

§ 20. Скорость химических реакций

Одни химические реакции протекают быстро, другие — медленно. Так, процесс превращения древесины в каменный уголь длится сотни миллионов лет (рис. 47, а). Ржавление изделий из железа под действием влажного воздуха идёт многие годы (рис. 47, б). Горение на воздухе бумаги (целлюлозы) происходит за секунды (рис. 47, в).



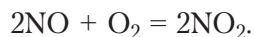
Рис. 47. Медленные и быстрые химические реакции: а — превращение древесины в каменный уголь, б — ржавление железа, в — горение бумаги

Практически мгновенно идёт реакция нейтрализации щёлочи сильной кислотой.

Следовательно, химические реакции имеют разную скорость. **Скорость химической реакции** показывает изменение концентрации вступающего в реакцию или образующегося в ней вещества в единицу времени. Это **физическая величина**, обозначается буквой v .

Скорость реакций по мере их протекания изменяется. Поэтому обычно говорят о *средней скорости реакции* в определённый промежуток времени.

Для количественного определения скорости в качестве примера рассмотрим гомогенную химическую реакцию окисления оксида азота(II) кислородом до оксида азота(IV):



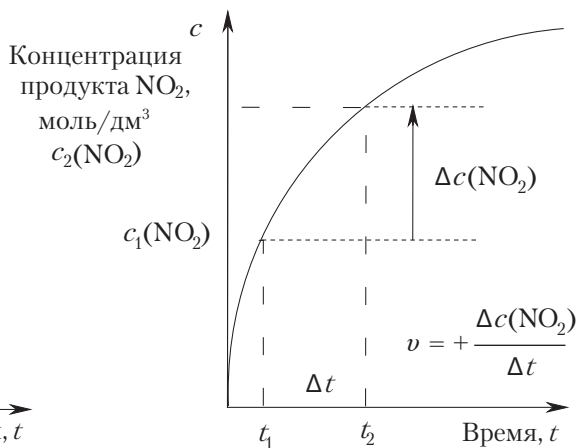
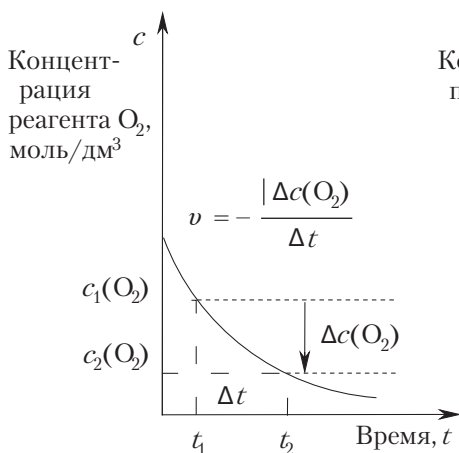
В промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ количества (моль) исходных веществ (реагентов) $n(\text{NO})$ и $n(\text{O}_2)$ уменьшаются, а количество *продукта* реакции $n(\text{NO}_2)$ увеличивается. Мы знаем, что величина отношения количества n вещества X к объёму реакционной смеси V называется *молярной концентрацией* $c(X)$:

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

Таким образом, в реакционной смеси определённого объёма V изменение количеств (моль) участников реакции пропорционально изменению их молярных концентраций Δc .



Для определения величины *скорости реакции* v необходимо знать изменение количества (моль) $\Delta n = n_2 - n_1$ одного из веществ (NO , O_2 или NO_2), произошедшее в промежутке времени $\Delta t = t_2 - t_1$, и объём реакционной смеси V .



Изменение концентраций реагента O_2 и продукта NO_2 за промежутков времени от t_1 до t_2

Математическое выражение скорости реакции по отношению к *любому* заданному участнику X можно представить следующим образом:

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

где $\Delta c(X)$ — изменение молярной концентрации вещества X за время Δt .

Так как *скорость реакции* является положительной величиной, а концентрация реагентов NO и O_2 уменьшается, то в выражение скорости для исходных веществ ставят знак «минус». Концентрация продуктов возрастает, следовательно, в выражение ставят знак «плюс».

Если коэффициенты в уравнении химической реакции не равны единице, то скорость, измеренная для разных веществ, различается.

Скорость реакции определяется химической природой реагирующих веществ.

Вещества, вступающие в химические реакции, различаются *составом и строением, типом химической связи, числом и прочностью* этих связей. Как следствие, реагенты обладают разной реакционной способностью. Рассмотрим в качестве примера скорость взаимодействия разных металлов с сильной и слабой кислотами.

Если опустить в пробирки с разбавленной соляной кислотой кусочки магния и железа одинакового размера и формы, то можно увидеть, что в пробирке с магнием наблюдается бурное выделение водорода и сильное разогревание. В пробирке с железом пузырьки газа выделяются гораздо медленнее, а температура поднимается лишь немного. Следовательно, скорость взаимодействия металла с кислотой зависит от его активности.

При замене сильной хлороводородной кислоты на слабую уксусную кислоту той же молярной концентрации скорость реакции магния и железа существенно уменьшается. Итак, скорость взаимодействия металла с кислотой зависит от природы обоих реагентов — как металла, так и кислоты.

Для протекания химической реакции необходимо, чтобы реагирующие *частицы столкнулись друг с другом*. Однако этого условия недостаточно, так как при столкновении необязательно произойдёт реакция. Так, при атмосферном давлении и комнатной температуре каждая молекула в различных газах (N_2 , O_2 , Ar и др.) испытывает около 5 млрд столкновений ежесекундно. Если бы все столкновения частиц приводили к химической реакции, то любое химическое превращение завершалось бы за тысячные доли секунды. Раз этого не происходит, значит, не все столкновения эффективны. Для того чтобы химическое превращение произошло, частицам необходимо обладать энергией, достаточной для разрушения или перестройки химических связей в исходных веществах.

В процессе химического взаимодействия молекулы должны пройти через особое *переходное состояние, в котором они особенно активны*. Для достижения такого состояния требуется затратить *энергию*.

Энергия активации — это минимальная энергия, которую необходимо сообщить частицам реагирующих веществ для перевода в активное состоя-



Растворение
металла в
растворе
хлороводорода



Хаотическое
движение
молекул

ние, обеспечивающее протекание химической реакции при их столкновении (рис. 48).

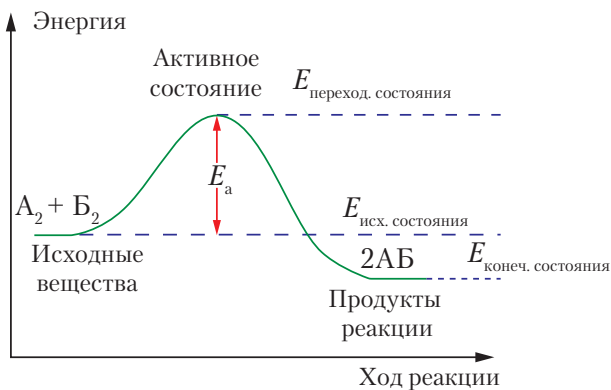


Рис. 48. Энергетическая диаграмма хода реакции $A_2 + B_2 = 2AB + Q$

При одинаковой температуре скорости химических реакций сильно различаются в основном из-за величины энергии активации, обозначаемой E_a (кДж/моль). Чем меньше величина E_a , тем более низкий «энергетический барьер» требуется преодолеть реагентам и тем больше скорость реакции.

В ряде случаев для инициирования экзотермических реакций реагенты необходимо вначале разогреть, чтобы перевести реагирующие вещества в активное состояние. Например, спичка вспыхнет при трении, а газовая горелка зажётся от горящей спички.

Скорость химической реакции — это изменение концентрации вступающего в реакцию или образующегося в ней вещества в единицу времени.

Количественно скорость реакции по отношению к любому заданному участнику выражается как отношение изменения молярной концентрации этого участника к интервалу времени, за которое произошло изменение.

Скорость реакции определяется природой реагирующих веществ.

Для протекания химической реакции реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом и обладать энергией, достаточной для разрушения связей в исходных веществах.

Вопросы, задания, задачи

1. Как по мере протекания реакции изменяются количества (моль) и молярные концентрации (моль/дм³): а) реагентов; б) продуктов?
2. Как изменяется скорость реакции по мере её протекания?
3. Почему для вычисления скорости реакции требуется, чтобы объём реакционной смеси был постоянным?
4. Как рассчитывают среднюю скорость химической реакции исходя из уравнения реакции, объёма реакционной смеси и изменения количества (моль) одного из веществ за интервал времени $t_2 - t_1$? Напишите соответствующее выражение.
5. Исходя из представлений об энергии активации, объясните, почему для протекания экзотермических реакций в ряде случаев необходимо предварительное нагревание реагентов.
6. Поясните физический смысл выражения: «Скорость химической реакции равна 2 моль/(дм³ · с)».
7. В сосуде объёмом 8 дм³ протекает реакция $2A_{(r)} + B_{(r)} = 2B_{(r)}$. Через 2 мин после начала реакции количество В составило 4,8 моль. Определите скорость: а) образования вещества В; б) расходования вещества В.
8. Реакция гидрирования бензола $C_6H_{6(r)} + 3H_{2(r)} = C_6H_{12(r)}$ протекала в реакторе объёмом 20 дм³. Исходное количество водорода составляло 0,5 моль, а через 10 мин оно оказалось равным 0,3 моль. Рассчитайте в указанном интервале времени скорость: а) расходования водорода; б) образования циклогексана.
9. В процессе превращения озона в кислород $2O_3 = 3O_2$ молярная концентрация озона уменьшилась на 0,02 моль/дм³. На какую величину возросла молярная концентрация кислорода?
10. В начале реакции, протекающей согласно уравнению $2CO + O_2 = 2CO_2$, концентрация кислорода в реакторе была равна 0,03 моль/дм³. Через 20 с она оказалась равной 0,02 моль/дм³. Рассчитайте скорость окисления СО в указанном интервале времени. Как при этом изменились молярные концентрации СО и СО₂?



§ 21. Факторы, влияющие на скорость химических реакций

Знание скоростей химических реакций и закономерностей их протекания имеет большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности от скорости реакций зависят конструкция, размеры и производительность аппаратуры и даже безопасность производства.

Как было отмечено в предыдущем параграфе, скорость химической реакции определяется природой реагирующих веществ. Но скорость можно увеличить или уменьшить, изменяя условия протекания реакции.

К факторам, существенно влияющим на скорость химических реакций, относятся концентрация реагентов, температура, наличие и природа катализатора, площадь поверхности соприкосновения реагентов.



Влияние
концентрации
реагента
на скорость
реакции

Концентрация реагирующих веществ

Скорость реакции пропорциональна числу столкновений, которые претерпевают частицы реагирующих веществ. Чем выше концентрации исходных веществ в реакционной смеси (растворе), тем чаще их частицы сталкиваются между собой, что и приводит к увеличению скорости реакции.

Температура

Скорость большинства химических реакций сильно зависит от температуры. Эту зависимость в 1884 году установил голландский химик Я. Х. Вант-Гофф — первый лауреат Нобелевской премии по химии. Он сформулировал правило, названное впоследствии его именем.

При повышении температуры на каждые 10 °C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.



Математическое выражение зависимости скорости реакции от температуры имеет вид:

$$u_2 = u_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}, \text{ где:}$$

u_2 — скорость реакции при более высокой температуре t_2 ;

u_1 — скорость реакции при более низкой температуре t_1 ;

Δt — разность температур t_2 и t_1 ;

γ — коэффициент Вант-Гоффа, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 °C.

Так, если $\gamma = 3$, а при 20 °C реакция длится около 10 часов, то при 100 °C она пройдёт примерно за 6 секунд. Для большинства практически значимых реакций γ имеет значения от 2 до 4.

Изучая, как изменяются свойства полимеров, лекарств, масел, смазок и многих других материалов в процессе хранения, их выдерживают некоторое время при повышенных температурах. Это значительно ускоряет химические реакции распада, гидролиза, окисления веществ и другие естественные процессы, протекание которых в итоге приводит к непригодности материалов и изделий из них. Такой способ тестирования называют *ускоренным старением* и используют для предварительной оценки полезного *срока службы* изделий или срока их годности (хранения).



Выдерживание бумаги при 100 °C в течение 24 часов соответствует сроку её хранения в течение 6–8 лет при комнатной температуре. Этот приём необходим для определения продолжительности использования книг и документов.

Уменьшение температуры хранения пищевых продуктов замедляет химические процессы их порчи: окисления, разложения и др. Так, срок годности сливочного масла при температурах хранения +3, –6 и –16 °С составляет соответственно 35, 60 и 120 суток.

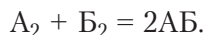
Катализаторы

Проведение химических реакций в присутствии *катализаторов* является одним из основных способов увеличения скорости превращений веществ.

Катализ — это процесс ускорения химической реакции под действием катализатора.

Напомним, что катализаторы ускоряют химические реакции, но не входят в состав конечных продуктов. Количество катализатора, в отличие от других реагентов, практически не изменяется после реакции. Химические реакции в присутствии катализатора протекают быстрее, поскольку он обеспечивает *альтернативный путь превращения*.

Рассмотрим действие катализатора на примере реакции:



Без катализатора эта реакция протекает медленно. Катализатор К быстро реагирует с одним из исходных веществ, например A_2 , и образует реакционно-способное *промежуточное соединение* A_2K :



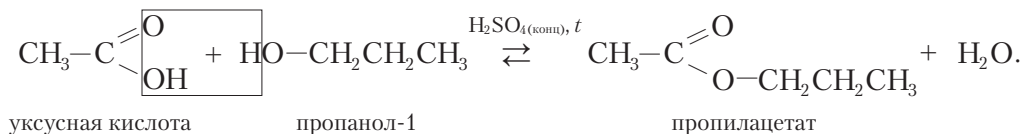
Промежуточное соединение A_2K активно взаимодействует с другим реагентом — B_2 , превращаясь в продукт реакции AB . Катализатор К высвобождается без изменения:



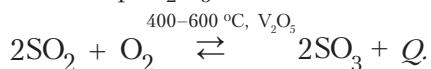
Взаимодействие реагентов A_2 и B_2 по многостадийному *каталитическому пути* в целом протекает гораздо быстрее, чем без катализатора.

Катализатор многократно вступает в химическое взаимодействие с участниками превращения, но свой химический состав восстанавливает. Катализатор не включается в продукты реакции.

Например, реакция *этерификации* между карбоновой кислотой и спиртом протекает значительно быстрее в присутствии сильной минеральной кислоты:



Для окисления оксида серы(IV) SO_2 в оксид серы(VI) SO_3 кислородом воздуха используют катализатор V_2O_5 :



Скорость этой реакции в присутствии катализатора увеличивается примерно в 10 000 раз.

Площадь поверхности соприкосновения реагирующих веществ

На скорость *гетерогенных реакций* сильное влияние оказывает величина площади поверхности соприкосновения реагентов. Проведём два эксперимента и убедимся в этом. Для этого в две пробирки нальём разбавленную соляную кислоту равных объёмов. В первую пробирку опустим кусочек мрамора (CaCO_3), а во вторую — мраморную крошку (CaCO_3) той же массы. Видно, что более интенсивное выделение газа происходит в пробирке с крошкой, и реакция с ней протекает быстрее, чем с кусочком мрамора.

Из повседневного опыта нам известно, что деревянные стружки и щепки сгорают быстрее, чем полено из того же дерева и той же массы. Это объясняется тем, что у стружек общая площадь горячей поверхности намного больше, чем у полена.

Таким образом, большая площадь поверхности соприкосновения реагентов обеспечивает большую вероятность контакта взаимодействующих частиц и увеличение скорости *гетерогенных реакций*. Предельным случаем «дробления» реагентов является их растворение и использование в виде растворов.

На скорость химических реакций влияют концентрация реагентов, температура, наличие катализатора и площадь поверхности соприкосновения реагентов.

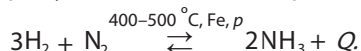
Катализаторы, обеспечивая альтернативный путь превращения, ускоряют химические реакции, но не входят в состав конечных продуктов превращений.

Вопросы, задания, задачи

1. Укажите расположение магния, цинка, железа и меди в ряду активности металлов. Как это отражается на скорости их реакции с растворами кислот?

2. Почему для протекания химической реакции, как правило, недостаточно простого столкновения частиц реагентов? Какие процессы предшествуют образованию новых связей в продуктах реакции?

3. Что такое энергия активации реакции? Почему молекулы реагентов, имеющие запас энергии меньше, чем E_a , не вступают в химическую реакцию?
4. Предложите пути увеличения скорости реакции: $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} - Q$.
5. Почему скорость большинства реакций возрастает при повышении температуры?
6. Почему многие лекарства хранят в холодильнике?
7. Какие вещества называются катализаторами? Приведите примеры известных вам реакций, протекающих в присутствии катализаторов.
8. Перечислите все факторы, увеличивающие скорость реакции синтеза аммиака:



9. В закрытом сосуде постоянного объёма протекает химическая реакция: $\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} = \text{V}_{(\text{г})}$. До начала реакции молярная концентрация А составляла 5 моль/дм³. Скорость реакции по веществу А равна 0,06 моль/(дм³ · с). Рассчитайте концентрацию вещества А через 20 с после начала реакции.

10. В химический реактор объёмом 50 дм³ ввели газообразное вещество А количеством 20 моль и газообразное вещество Б количеством 60 моль, между которыми произошла реакция $\text{A}_{(\text{г})} + 2\text{B}_{(\text{г})} = \text{V}_{(\text{г})}$. Через 3 минуты концентрация вещества А уменьшилась наполовину. Определите скорость расходования вещества Б.



§ 21.1

Лабораторный опыт 2. Исследование влияния температуры и концентрации кислоты на скорость взаимодействия цинка и соляной кислоты

Реактивы: цинк, хлороводородная кислота с концентрацией 1 моль/дм³ (3,6 %) и с концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,36 %).

I. Влияние концентрации

1. В две пробирки поместите по две одинаковые гранулы цинка.
2. В одну пробирку прилейте 1–2 см³ кислоты с концентрацией 1 моль/дм³, в другую — столько же кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.
3. Сравните интенсивность выделения водорода.
4. Сформулируйте и запишите вывод о влиянии концентрации кислоты на скорость её взаимодействия с цинком.

II. Влияние температуры

1. Пробирку, в которой газ выделяется медленно, слегка подогрейте. Дайте объяснение наблюдаемому явлению.
2. Сформулируйте и запишите вывод о влиянии температуры на скорость реакции.