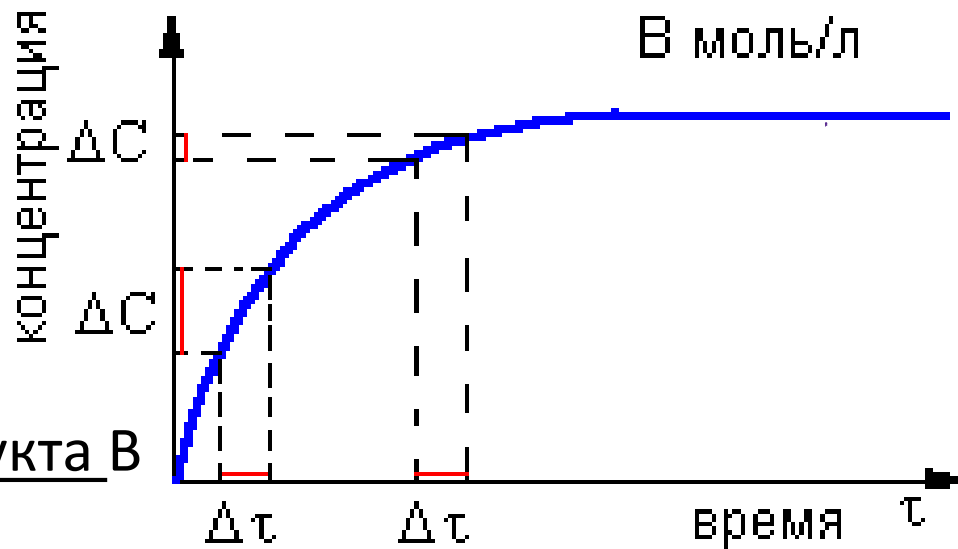


Рис. 27. Изменение концентрации исходного вещества по мере протекания реакции

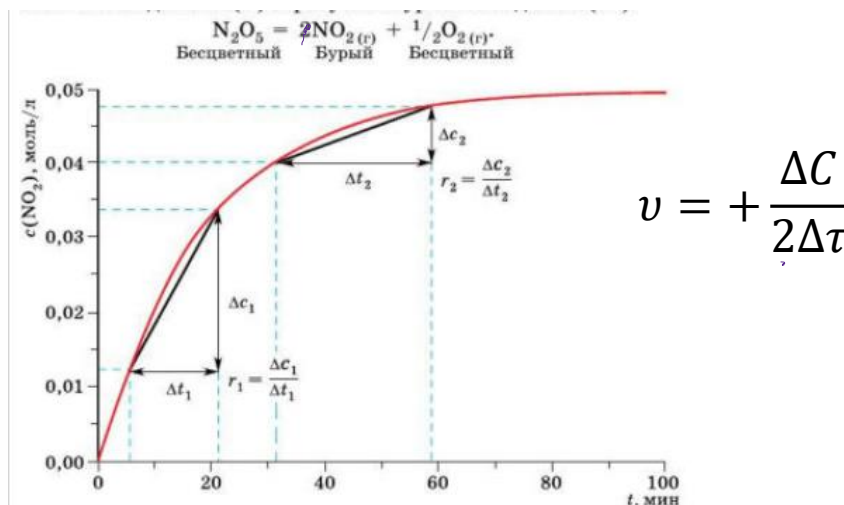
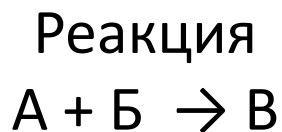
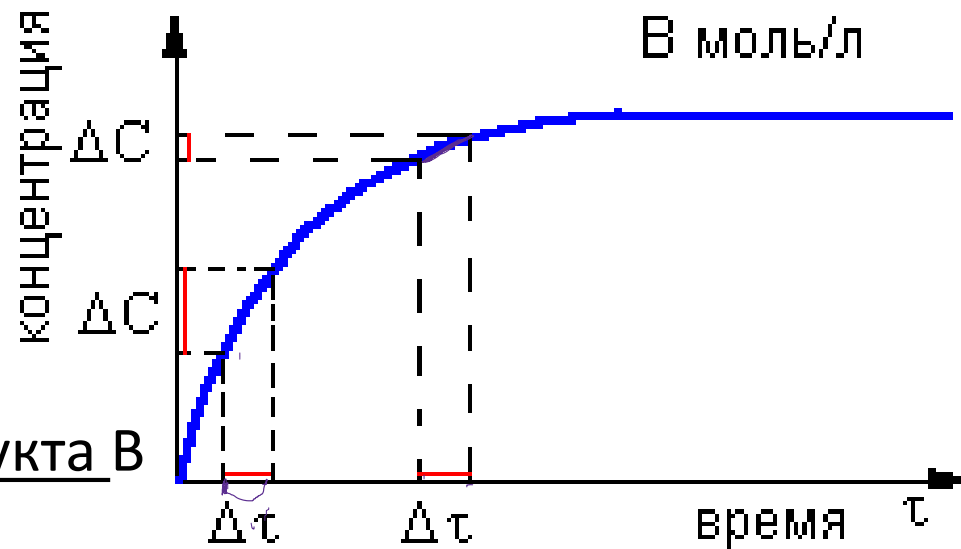


Рис. 150. Графическое распределение скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5 (в начале реакции скорость больше, чем в середине и в конце процесса)



За скоростью реакции можно следить либо по расходу А или В, либо по накоплению продукта В

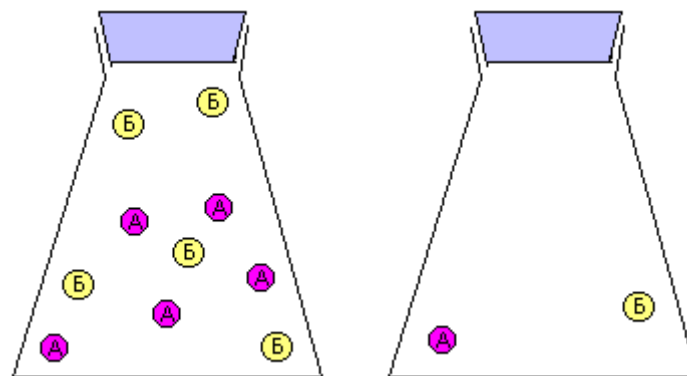


$$v = \frac{\Delta C_B}{\Delta \tau}$$

средняя скорость
 (в интервале времени)

$$v = \frac{dC_B}{d\tau}$$

истинная скорость
 (в какой либо момент)



В ходе реакции скорость меняется (уменьшается)
 Это зависит от концентрации исходных веществ.

Если «забыть» про 1) скорость реакции по компоненту 2) зависимость скорости от времени

5-3. Скорость гомогенной реакции $A (ж.) + B (ж.) = D (ж.)$ равна $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите концентрацию вещества A через 10 мин после начала реакции, если начальная концентрация этого вещества составляла 2 моль/л и за 10 минут скорость реакции остается постоянной.

$$v = 0,01 \text{ моль} / \text{л} \cdot \text{с}$$

$$C_0 A = 2 \text{ моль} / \text{л}$$

$$\Delta \tau = 10 \text{ мин} \quad (10 \cdot 60 \text{ с})$$

$$v_p = - \frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = - \frac{C_A^{10} - C_A^0}{\Delta \tau}$$

$$-v_p \Delta \tau = C_A^{10} - C_A^0$$

$$C_A^{10} = C_A^0 - v_p \Delta \tau = 2 - 0,01 \cdot 10 \cdot 60 = 2 - 6 = -4 \text{ моль} / \text{л}$$

Глава 5

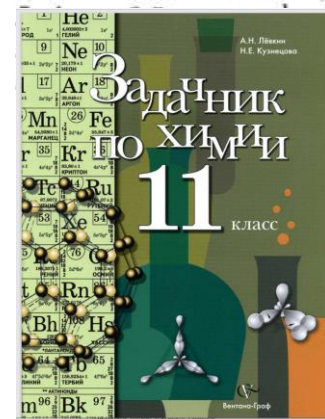
5-1. 6 моль / (л · с).

5-2. 0,09 моль/л.

5-3. 8 моль/л.

5-4. 0,8 и 2,3 моль/л.

5-5. $6,25 \cdot 10^{-2}$ моль / (л · с).



5-3. Скорость гомогенной реакции $A (ж.) + B (ж.) = D (ж.)$ равна $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите концентрацию вещества A через 10 мин после начала реакции, если начальная концентрация этого вещества составляла 2 моль/л и за 10 минут скорость реакции остается постоянной.

$$2) \quad v_A = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$v_A = \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{C_A^{10} - C_A^0}{\Delta t}$$

$$v_A \cdot \Delta t = C_A^{10} - C_A^0$$

$$C_A^{10} = C_A^0 + v_A \cdot \Delta t = 2 + 6 = 8 \text{ моль/л}$$

было 2, стало 8

разберем позже

Глава 5

- 5-1. 6 моль / (л · с).
- 5-2. 0,09 моль/л.
- 5-3. 8 моль/л.
- 5-4. 0,8 и 2,3 моль/л.
- 5-5. $6,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$.
- 5-6. $2,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 5-7. 0,8 моль/л.
- 5-11. 3.

Зависимость скорости от концентрации исходных веществ



Закон действующих масс

для простых реакций
(состоящих из одинаковых
элементарных актов).

$$v = kC_A^a C_B^b$$

порядок равен
коэффициенту

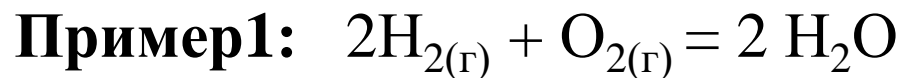
Основной закон химической кинетики

для некоторых сложных реакций
(состоящих из разных
элементарных актов).

$$v = kC_A^{n_A} C_B^{n_B}$$

порядок не всегда равен
коэффициенту, может быть даже
дробным

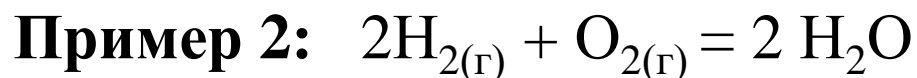
n_A – частный **порядок реакции** по веществу А,
 n_B – частный порядок по веществу В,
 $(n_A + n_B) = n$ – общий порядок реакции.



$$v = k \cdot C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

$$n_{\text{H}_2} = 2, \quad n_{\text{O}_2} = 1, \quad n = 3$$

Порядок и коэффициенты совпадают



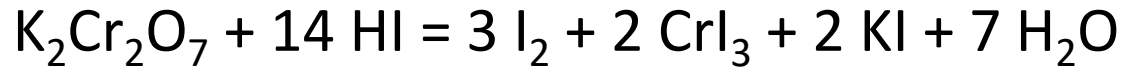
При других условиях

$$v = k \cdot C_{\text{H}_2}^{0,4} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,3}$$

$$n_{\text{H}_2} = 0,4 \quad n_{\text{O}_2} = 0,3 \quad n = 0,7$$

Порядок и коэффициенты НЕ совпадают

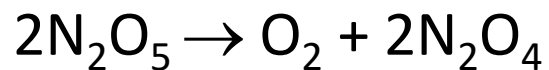
Пример 3: Для реакции:



???? $v = kC_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}C_{\text{HI}}^{14}$ (неправильно!)

!!!! $v = kC_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ Порядок и коэффициенты НЕ совпадают

Пример 4:



$$n \text{N}_2\text{O}_5 = 1 !!$$

$$v = k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Пример 5 :



$$n \text{N}_2\text{O}_5 = 1 !!$$

$$v = k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Эти уравнения показывают, как скорость реакции зависит от концентрации исходных веществ.

ЗДМ справедлив только для элементарных одностадийных реакций (порядок равен коэффициенту).

Для остальных порядок можно определить только экспериментально.

При решении и составлении задачи нельзя ориентироваться только на уравнение реакции. Смотрим на КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

$$v = kC_A^a C_B^b$$

«Пусть грядая пишет улюбшки на хитми,
ибо все меняется через короткий срок»

Йенс Якоб Берцеллус