

§ 20. Скорасць хімічных рэакцый

Адны хімічныя рэакцыі працякаюць хутка, іншыя — павольна. Так, працэс ператварэння драўніны ў каменны вугаль доўжыцца сотні мільёнаў гадоў (мал. 47, а). Ржаўленне вырабаў з жалеза пад дзеяннем вільготнага паветра ідзе многія гады (мал. 47, б). Гарэнне на паветры паперы (цэлюлозы) адбываецца за секунды (мал. 47, в).



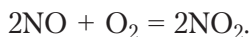
Мал. 47. Павольныя і хуткія хімічныя рэакцыі:
а — ператварэнне драўніны ў каменны вугаль,
б — ржаўленне жалеза, в — гарэнне паперы

Практычна імгненна ідзе рэакцыя нейтралізацыі шчолачы моцнай кіслотой.

Такім чынам, хімічныя рэакцыі маюць розную скорасць. **Скорасць хімічнай рэакцыі** паказвае змяненне канцэнтрацыі рэчыва, што ўступае ў рэакцыю або ўтвараецца ў ёй, у адзінку часу. Гэта **фізічная велічыня**, абазначаецца літарай *v*.

Скорасць рэакцый па меры іх працякання змяняецца. Таму звычайна кажуць аб *сярэдняй скорасці рэакцыі* ў вызначаны прамежак часу.

Для колькаснага вызначэння скорасці ў якасці прыкладу разгледзім гамагенную хімічную рэакцыю акіслення аксіду азоту(II) кіслародам да аксіду азоту(IV):



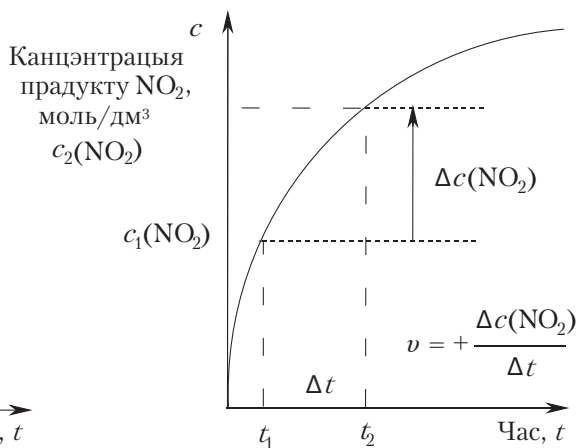
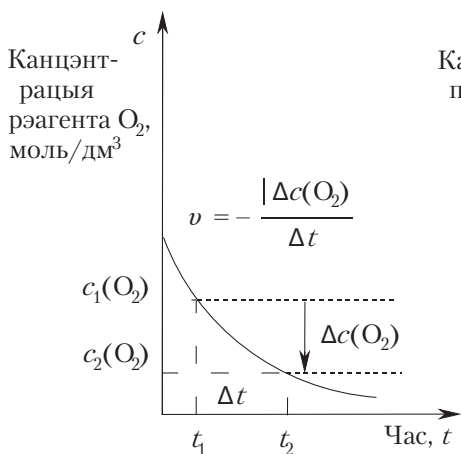
У прамежак часу $\Delta t = t_2 - t_1$ колькасці (моль) зыходных рэчываў (рэагентаў) $n(\text{NO})$ і $n(\text{O}_2)$ памяншаюцца, а колькасць *прадукту* рэакцыі $n(\text{NO}_2)$ павялічваецца. Мы ведаем, што велічыня адносін колькасці n рэчыва X да аб'ёму рэакцыйнай сумесі V называецца *малярнай канцэнтрацыяй* $c(\text{X})$:

$$c(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V}, \text{ прычым } \Delta c(\text{X}) = \frac{\Delta n(\text{X})}{V}.$$

Такім чынам, у рэакцыйнай сумесі пэўнага аб'ёму V змяненне колькасцей (моль) удзельнікаў рэакцыі прапарцыйнае змяненню іх малярных канцэнтрацый Δc .



Для вызначэння велічыні скорасці рэакцыі v неабходна ведаць змяненне колькасці (моль) $\Delta n = n_2 - n_1$ аднаго з рэчываў (NO , O_2 або NO_2), тое, што адбылося ў прамежак часу $\Delta t = t_2 - t_1$, і аб'ём рэакцыйнай сумесі V .



Змяненне канцэнтрацый рэагенту O_2 і прадукту NO_2 за прамежак часу ад t_1 да t_2

Матэматычны выраз скорасці рэакцыі ў адносінах да *любога* зададзенага ўдзельніка X можна паказаць наступным чынам:

$$v = \pm \frac{\Delta c(X)}{\Delta t} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

дзе $\Delta c(X)$ — змяненне малярнай канцэнтрацыі рэчыва X за час Δt .

Паколькі *скорасць рэакцыі* з'яўляецца дадатнай велічынёй, а канцэнтрацыя рэагентаў NO і O_2 памяншаецца, то ў выраз скорасці для зыходных рэчываў ставяць знак «мінус». Канцэнтрацыя прадуктаў узрастае, значыць, у выраз ставяць знак «плюс».

Калі каэфіцыенты ва ўраўненні хімічнай рэакцыі не роўныя адзінцы, то скорасць, вымераная для розных рэчываў, адрозніваецца.

Скорасць рэакцыі вызначаецца хімічнай прыродай рэагуючых рэчываў.

Рэчывы, якія ўступаюць у хімічныя рэакцыі, адрозніваюцца *саставам і будовай, тэтам хімічнай сувязі, лікам і трываласцю* гэтых сувязей. Як вынік, рэагенты валодаюць рознай рэакцыйнай здольнасцю. Разгледзім у якасці прыкладу скорасць узаемадзеяння розных металаў з моцнай і слабай кіслотамі.

Калі апусціць у прабірку з разбаўленай саяняй кіслотой кавалачкі магнію і жалеза аднолькавага памеру і формы, то можна ўбачыць, што ў прабіркы з магніем назіраецца бурнае вылучэнне вадароду і моцнае разаграванне. У прабіркы з жалезам бурбалкі газу вылучаюцца значна больш павольна, а тэмпература падымаецца толькі крыху. Значыць, скорасць узаемадзеяння металу з кіслотой залежыць ад яго актыўнасці.

Пры замене моцнай хлоравадароднай кіслаты на слабую воцатную кіслату той жа малярнай канцэнтрацыі скорасць рэакцыі магнію і жалеза істотна памяншаецца. Такім чынам, скорасць узаемадзеяння металу з кіслотой залежыць ад прыроды абодвух рэагентаў — як металу, так і кіслаты.

Для працякання хімічнай рэакцыі неабходна, каб рэагуючыя часціцы *сутыкнуліся адна з другой*. Аднак гэтай умовы недастаткова, таму што пры сутыкненні неабавязкова адбудзецца рэакцыя. Так, пры атмасферным ціску і пакаёвай тэмпературы кожная малекула ў розных газах (N_2 , O_2 , Ar і інш.) адчувае каля 5 млрд сутыкненняў штосекундна. Калі б усе сутыкненні часціц прыводзілі да хімічнай рэакцыі, то любое хімічнае ператварэнне завяршалася б за тысячныя долі секунды. Паколькі гэтага не адбываецца, значыць, не ўсе сутыкненні эфэктыўныя. Для таго каб хімічнае ператварэнне адбылося, часціцам неабходна валодаць энергіяй, дастатковай для разбурэння або перабудовы хімічных сувязей у зыходных рэчывах.

У працэсе хімічнага ўзаемадзеяння малекулы павінны прайсці праз асобы *пераходны стан, у якім яны асабліва актыўныя*. Для дасягнення такога стану патрабуецца затраціць *энергію*.

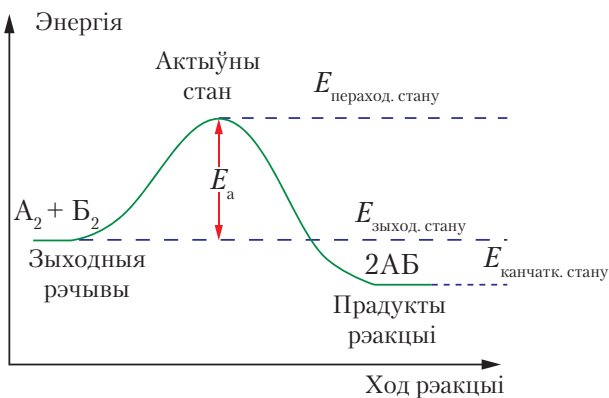


Растварэнне металу ў раствору хлоравадароду



Хаатычны рух малекул

Энергія актывацыі — гэта мінімальнае энергія, якую неабходна надаць часціцам рэагуючых рэчываў для пераводу ў актывны стан, каб забяспечыць працяканне хімічнай рэакцыі пры іх сутыкненні (мал. 48).



Мал. 48. Энергетычная дыяграма працякання рэакцыі $A_2 + B_2 = 2AB + Q$

Пры аднолькавай тэмпературы скорасці хімічных рэакцый моцна адрозніваюцца ў асноўным з-за велічыні энергіі актывацыі, якая абазначаецца E_a (кДж/моль). Чым меншая велічыня E_a , тым больш нізкі «энергетычны бар'ер» патрабуецца пераадолець рэагентам і тым большая скорасць рэакцыі.

У шэрагу выпадкаў для ініцыявання экзатэрмічных рэакцый рэагенты неабходна спачатку разагрэць, каб перавесці рэагуючыя рэчывы ў актывны стан. Напрыклад, запалка ўспыхне пры трэнні, а газавая гарэлка загарыцца ад падпаленай запалкі.

Скорасць хімічнай рэакцыі — гэта змяненне канцэнтрацыі рэчыва, што ўступае ў рэакцыю або ўтвараецца ў ёй, у адзінку часу.

Колькасна скорасць рэакцыі ў адносінах да любога зададзенага ўдзельніка выражаецца як адносіны змянення малярнай канцэнтрацыі гэтага ўдзельніка да інтэрвалу часу, за які адбылося змяненне.

Скорасць рэакцыі вызначаецца прыродай рэагуючых рэчываў.

Для працякання хімічнай рэакцыі рэагуючыя часціцы павінны сутыкнуцца адна з адной і валодаць энергіяй, дастатковай для разбурэння сувязей у зыходных рэчывах.

Пытанні, заданні, задачы

1. Як па меры працякання рэакцыі змяняюцца колькасці (моль) і малярная канцэнтрацыя (моль/дм³): а) рэагентаў; б) прадуктаў?
2. Як змяняецца скорасць рэакцыі па меры яе працякання?
3. Чаму для вылічэння скорасці рэакцыі неабходна, каб аб'ём рэакцыйнай сумесі быў пастаянным?
4. Як разлічваюць сярэднюю скорасць хімічнай рэакцыі зыходзячы з ураўнення рэакцыі, аб'ёму рэакцыйнай сумесі і змянення колькасці (моль) аднаго з рэчываў за інтэрвал часу $t_2 - t_1$? Напішыце адпаведны выраз.
5. Зыходзячы з уяўленняў пра энергію актывацыі, растлумачце, чаму для працякання экзатэрмічных рэакцый у шэрагу выпадкаў неабходна папярэдняе награванне рэагентаў.
6. Растлумачце фізічны сэнс выразу: «Скорасць хімічнай рэакцыі роўная 2 моль/(дм³ · с)».
7. У пасудзіне аб'ёмам 8 дм³ працякае рэакцыя $2A_{(r)} + B_{(r)} = 2V_{(r)}$. Праз 2 мін пасля пачатку рэакцыі колькасць В складала 4,8 моль. Вызначце скорасць: а) утварэння рэчыва В; б) расходавання рэчыва В.
8. Рэакцыя гідрыравання бензолу $C_6H_{6(r)} + 3H_{2(r)} = C_6H_{12(r)}$ працякала ў рэактары аб'ёмам 20 дм³. Зыходная колькасць вадароду складала 0,5 моль, а праз 10 мін яна аказалася роўная 0,3 моль. Разлічыце ў паказаным інтэрвале часу скорасць: а) расходавання вадароду; б) утварэння цыклагексану.
9. У працэсе ператварэння азону ў кісларод $2O_3 = 3O_2$ малярная канцэнтрацыя азону паменшылася на 0,02 моль/дм³. На якую велічыню пабольшылася малярная канцэнтрацыя кіслароду?
10. У пачатку рэакцыі, якая працякае згодна з ураўненнем $2CO + O_2 = 2CO_2$, канцэнтрацыя кіслароду ў рэактары была роўная 0,03 моль/дм³. Праз 20 с яна стала роўнай 0,02 моль/дм³. Разлічыце скорасць акіслення CO ва ўказаным інтэрвале часу. Як пры гэтым змяніліся малярныя канцэнтрацыі CO і CO₂?



§ 21. Фактары, якія ўплываюць на скорасць хімічных рэакцый

Веданне скарасцей хімічных рэакцый і заканамернасцей іх працякання мае вялікае навуковае і практычнае значэнне. Напрыклад, у хімічнай прамысловасці ад скорасці рэакцый залежаць канструкцыя, памеры і прадукцыйнасць апаратуры і нават бяспека вытворчасці.

Як было адзначана ў папярэднім параграфі, скорасць хімічнай рэакцыі вызначаецца прыродай рэагуючых рэчываў. Але скорасць можна павялічыць або паменшыць, змяняючы *ўмовы працякання рэакцыі*.

Да фактараў, якія істотна ўплываюць на скорасць хімічных рэакцый, адносяцца *канцэнтрацыя рэагентаў, тэмпература, наяўнасць і прырода каталізатара, плошча паверхні судакранання рэагентаў*.



Уплыў канцэнтрацыі рэагента на скорасць рэакцыі

Канцэнтрацыя рэагуючых рэчываў

Скорасць рэакцыі прапарцыянальная ліку сутыкненняў часціц рэагуючых рэчываў. Чым вышэйшыя канцэнтрацыі зыходных рэчываў у рэакцыйнай сумесі (растворы), тым часцей іх часціцы сутыкаюцца паміж сабой, што і прыводзіць да павелічэння скорасці рэакцыі.

Тэмпература

Скорасць большасці хімічных рэакцый моцна залежыць ад тэмпературы. Гэтую залежнасць ў 1884 годзе ўстанавіў галандскі хімік Я. Х. Вант-Гоф — першы лаўрэат Нобелеўскай прэміі па хіміі. Ён сфармуляваў правіла, якое потым назвалі яго імем.

Пры павышэнні тэмпературы на кожныя 10 °С скорасць большасці хімічных рэакцый павялічваецца ў 2–4 разы.



Матэматычны выраз залежнасці скорасці рэакцыі ад тэмпературы мае выгляд:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}, \text{ дзе:}$$

v_2 — скорасць рэакцыі пры больш высокай тэмпературы t_2 ;

v_1 — скорасць рэакцыі пры больш нізкай тэмпературы t_1 ;

Δt — рознасць тэмператур t_2 і t_1 ;

γ — каэфіцыент Вант-Гофа, які паказвае, у колькі разоў павялічваецца скорасць рэакцыі пры павышэнні тэмпературы на кожныя 10 °С.

Так, калі $\gamma = 3$, а пры 20 °С рэакцыя доўжыцца каля 10 гадзін, то пры 100 °С яна пройдзе прыкладна за 6 секунд. Для большасці практычна значных рэакцый γ мае значэнні ад 2 да 4.

Вывучаючы, як змяняюцца ўласцівасці палімераў, лекаў, алеяў, змазак і многіх іншых матэрыялаў у працэсе захоўвання, іх вытрымліваюць нейкі час пры павышаных тэмпературах. Гэта значна паскарае хімічныя рэакцыі распаду, гідролізу, акіслення рэчываў і іншыя натуральныя працэсы, працяканне якіх у выніку прыводзіць да непрадатнасці матэрыялаў і вырабаў з іх. Такі спосаб тэсціравання называюць *паскораным старэннем* і выкарыстоўваюць для папярэдняй ацэнкі карыснага *тэрміну службы* вырабаў або тэрміну іх прадатнасці (захоўвання).



Вытрымліванне паперы пры 100 °С на працягу 24 гадзін адпавядае тэрміну яе захоўвання на працягу 6–8 гадоў пры пакаёвай тэмпературы. Гэты прыём неабходны для вызначэння працягласці выкарыстання кніг і дакументаў.

Памяншэнне тэмпературы захоўвання харчовых прадуктаў запавольвае хімічныя працэсы іх псавання: акіслення, раскладання і інш. Так, тэрмін прыдатнасці сметанковага масла пры тэмпературах захоўвання +3, -6 і -16 °C складае адпаведна 35, 60 і 120 сутак.

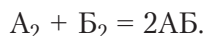
Каталізатары

Правядзенне хімічных рэакцый у прысутнасці *каталізатараў* з'яўляецца адным з асноўных спосабаў павелічэння скорасці ператварэнняў рэчываў.

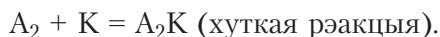
Каталіз — гэта працэс паскарэння хімічнай рэакцыі пад дзеяннем каталізатара.

Нагадаем, што каталізатары паскараюць хімічныя рэакцыі, але не ўваходзяць у састаў канчатковых прадуктаў. Колькасць каталізатара, у адрозненне ад іншых рэагентаў, практычна не змяняецца пасля рэакцыі. Хімічныя рэакцыі ў прысутнасці каталізатара працякаюць хутчэй, паколькі ён забяспечвае *альтэрнатывны шлях ператварэння*.

Разгледзім дзеянне каталізатара на прыкладзе рэакцыі:



Без каталізатара гэтая рэакцыя працякае павольна. *Каталізатар* К хутка рэагуе з адным з зыходных рэчываў, напрыклад A_2 , і ўтварае рэакцыйназдольнае *прамежкавае злучэнне* A_2K :



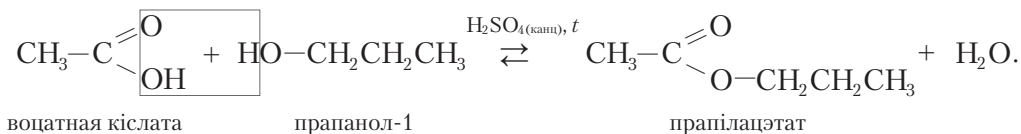
Прамежкавае злучэнне A_2K актыўна ўзаемадзейнічае з іншым рэагентам B_2 , ператвараючыся ў прадукт рэакцыі AB . Каталізатар К вызваляецца без змянення:



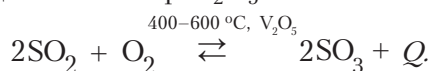
Узаемадзеянне рэагентаў A_2 і B_2 па многастадыным *каталітычным шляху* ў цэлым працякае значна хутчэй, чым без каталізатара.

Каталізатар шмат разоў уступае ў хімічнае ўзаемадзеянне з удзельнікамі ператварэння, але свой хімічны састаў аднаўляе. Каталізатар не ўваходзіць у састаў прадуктаў рэакцыі.

Напрыклад, *рэакцыя этэрыфікацыі* паміж карбонавай кіслотой і спіртам працякае значна хутчэй у прысутнасці моцнай мінеральнай кіслаты:



Для акіслення аксіду серы(IV) SO_2 ў аксід серы(VI) SO_3 кіслародам паветра выкарыстоўваюць каталізатар V_2O_5 :



Скорасць гэтай рэакцыі ў прысутнасці каталізатара павялічваецца прыкладна ў 10 000 разоў.

Плошча паверхні судакранання рэагуючых рэчываў

На скорасць *гетэрагенных рэакцый* моцны ўплыў аказвае велічыня плошчы паверхні судакранання рэагентаў. Правядзём два эксперыменты і пераканамся ў гэтым. Для гэтага ў дзве прабіркі нальём разбаўленую саляную кіслату роўных аб'ёмаў. У першую прабірку апусцім кавалачак мармуру (CaCO_3), а ў другую – мармуровую крошку (CaCO_3) той жа масы. Відаць, што больш інтэнсіўнае вылучэнне газу адбываецца ў прабірцы з крошкай, і рэакцыя з ёй працякае хутчэй, чым з кавалачкам мармуру.

З паўсядзённага вопыту вам вядома, што драўляныя стружкі і трэскі згараюць хутчэй, чым палена з таго ж дрэва і той жа масы. Гэта тлумачыцца тым, што ў стружак агульная плошча падпаленай паверхні намнога большая, чым у палена.

Такім чынам, большая плошча паверхні судакранання рэагентаў забяспечвае большую верагоднасць кантакту часціц, якія ўзаемадзейнічаюць, і павелічэнне скорасці *гетэрагенных рэакцый*. Гранічным выпадкам «драблення» рэагентаў з'яўляецца іх растварэнне і выкарыстанне ў выглядзе раствораў.

На скорасць хімічных рэакцый уплываюць канцэнтрацыя рэагентаў, тэмпература, наяўнасць каталізатара і плошча паверхні судакранання рэагентаў.

Каталізатары, забяспечваючы альтэрнатыўны шлях ператварэння, паскараюць хімічныя рэакцыі, але не ўваходзяць у састаў канчатковых прадуктаў ператварэнняў.

Пытанні, заданні, задачы

1. Укажыце размяшчэнне магнію, цынку, жалеза і медзі ў радзе актыўнасці металаў. Як гэта адбываецца на скорасці іх рэакцыі з растворамі кіслот?

2. Чаму для працякання хімічнай рэакцыі, як правіла, недастаткова простага сутыкнення часціц рэагентаў? Якія працэсы папярэднічаюць утварэнню новых сувязей у прадуктах рэакцыі?

3. Што такое энергія актывацыі рэакцыі? Чаму малекулы рэагентаў, якія маюць запас энергіі меншы, чым E_a , не ўступаюць у хімічную рэакцыю?

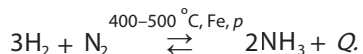
4. Прапануйце шляхі павелічэння скорасці рэакцыі: $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} - Q$.

5. Чаму скорасць большасці рэакцый узрастае пры павышэнні тэмпературы?

6. Чаму многія лекі захоўваюць у халадзільніку?

7. Якія рэчывы называюцца каталізатарамі? Прывядзіце прыклады вядомых вам рэакцый, якія працякаюць у прысутнасці каталізатараў.

8. Пэралічыце ўсе фактары, якія павялічваюць скорасць рэакцыі сінтэзу аміяку:



9. У закрытай пасудзіне пастаяннага аб'ёму працякае хімічная рэакцыя: $A_{(r)} + B_{(r)} = V_{(r)}$. Да пачатку рэакцыі малярная канцэнтрацыя А складала 5 моль/дм³. Скорасць рэакцыі па рэчыве А роўная 0,06 моль/(дм³ · с). Разлічыце канцэнтрацыю рэчыва А праз 20 с пасля пачатку рэакцыі.

10. У хімічны рэактар аб'ёмам 50 дм³ увялі газападобнае рэчыва А колькасцю 20 моль і газападобнае рэчыва Б колькасцю 60 моль, паміж якімі адбылася рэакцыя $A_{(r)} + 2B_{(r)} = V_{(r)}$. Праз 3 мінуцы канцэнтрацыя рэчыва А паменшылася напалову. Вызначце скорасць расходування рэчыва Б.

Лабараторны дослед 2. Даследаванне ўплыву тэмпературы і канцэнтрацыі кіслаты на скорасць узаемадзеяння цынку з саянай кіслатой

Рэактывы: цынк, хлоравадародная кіслата з канцэнтрацыяй 1 моль/дм³ (3,6 %) і з канцэнтрацыяй 0,1 моль/дм³ (0,36 %).

I. Уплыў канцэнтрацыі

1. У дзве прабіркі палажыце па дзве аднолькавыя гранулы цынку.

2. У адну прабірку даліце 1–2 см³ кіслаты з канцэнтрацыяй 1 моль/дм³, у другую — столькі ж кіслаты з малярнай канцэнтрацыяй 0,1 моль/дм³.

3. Параўнайце інтэнсіўнасць вылучэння вадароду.

4. Сфармулюйце і запішыце вывад пра ўплыў канцэнтрацыі кіслаты на скорасць яе ўзаемадзеяння з цынкам.

II. Уплыў тэмпературы

1. Прабірку, у якой газ вылучаецца павольна, злёгка падагрэйце. Дайце тлумачэнне з'яве, якую назіраеце.

2. Сфармулюйце і запішыце вывад пра ўплыў тэмпературы на скорасць рэакцыі.

