

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра физики и химии

Е. В. ЛАШКИНА

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*Одобрено учебно-методической комиссией строительного факультета
в качестве учебно-методического пособия
по дисциплине «Химия»*

Гомель 2019

УДК 541.124 (075.8)
ББК 24.54
Л32

Рецензент – канд. хим. наук, доцент *А. В. Хаданович* (УО «ГТУ им. Ф Скорины»)

Лашкина, Е.В.

Л32 Кинетика химических процессов : учеб.-метод. пособие / Е.В. Лашкина ; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2019. – 46 с.
ISBN 978-985-554-802-8

Изложены теоретические сведения по химической кинетике и равновесию, дано описание методик и правил проведения лабораторных работ, приведены задачи и примеры их решения, тесты, а также примерный перечень вопросов на защиту работы по курсу общей химии.

Предназначено для студентов инженерно-технических и строительных специальностей при изучении химии.

УДК 541.124 (075.8)
ББК 24.54

ISBN 978-985-554-802-8

© Лашкина Е.В. 2019
© Оформление. БелГУТ, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни. Известны реакции, требующие для своего протекания несколько лет, десятилетий и еще более длительных отрезков времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например при повышенных температурах, протекать быстро, а в других, – например при охлаждении, – медленно; при этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Знание скоростей химических реакций имеет очень большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта.

Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение зависимости этой скорости от условия проведения реакции осуществляет химическая кинетика.

1 КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

1.1 Скорость химических реакций

Химической кинетикой называется учение о скорости и механизмах химических реакций, закономерностях их развития во времени.

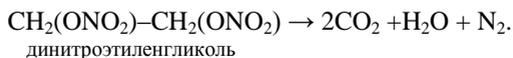
Скорость химических реакций сводится к разрыву связей в исходных веществах и возникновению новых связей в продуктах реакции. При этом общее число атомов каждого элемента до и после реакции остается постоянным. Поскольку образование связей происходит с выделением, а разрыв связей – с поглощением энергии, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Очевидно, если разрушаемые связи в исходных веществах менее прочны, чем образующиеся в продуктах реакции, то энергия выделяется, и наоборот. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты.

Химические реакции являются одной из форм движения материи во времени и пространстве, приводящей к качественным изменениям вещества.

Химические реакции могут совершаться медленно, в течение целых геологических периодов, как, например, выветривание горных пород, которое представляет собой превращения алюмосиликатов:



Химические реакции могут совершаться и очень быстро, в микросекунды и их доли, как, например, разложение взрывчатых веществ:



Знание скоростей химических реакций имеет очень большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (*гомогенные* реакции) и реакции, протекающие в гетерогенной системе (*гетерогенные* реакции).

Системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. При этом системе противопоставляется внешняя среда – вещества, окружающие систему. Обычно система физически отграничена от среды.

Различают *гомогенные* и *гетерогенные* системы. Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, гетерогенной – система, состоящая из нескольких фаз. *Фазой* называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

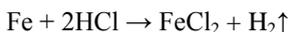
Примером гомогенной системы может служить любая газовая смесь (все газы при не очень высоких давлениях неограниченно растворяются друг в друге), хотя бы смесь азота с кислородом. Другим примером гомогенной системы может служить раствор нескольких веществ в одном растворителе, например раствор хлорида натрия, сульфата магния, азота и кислорода в воде. В каждом из этих двух случаев система состоит только из одной фазы: из газовой фазы в первом примере и из водного раствора – во втором.

В качестве примеров гетерогенных систем можно привести следующие системы: вода со льдом, насыщенный раствор с осадком, уголь и сера в атмосфере воздуха. В последнем случае система состоит из трех фаз: двух твердых и одной газовой.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Например, при сливании (и перемешивании) растворов серной кислоты тиосульфата натрия помутнение, вызываемое появлением серы, наблюдается во всем объеме раствора:



Если реакция протекает между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз, образующих систему. Например, растворение металла в кислоте



может протекать только на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующих вещества.

Скорость химической реакции – число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства.

Э л е м е н т а р н ы й а к т – столкновение молекул, приводящее к образованию продуктов реакции.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы:

$$v_{\text{гомог}} = \Delta n / (V \cdot \Delta t). \quad (1.1)$$

где $v_{\text{гомог}}$ – скорость реакции в гомогенной системе, моль/(л·с);

n – химическое количество вещества какого-либо из получающихся при реакции веществ, моль;

V – объем системы, л;

t – время, с.

Δ – знак приращения ($\Delta n = n_2 - n_1$; $\Delta t = t_2 - t_1$)

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы:

$$v_{\text{гетер}} = \Delta n / (S \cdot \Delta t), \quad (1.2)$$

где $v_{\text{гетерог}}$ – скорость реакции в гетерогенной системе, моль/(л·с);

n – химическое количество вещества какого-либо из получающихся при реакции веществ, моль;

S – площадь поверхности фазы, на которой протекает реакция;

Δ – знак приращения ($\Delta n = n_2 - n_1$; $\Delta t = t_2 - t_1$);

t – время, с.

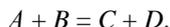
Первое из этих уравнений можно упростить. Отношение количества вещества (n) к объему (V) системы представляет собою молярную концентрацию (C) данного вещества: $n/V = C$, откуда $\Delta n/V = \Delta C$ и окончательно:

$$v_{\text{гомог}} = \Delta C / \Delta t. \quad (1.3)$$

Последнее уравнение является математическим выражением другого определения скорости реакции в гомогенной системе: *скоростью реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, происходящее за единицу времени.*

Истинная скорость химической реакции определяется пределом, к которому стремится отношение $\Delta C / \Delta t$ при $\Delta t \rightarrow 0$, т.е. производной концентрации по времени.

Рассмотрим в общем виде скорость реакции, протекающей по уравнению



По мере расходования вещества A скорость реакции уменьшается (рисунок 1.1). Отсюда следует, что скорость реакции может быть определена лишь для некоторого промежутка времени. Так как концентрация вещества A в момент времени t_1 измеряется величиной C_1 , а в момент t_2 – величиной C_2 , то за промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ изменение концентрации вещества составит $\Delta C = C_2 - C_1$, откуда определится истинная скорость реакции (1.4).

$$v_{\text{ист}} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{dC}{dt} = \text{tg } \alpha. \quad (1.4)$$

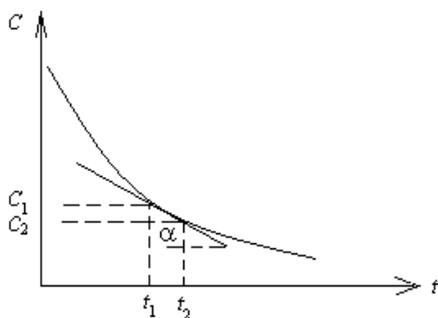


Рисунок 1.1 – Изменение концентрации реагирующего вещества во времени

Знак минус в уравнении (1.4) ставится потому, что, несмотря на убывание концентрации вещества A и, следовательно, на отрицательное значение разности $C_2 - C_1$, скорость реакции может быть только положительной величиной. Можно также следить за изменением концентрации одного из продуктов реакции – веществ C или D ; она в ходе реакции будет возрастать, и потому в правой части уравнения нужно ставить знак плюс. Поскольку скорость реакции все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают скорость в данный момент времени.

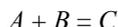
1.2 Факторы, влияющие на скорость химических реакций

К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие в системе катализаторов. Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакция.

1.2.1 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Необходимым условием того, чтобы между частицами (молекулами, ионами) исходных веществ произошло химическое взаимодействие, является их столкновение друг с другом (соударение). Точнее говоря, частицы должны сблизиться друг с другом настолько, чтобы атомы одной из них испытывали бы действие электрических полей, создаваемых атомами другой. Только при этом станут возможны те переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы новых веществ – продуктов реакции. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ.

Число соударений, в свою очередь, тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или, что то же самое, чем больше произведение концентраций реагирующих веществ. Так, скорость реакции



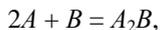
пропорциональна произведению концентрации вещества A на концентрацию вещества B . Обозначая концентрации веществ A и B соответственно через $[A]$ и $[B]$, можно написать:

$$v = k [A] [B],$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости данной реакции.

Полученное соотношение выражает закон действия масс для химической реакции, протекающей при столкновении двух частиц: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ*. Этот закон открыт опытным путем К. Гульдбергом и П. Вааге (Норвегия) в 1867 г.

Реакция одновременного столкновения трех реагирующих частиц, например реакция типа



может протекать путем тройного столкновения:



Тогда в соответствии с законом действия масс можно записать:

$$v = k [A] [A] [B], \text{ т. е. } v = k [A]^2 [B].$$

Как видно, в этом случае концентрация каждого из реагирующих веществ входит в выражение скорости реакции в степени, равной соответствующему коэффициенту в уравнении реакции.

Величина константы скорости k зависит от природы реагирующих веществ, температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ.

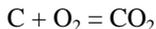
В качестве примера приложения закона действия масс можно привести уравнение зависимости скорости реакции окисления оксида азота (II)



от концентраций NO и O₂:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

В случае гетерогенных реакций в уравнения закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля



закон действия масс запишется так:

$$v = k'_{\text{const}} [\text{O}_2] = k [\text{O}_2],$$

где $k = k'_{\text{const}}$.

1.2.2 Зависимость скорости реакции от температуры и природы реагирующих веществ

В химических реакциях большую роль играет характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Так, для разрыва связей в молекулах H₂ и N₂ требуются высокие энергии; такие молекулы мало реакционноспособны. Для разрыва связей в сильнополярных молекулах (HCl, H₂O) требуется меньше энергии, и скорость реакции

значительно выше. Реакции между ионами в растворах электролитов протекают практически мгновенно.

Другие примеры: фтор с водородом реагирует со взрывом при комнатной температуре, а бром с водородом взаимодействует медленно и при нагревании. Оксид кальция вступает в реакцию с водой энергично, с выделением тепла; оксид меди с водой не реагирует.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа**:

при повышении температуры на каждые 10 °C скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза.

Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (1.6)$$

где v_{t_2}, v_{t_1} – скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах;

γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10 °C.

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах температурный коэффициент γ становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико, и если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, то все реакции протекали бы практически мгновенно. С. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

Энергия активации E_a есть минимальная избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию. Энергию активации выражают в кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, называются *активными молекулами*.

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции: $A + B \rightarrow C$. Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, то считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом. С ростом температуры

число активных молекул возрастает. Отсюда следует, что и скорость химической реакции должна увеличиваться с повышением температуры. Действительно, при возрастании температуры химические реакции протекают быстрее (рисунок 1.2).

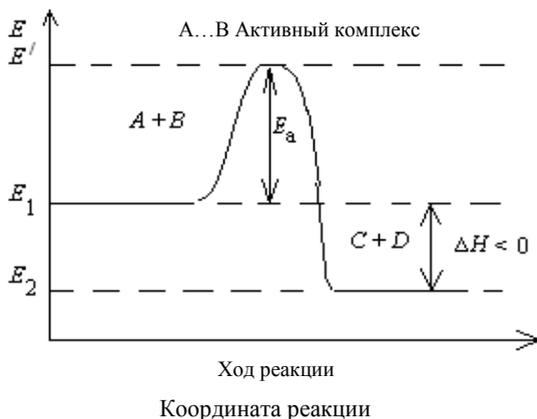


Рисунок 1.2 – Энергетическая диаграмма химической реакции:
 E_1, E_2 – средняя энергия частиц соответственно исходных веществ
 и продуктов реакции

Энергия активации E_a практически не зависит от температуры. Для каждой химической реакции характерно свое собственное значение E_a (не зависящее от температуры). В большинстве случаев энергия активации химических реакций между нейтральными молекулами составляет от 80 до 240 кДж/моль. Чем ниже активационный барьер E_a какой-либо химической реакции, тем быстрее она идет в данных условиях, потому что большее число молекул А и Б способны преодолеть барьер в единицу времени.

Если в другой химической реакции активационный барьер выше, то такая реакция в тех же условиях идет медленнее. Если барьер очень высок, в системе вообще нет молекул, способных преодолеть активационный барьер, и реакция не происходит.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры описывает уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.7)$$

где A – стерический фактор, который определяет вероятность активного столкновения;

E_a – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура реакции.

При увеличении температуры константа скорости растёт, и тем сильнее, чем больше энергия активации.

Величина E_a характеризует природу реагирующих веществ и определяется экспериментально из зависимости $k = f(T)$. Записав уравнение (1.6) в логарифмическом виде и решая его для констант при двух температурах, находим E_a :

$$\ln(k_{T_2}/k_{T_1}) = (T_2 - T_1)E_a/(RT_2T_1);$$

$$E_a = (RT_1T_2 \ln(k_{T_2}/k_{T_1})) / (T_2 - T_1). \quad (1.8)$$

Значения энергий активации для некоторых реакций приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Энергия активации A для некоторых реакций

Реакция	Область температур, К	A , кДж/моль	Реакция	Область температур, К	A , кДж/моль
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2\text{O} + \text{O}_2$	–	9,0	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	–	207,0
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	–	51,0	$2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$	600–800	209,0
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	600–800	87,0	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	1000–1100	283,0

Существуют реакции, которые замедляются при нагревании; их эффективная (полученная в результате измерения скорости процесса в целом) энергия активации отрицательна. В таких случаях стехиометрическое уравнение описывает сложный многостадийный процесс.

1.3 Гомогенный и гетерогенный катализ

Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются **катализаторами**. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется **катализом**. Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются **каталитическими**.

П о л о ж и т е л ь н ы м считается катализ, приводящий к ускорению химической реакции, а о т р и ц а т е л ь н ы м – приводящий к замедлению химической реакции. Примерами положительного катализа могут служить получение серной кислоты, окисление аммиака и азотную кислоту с помощью платинового катализатора. Примерами отрицательного катализа являются замедление взаимодействия раствора сульфита натрия с кислородом воздуха в присутствии этилового спирта или уменьшение скорости разложения пероксида водорода в присутствии небольших количеств серной кислоты

(0,0001 мас. частей) и др. Последний тоже применяется в машиностроении, например, добавка антидетонаторов к моторному топливу может рассматриваться как отрицательный катализ.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более доступны. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие активированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Таким образом, энергия активации резко понижается: некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для активных столкновений, теперь оказываются активными (рисунок 1.3).

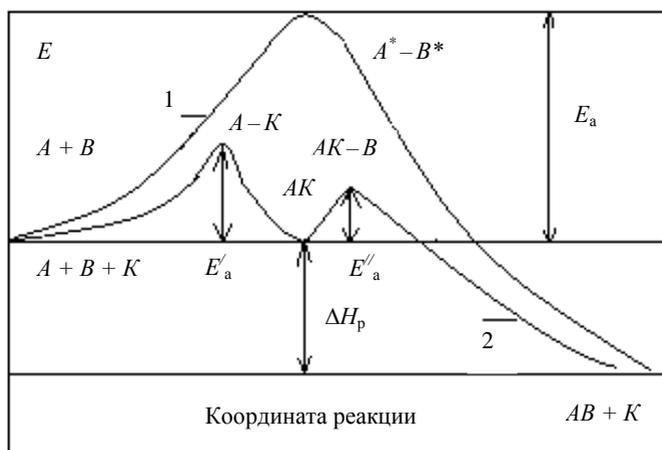
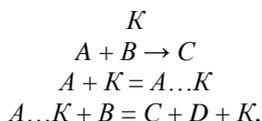


Рисунок 1.3 – Изображение реакционного пути некаталитической (кривая 1) и каталитической (кривая 2) реакции

Механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции за счет образования промежуточных соединений. Катализ можно представить следующим образом:



где A, \dots, K – промежуточное активированное соединение.

В химической промышленности катализаторы применяются весьма широко. Под влиянием катализаторов реакции могут ускоряться в миллионы и более раз. В некоторых случаях под действием катализаторов могут возбуждаться такие реакции, которые без них в данных условиях практически не протекают.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В случае гомогенного катализатора и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализатора катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

Примеры гомогенного катализа:

1) окисление $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$ в присутствии NO . NO легко окисляется до NO_2 , а NO_2 уже окисляет SO_2 ;

2) разложение пероксида водорода в водном растворе на воду и кислород. Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , катализирующие разложение пероксида водорода, образуют с ним промежуточные соединения, которые далее распадаются с выделением кислорода.

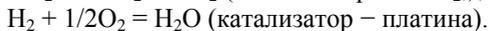
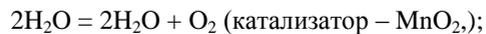
Широкое применение в химической промышленности находит гетерогенный катализ. Большая часть продукции, вырабатываемой в настоящее время этой промышленностью, получается с помощью гетерогенного катализа. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Отсюда следует, что активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Для того чтобы иметь большую («развитую») поверхность, катализатор должен обладать пористой структурой или находиться в сильно раздробленном (высокодисперсном) состоянии. При практическом применении катализатор обычно наносят на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест и др.).

Как и в случае гомогенного катализа, при гетерогенном катализе реакция протекает через активные промежуточные соединения. Но здесь эти соединения представляют собой поверхностные соединения катализатора с реагирующими веществами. Проходя через ряд стадий, в которых участвуют эти промежуточные соединения, реакция заканчивается образованием конечных продуктов, а катализатор в результате не расходуется.

Все каталитические гетерогенные реакции включают в себя стадии адсорбции и десорбции.

Каталитическое действие поверхности сводится к двум факторам: увеличению концентрации на границе раздела и активированию адсорбированных молекул.

Примеры гетерогенного катализа:



В машиностроении гетерогенный катализ используется для дожигания продуктов сгорания в двигателях внутреннего сгорания, в печах с беспламенным горением газа (катализирующие стенки) и т. д.

Специфической особенностью гетерогенного катализа является способность катализатора к промотированию и отравлению.

Промотирование – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промоторов).

Промоторы – вещества, добавление которых к катализаторам повышает их активность и избирательность, а иногда – и устойчивость. Промоторы входят в большинство промышленных катализаторов; например, в синтезе аммиака в качестве катализатора используют губчатое железо, а в качестве промоторов – Al_2O_3 , K_2O и др.

Катализатор, замедляющий скорость химической реакции, называют **ингибитором**.

Активность гетерогенного катализатора резко уменьшается при отравлении его ядами. **Отравление** – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (каталитических ядов).

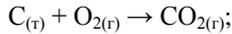
Каталитические яды – вещества, вызывающие «отравление» катализаторов (обычно гетерогенных), т. е. снижающие их каталитическую активность или полностью прекращающие каталитическое действие. *Отравление гетерогенных катализаторов происходит в результате адсорбции яда или продукта его химического превращения на поверхности катализатора.* К числу наиболее распространенных каталитических ядов для металлических катализаторов относятся вещества, содержащие кислород (H_2O , CO , CO_2), серу (H_2S , CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{SH}$ и др.), Se , Te , N , P , As , Sb , а также непредельные углеводороды (C_2H_4 , C_2H_2) и ионы металлов (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Кислотные катализаторы обычно отравляются примесями оснований, а основные – примесями кислот.

Роль катализаторов в химическом производстве исключительно велика: получение серной кислоты, синтез аммиака, получение из твердого угля жидкого топлива, переработка нефти и природного газа, получение искусственного каучука, пластмасс и т. д. Очевидно, поиски новых, все более совершенных катализаторов будут способствовать повышению производительности труда и снижению себестоимости продукции.

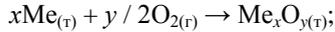
1.4 Кинетика гетерогенных реакций

Реакции в гетерогенной среде развиваются на двух фазах. Эти реакции встречаются очень часто в системах с конденсированными (жидкие, твердые) и газовыми фазами. К таким реакциям относятся, например, процессы:

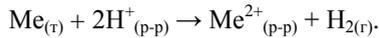
– горение твердого топлива –



– окисление металлов –



– растворение металлов –



Гетерогенные химические реакции очень широко применяются в машино- и приборостроении: окислирование, травление, производство печатных схем. Такими же процессами являются азотирование и науглероживание металлических поверхностей для их упрочнения и повышения износостойкости.

В ходе гетерогенной реакции можно выделить, по меньшей мере, три стадии:

- 1) подвод реагирующего вещества к поверхности;
- 2) химическая реакция на поверхности;
- 3) отвод продукта реакции от поверхности.

Во многих случаях энергия активации реакции невелика, и вторая стадия (собственно химическая реакция) могла бы протекать очень быстро, если бы подвод реагирующего вещества к поверхности и отвод продукта от нее тоже происходили бы достаточно быстро. Следовательно, скорость таких реакций определяется скоростью переноса вещества. Можно ожидать, что при усилении конвекции скорость их будет возрастать.

Однако не во всех случаях скорость гетерогенной реакции определяется скоростью переноса вещества. Определяющей стадией реакций, энергия активации которых велика, является вторая стадия – собственно химическая реакция. Естественно, что скорость протекания таких реакций не будет возрастать при усилении перемешивания. Например, реакция окисления железа кислородом влажного воздуха не ускоряется при увеличении подачи воздуха к поверхности металла, поскольку здесь энергия активации химической стадии процесса значительна.

Стадия, определяющая скорость протекания реакции, называется *лимитирующей стадией*.

При гетерогенных химических реакциях, когда взаимодействие происходит на поверхности раздела фаз, общая скорость процесса зависит от скорости отдельных стадий.

Скорость взаимодействия на поверхности раздела зависит от природы реагентов, температуры (с увеличением температуры увеличивается скорость), величины поверхности соприкосновения. Чем больше поверхность раздела, тем больше скорость реакции. Поэтому в практике обычно увеличивают поверхность контакта, измельчая твердые продукты.

Первой особенностью кинетики гетерогенных реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции; скорость

гетерогенной реакции не зависит от концентрации твердого вещества, а зависит от площади реакционной поверхности:

$$v = kCS, \quad (1.9)$$

где S – суммарная площадь поверхности раздела фаз;

C – концентрация реагента (газ или жидкость).

Если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация, так как она постоянна:



$$v = k C_{\text{CO}_2} S.$$

Вторая особенность кинетики гетерогенных реакций – скорость реакции зависит от скорости подвода реагента в зону химической реакции и отвода продуктов реакции от нее.

Наибольшее изменение концентрации происходит в тонком слое (δ) около реакционной поверхности – диффузионном слое. Перенос вещества осуществляется медленно в этом слое за счет молекулярной диффузии. Скорость диффузии

$$v_d = D(C_v - C_s) S / \delta, \quad (1.10)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

C_v – концентрация реагента в объеме;

C_s – концентрация реагента в зоне реакции.

δ – толщина диффузионного слоя, мм;

Коэффициент диффузии D зависит от температуры, природы реагентов и среды.

Если $v_d \ll v$, то процесс лимитируется диффузией.

Если $v_d \gg v$, то процесс лимитируется химической реакцией.

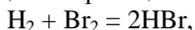
1.5 Цепные реакции

Скорость химических реакций не всегда уменьшается со временем, а может в ряде случаев возрастать весьма интенсивно. Увеличение скорости со временем наблюдается в цепных реакциях.

Цепной реакцией называется процесс химического взаимодействия, в котором активная частица (возбужденный атом, молекула с незамкнутыми связями – радикал) может вызвать не одно химическое превращение, а несколько, передавая свою энергию возбуждения вновь образовавшимся частицам. Число превращений, вызванных одной активной частицей, определяющее длину цепи, может исчисляться сотнями и даже тысячами.

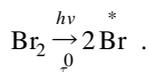
В цепных реакциях выделяют три стадии: зарождение цепи, ее развитие и обрыв. *Зарождение* (иницирование) происходит под воздействием светового, радиационного, термического или другого воздействия.

Примером неразветвленной цепной реакции может служить:

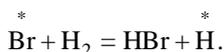
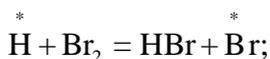


иницирование которой определяется термодиссоциацией.

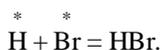
Иницирование:



Рост цепи (разветвление):



Обрыв цепи:

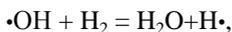


Таков механизм цепной *неразветвленной* реакции: при каждом элементарном взаимодействии один активный центр образует, кроме молекулы продукта реакции, один новый активный центр.

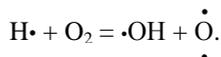
Разветвленными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей. К разветвленным цепным реакциям относится, например, реакция образования воды из простых веществ. В смеси водорода с кислородом при нагревании или пропускании электрического разряда происходит взаимодействие молекул этих газов с образованием двух гидроксильных радикалов:



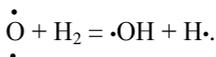
Радикалы $\cdot\text{OH}$ легко реагируют с молекулой водорода:



что приводит к образованию молекулы воды и свободного атома водорода. Последний реагирует с молекулой O_2 , давая уже две новые активные частицы:



Атом кислорода, реагируя с молекулой H_2 , в свою очередь, может породить два новых активных центра:



Таким образом происходит прогрессивное увеличение числа активных частиц и, если обрывы цепей не препятствуют этому процессу, скорость реакции резко возрастает.

По цепному механизму протекают такие важные химические реакции, как горение, взрывы, процессы окисления углеводородов (получение спиртов, альдегидов, кетонов, органических кислот) реакции полимеризации. Поэтому теория цепных реакций служит научной основой ряда важных отраслей техники и химической технологии.

К цепным процессам относятся и *ядерные цепные реакции*, протекающие, например, в атомных реакторах или при взрыве атомной бомбы. Здесь роль активной частицы играет нейтрон, проникновение которого в ядро атома может приводить к его распаду, сопровождающемуся выделением большой энергии и образованием новых свободных нейтронов, продолжающих цепь ядерных превращений.

Реакции, протекающие под воздействием светового излучения, называются *фотохимическими*, а раздел, изучающий фотохимические превращения, – фотохимией.

1.6 Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие

Химические реакции заключаются во взаимодействии реагентов с образованием продуктов реакции.

Направление протекания химической реакции определяется условиями ее проведения (температурой, давлением, концентрацией веществ).

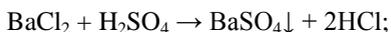
Все химические реакции можно разбить на две группы: необратимые и обратимые реакции:

Необратимые реакции протекают до конца – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Например, разложение хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании:



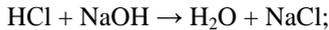
Необратимыми называют такие реакции, при протекании которых:

1) образующиеся продукты уходят из сферы реакции – выпадают в виде осадка, выделяются в виде газа, например,





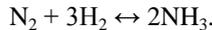
2) образуется малодиссоциированное соединение, например вода:



3) реакция сопровождается большим выделением энергии, например горение магния:



Обратимые реакции протекают не до конца: при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Это различие связано с тем, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Примером такой реакции может служить синтез аммиака из водорода и азота:



В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны.

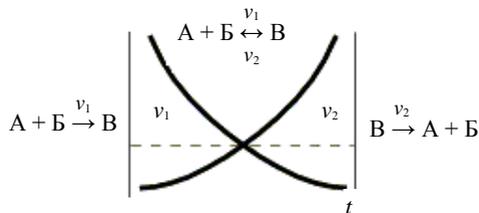


Рисунок 1.4 – Изменение скорости прямой и обратной химических реакций

Обратимая реакция, протекающая в любой системе при постоянной температуре:



характеризуется наступлением **химического равновесия** – состояния системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой.

В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется *подвижным* или *динамическим* равновесием. В этом состоянии концентрации всех реагирующих веществ – как

исходных, так и образующихся – остаются строго постоянными. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются *равновесными*. Они обозначаются формулами реагирующих веществ, заключенными в квадратные скобки, например $[H_2]$, $[N_2]$, $[NH_3]$. Они не зависят друг от друга, а **определяются только положением состояния равновесия**.

В соответствии с **законом действующих масс** состояние равновесной химической системы характеризуется **константой равновесия**, представляющей собой отношение констант скоростей прямой (k_1) и обратной (k_2) реакций.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const.} \quad (1.12)$$

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от присутствия катализаторов.

Поскольку катализатор изменяет энергию активации и прямой, и обратной реакций на одну и ту же величину, то на отношение констант их скорости он не оказывает влияния. Поэтому катализатор не влияет на величину константы равновесия и, следовательно, не может ни увеличить, ни снизить выход реакции. Он может лишь ускорить или замедлить наступление равновесия.

Смысл этого уравнения (1.12) можно выразить так: *для одной и той же температуры отношение произведений равновесных концентраций (в степенях их стехиометрических коэффициентов) веществ в правой и левой частях уравнения химической реакции представляет постоянную величину*.

Выражение (1.12) позволяет рассчитать константу равновесия K по известным равновесным концентрациям всех веществ **гомогенной газофазной реакции**, а также для **гомогенной реакции в растворе** или концентрацию одного из веществ по известным равновесным концентрациям остальных веществ и константе равновесия K .

Если по условию задачи известна равновесная концентрация только одного продукта из нескольких, то перед расчетом константы равновесия K необходимо вычислить незадаанные равновесные концентрации продуктов по выражению

$$\frac{[C]}{v_c} = \frac{[D]}{v_d}. \quad (1.13)$$

Для **гетерогенных реакций**, в которых при данной температуре среди реагентов и продуктов присутствуют (помимо газов) отдельные фазы твердых и жидких веществ, равновесные концентрации твердых и жидких веществ в

выражение для константы равновесия не входят ввиду их постоянства во всей области существования данных агрегатных состояний этих веществ.

Действительно, равновесная концентрация некоторого жидкого вещества B или твердого вещества C есть отношение их плотности (ρ_B или ρ_C) к молярной массе (M_B или M_C):

$$[B_{(ж)}] = \frac{n_B}{v_B} = \frac{m_B/M_B}{m_B/\rho_B} = \frac{\rho_B}{M_B} = \text{const}; \quad (1.14)$$

$$[C_{(т)}] = \frac{n_B}{v_B} = \frac{m_B/M_B}{m_B/\rho_B} = \frac{\rho_B}{M_B} = \text{const}.$$

Поэтому концентрации $B_{(ж)}$ и $C_{(т)}$ **постоянны** и не зависят от присутствующего количества этих веществ в реакции.

Для некоторой гетерогенной обратимой реакции



Выражение для константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{[D]^d}{[A]^a} = f(T). \quad (1.16)$$

Если значение K велико, то произведение $[C]^c \cdot [D]^d$ много больше произведения $[A]^a \cdot [B]^b$, т. е. в системе преобладает прямое направление реакции и равновесные концентрации продуктов намного больше, чем равновесные концентрации реагентов, а потому выход продуктов C и D велик.

Аналогично при очень малом значении K преобладает обратное направление реакции, и выход продуктов C и D прямой реакции незначителен.

При $K = 1$ преобладание прямого и обратного направлений реакции отсутствует.

В расчетных задачах этого раздела предполагается, что подход к состоянию равновесия обратимой реакции осуществляется за счет ее прямого направления. В начальный момент реакции, протекающей по реакции (1.11), концентрации газообразных реагентов имеют некоторые (любые заданные) значения и, а концентрации газообразных продуктов равны нулю ($C_{0C} = C_{0D} = 0$).

Если в реакции участвуют жидкие и твердые вещества, то считается, что они полностью нелетучие и потому не имеют никакой концентрации в газовой фазе.

При протекании реакции в прямом направлении до состояния равновесия происходит уменьшение концентраций газообразных реагентов и увеличение концентраций газообразных продуктов, определяемых по закону сохранения масс:

– для реагентов –

$$\Delta C_A = C_{0A} - [A], \Delta C_B = C_{0B} - [B];$$

– для продуктов –

$$\begin{aligned} \Delta C_C &= C_{0C} - [C] = 0 - [C] = [C]; \\ \Delta C_D &= C_{0D} - [D] = 0 - [D] = [D]. \end{aligned} \quad (1.17)$$

В соответствии со стехиометрией реакции (1.11)

$$\frac{\Delta C_A}{\nu_A} = \frac{\Delta C_B}{\nu_B} = \frac{\Delta C_C}{\nu_C} = \frac{\Delta C_D}{\nu_D}. \quad (1.18)$$

Эти выражения позволяют рассчитать равновесные концентрации веществ по начальным концентрациям реагентов при известном значении константы равновесия K_C (и наоборот).

1.7 Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Перевод равновесной химической системы из одного состояния равновесия в другое называется **смещением (сдвигом) химического равновесия**, которое осуществляется изменением термодинамических параметров системы: температуры, концентрации, давления. При смещении равновесия в прямом направлении достигается увеличение выхода продуктов, а при смещении в обратном направлении – уменьшение степени превращения реагента. И то, и другое может оказаться полезным в химической технологии.

Направление сдвига химического равновесия определяется **принципом Ле-Шателье**: если на систему в состоянии истинного равновесия воздействовать извне, изменяя термодинамические параметры, то равновесие сместится в том направлении, которое ослабит эффект внешнего воздействия.

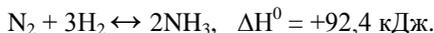
Нарушение равновесия вследствие изменения температуры. Равновесие подавляющего большинства химических реакций сдвигается при изменении температуры. Фактором, который определяет направление смещения равновесия, является при этом знак теплового эффекта реакции.

При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической ($\Delta H^\circ > 0$), а при понижении – в направлении экзотермической

($\Delta H^\circ < 0$) реакций (показано стрелкой), тем самым уменьшая эффект внешнего воздействия на систему:

- повышение температуры $A \leftrightarrow B; \Delta H^\circ > 0$ (\rightarrow); $B \leftrightarrow A; \Delta H^\circ < 0$ (\leftarrow);
- понижение температуры $A \leftrightarrow B; \Delta H^\circ > 0$ (\leftarrow); $B \leftrightarrow A; \Delta H^\circ < 0$ (\rightarrow).

Например, синтез аммиака представляет собой экзотермическую реакцию



Поэтому при повышении температуры равновесие в системе $H_2 + N_2 \leftrightarrow \leftrightarrow NH_3$ сдвигается влево – в сторону разложения аммиака, так как этот процесс идет с поглощением теплоты.

Наоборот, синтез оксида азота (II) представляет собой эндотермическую реакцию:



Поэтому при повышении температуры равновесие в системе $N_2 + O_2 \leftrightarrow \leftrightarrow 2NO$ сдвигается вправо – в сторону образования NO.

Изменение концентрации хотя бы одного из реагирующего вещества приводит к нарушению равновесия; введенное вещество, реагируя, превращается в другие до тех пор, пока система не придет к новому состоянию равновесия.

Для *гомогенных реакций* в соответствии с принципом Ле-Шателье введение избытка одного из реагентов вызовет смещение равновесия в прямом, а введение избытка одного из продуктов – в обратном направлениях, тем самым ослабляя эффект внешнего воздействия на систему.

Для *гетерогенных реакций* введение дополнительного количества жидкого или твердого вещества (реагента или продукта) не влияет на состояние равновесия. Например, для гетерогенной реакции



Добавление в систему избытка хлороводорода сместит равновесие в прямом направлении, а введение избытка твердого оксида меди (I) на состояние равновесия не повлияет.

Нарушение равновесия вследствие изменения давления (путем уменьшения или увеличения объема системы). Влияние давления на состояние равновесия проявляется только при наличии в системе газов. В соответствии с принципом Ле-Шателье при увеличении давления путем сжатия системы равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газов,

При равенстве $\sum n_{\text{реак}} = \sum n_{\text{прод}}$ изменение давления не повлияет на состояние равновесия. Например, в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ равновесие не нарушается при изменении объема, выход HI не зависит от давления.

Для гетерогенных реакций коэффициенты при формулах жидких и твердых веществ во внимание не принимаются.

Катализаторы не влияют на положение равновесия.

2 ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы. Установление зависимости скорости реакции от природы и концентраций реагирующих веществ, температуры, степени измельчения твердых веществ, наличия катализатора.

Техника безопасности. Проявлять внимательности и осторожность в работе с нагревательными приборами, стеклянной посудой и реактивами. Не допускать попадания реактивов на руки, одежду, столы. В случае попадания реактивов на руки смыть их большим количеством воды. По окончании работы вымыть посуду и протереть лабораторные столы.

Опыт 1. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции

1.1 Взаимодействие хлороводородной кислоты с различными металлами.

Реактивы: гранулированный цинк и олово, раствор хлороводородной кислоты HCl.

Выполнение опыта. В две пробирки налить по 1 мл раствора хлороводородной кислоты. В одну из них опустить кусочек гранулированного олова, в другую – такой же по размеру кусочек цинка. Сравнить интенсивность выделения пузырьков газа.

Задания. Составить уравнения взаимодействия хлороводородной кислоты с цинком и оловом. Сделать вывод о влиянии природы реагирующих веществ на скорость реакции.

1.2 Взаимодействия цинка с различными кислотами.

Реактивы: гранулированный цинк, растворы хлороводородной (HCl), серной (H₂SO₄) и уксусной (CH₃COOH) кислот.

Выполнение опыта. Взять три пробирки и налить по 1 мл растворов кислот одинаковой концентрации: в первую – уксусной, во вторую – хлороводородной, в третью – серной. Во все пробирки внести по одинаковому кусочку гранулированного цинка. Отметить различную интенсивность выделения водорода.

Задания. Написать уравнения реакций цинка с уксусной, хлороводородной и серной кислотами. Сделать вывод о влиянии природы реагирующих веществ на скорость реакции.

Опыт 2. Влияние степени измельчения на скорость реакции

2.1 Растворение мела в хлороводородной кислоте.

Реактивы: карбонат кальция (мел) CaCO_3 в кусочках, концентрированный раствор хлороводородной кислоты HCl ($\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$).

Выполнение опыта. Взять два маленьких кусочка мела приблизительно одинакового размера. Один из кусочков поместить в пробирку, другой измельчить стеклянной палочкой на листке фильтровальной бумаги, и порошок перенести в другую пробирку. В обе пробирки внести одновременно по 1 мл хлороводородной кислоты. Сравнить время растворения мела в каждом случае.

Задания. Составить уравнение реакций между карбонатом кальция и хлороводородной кислотой. Сделать вывод о влиянии степени измельчения твердых веществ на скорость реакций.

2.2. Горение алюминия.

Приборы и реактивы. Газовая горелка, тигельные щипцы, микрошпатель, алюминий (в проволоке и порошке).

Выполнение опыта. В пламя газовой горелки внести тигельными щипцами кусочек алюминиевой проволоки. Отметить отсутствие возгорания алюминия. Взять микрошпателем порошкообразный алюминий и высыпать сверху на пламя горелки. Отметить эффект.

Задания. Составить уравнение взаимодействия алюминия с кислородом. Сделать вывод о влиянии степени измельчения твердых веществ на скорость реакции.

Опыт 3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

3.1 Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой.

Приборы и реактивы: две бюретки, секундомер; растворы тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,25 н.) и серной кислоты H_2SO_4 (2 н.); дистиллированная вода.

Выполнение опыта: а) Провести вначале качественный опыт. Для этого в пробирку налить 1 мл раствора тиосульфата натрия и добавить 1–2 капли раствора серной кислоты. Отметить появление через некоторое время опалесценции и дальнейшее помутнение раствора до образования свободной серы:



Время, проходящее от сливания растворов до заметного помутнения, зависит от скорости реакции.

б) В три пронумерованные пробирки налить из бюретки 0,25 н. раствор тиосульфата натрия: в первую – 1 мл, во вторую – 2 мл, в третью – 3 мл. К содержимому первой пробирки прилить из бюретки 2 мл воды, ко второй – 1 мл воды. Таким образом, условная концентрация будет: в пробирке № 1 – С; в пробирке № 2 – 2С; в пробирке № 3 – 3С.

В пробирку № 1 с раствором тиосульфата натрия добавить 1 каплю раствор серной кислоты, встряхнуть ее для перемешивания содержимого и включить секундомер. Отметить время от сливания растворов до заметного появления опалесценции.

Опыт повторить с пробирками № 2 и 3, добавляя также по 1 капле раствора серной кислоты и определяя время протекания реакции.

Задания. 1 Результаты опыта занести в таблицу:

Номер пробирки	Содержимое пробирок			Раствор H ₂ SO ₄ , капли	Время протекания реакции t, с	Условная скорость реакции v = 1/t
	Раствор Na ₂ S ₂ O ₃	Вода H ₂ O, мл	Условная концентрация, С			

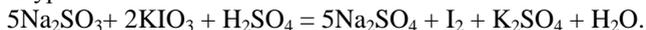
2 Построить график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, где на оси абсцисс отложить условную концентрацию раствора тиосульфата натрия, на оси ординат – условную скорость реакции.

3 Проанализировать график и сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

3.2 Взаимодействие иодата калия с сульфитом натрия в кислой среде.

Приборы и реактивы: две бюретки, секундомер; растворы иодата калия KIO₃ (0,0125 н.), сульфита натрия Na₂SO₃ (0,25 н.), серной кислоты H₂SO₄ (2 н.), крахмал (1 %); дистиллированная вода.

Взаимодействие иодата калия с сульфитом натрия в сернокислой среде протекает по уравнению



Свободный йод, выделяющийся в результате реакции, можно обнаружить по изменению окраски раствора крахмала, добавляемого к реактивам. Началом реакции считается момент добавления тиосульфата натрия к приготовленной смеси растворов, а концом – момент образования синего комплекса крахмала со свободным иодом.

Выполнение опыта. Пронумеровать три пробирки. Налить из бюретки 0,0125 н. раствора иодата калия: в первую – 1 мл, во вторую – 2 мл, в третью – 3 мл. Из другой бюретки в первую пробирку добавить 2 мл воды,

во вторую – 1 мл воды. В результате условная концентрация иодата калия в первой пробирке будет C , во второй – $2C$, в третьей – $3C$.

Во все три пробирки внести по 1 капле раствора серной кислоты и по 5 капель раствора крахмала.

К содержимому первой пробирки добавить 1 каплю 0,25 н. раствора сульфита натрия, быстро встряхнуть ее и включить секундомер. Зафиксировать время появления синей окраски раствора.

Опыт повторить со второй и третьей пробирками, добавляя по 1 капле раствора сульфита натрия и отмечая время появления синего окрашивания раствора.

Задания.1. Результаты проведенных операций и наблюдений занести в таблицу:

Номер пробирки	Содержимое пробирок					Раствор Na_2SO_3 , капли	Время протекания реакции t , с	Условная скорость реакции $v = 1/t$
	Раствор KIO_3 , мл	Вода H_2O , мл	Раствор H_2SO_4 , капли	Раствор крахмала, капли	Условная концентрация, C			

2 Построить график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, где на оси абсцисс отложить условную концентрацию раствора иодата калия, а на оси ординат – условную скорость реакции.

3 Проанализировать график и сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт 4. Зависимость скорости реакции от температуры

4.1 Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой при различных температурах.

Приборы и реактивы: водная микробаня, штатив с кольцом и асбестированной сеткой, газовая горелка, термометр на 100 °С, секундомер, бюретка; растворы тиосульфата натрия Na_2SO_3 (0,1 н.) и серной кислоты H_2SO_4 (2 н.).

Выполнение опыта. В три пробирки налить из бюретки по 3 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Замерить температуру воздуха в лаборатории. Внести в одну из пробирок 1 каплю раствора серной кислоты, быстро встряхнуть ее для перемешивания содержимого и включить секундомер. Отметить время появления опалесценции.

Задания.1 Результаты наблюдений занести в таблицу:

Номер пробирки	Температура опыта, °С	Время течения реакции t , с	Условная скорость реакции $v = 1/t$

2 Построить график зависимости скорости реакции от температуры, где на оси абсцисс отложить температуру, а на оси ординат – условные значения скорости реакции.

3 Проанализировать график и сделать вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

4.2 Взаимодействие щавелевой кислоты с перманганатом калия в кислой среде при различных температурах.

Приборы и реактивы: водяная микробаня, штатив с кольцом и асбестированной сеткой, газовая горелка, термометр на 100 °С, секундомер, две бюретки; раствор перманганата калия KMnO_4 (0,005 н.), серной кислоты H_2SO_4 (2 н.), кристаллическая щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Реакция между перманганатом калия и щавелевой кислотой выражается уравнением



В кислой среде перманганат калия восстанавливается до соединений марганца (II), в результате чего меняется цвет раствора от фиолетового до бесцветного. Время, проходящее от сливания растворов до обесцвечивания, зависит от скорости реакции.

Выполнение опыта. В три пробирки налить из бюретки по 1 мл 0,005 н. раствора перманганата калия и по 2 мл 2 н. раствора серной кислоты. Замерить температуру воздуха в лаборатории. К содержимому одной из пробирок добавить 1 микрошпатель кристаллической щавелевой кислоты, встряхнуть ее для перемешивания содержимого и включить секундомер. Отметить время обесцвечивания раствора.

Вторую пробирку с растворами перманганата калия и серной кислоты нагреть на водяной бане до температуры, на 10 °С выше комнатной. Внести в нее 1 микрошпатель щавелевой кислоты, встряхнуть и включить секундомер. Зафиксировать время обесцвечивания раствора.

Аналогично повторить опыт и с третьей пробиркой, нагрев ее на водяной бане до температуры, на 20 °С выше комнатной.

Задания. 1 Результаты наблюдений занести в таблицу:

Номер пробирки	Температура опыта, °С	Время течения реакции t , с	Условная скорость реакции $v = 1/t$

2 Построить график зависимости скорости реакции от температуры, где на оси абсцисс отложить температуру, а на оси ординат – условные значения скорости реакции.

3 Проанализировать график и сделать вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

Опыт 5. Влияние катализатора на скорость реакции

5.1 Каталитическое разложение перекиси водорода.

Реактивы: раствор пероксида водорода H_2O_2 (3%-й), порошкообразные оксид свинца (IV) PbO_2 и оксида марганца (IV) MnO_2 , лучина.

Выполнение опыта: В две пробирки налить по 10 капель 3%-го раствора пероксида водорода. Добавить на кончике шпателя: в одну – порошка оксида свинца (IV), в другую – оксида марганца (IV). По интенсивности выделения газа сравнить скорости разложения пероксида водорода.

С помощью тлеющей лучины определить выделяющийся газ.

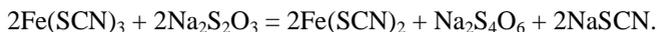
Задания. Составить уравнение реакции разложения пероксида водорода под действием катализаторов. Сделать вывод о влиянии катализаторов на скорость реакции.

5.2 Каталитическое восстановление роданида железа (III).

Реактивы: растворы роданида калия $KSCN$, хлорида железа (III) $FeCl_3$, сульфата меди $CuSO_4$, тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

При взаимодействии роданида калия с хлоридом железа (III) образуется малодиссоциированное вещество кроваво-красного цвета – роданид железа (III).

При добавлении тиосульфата натрия происходит восстановление роданида железа (III) до роданида железа (II), в результате чего раствор обесцвечивается:



Выполнение опыта. В двух пробирках получить вначале роданид железа (III). Для этого в каждую из пробирок налить по 10 капель раствора роданида калия и по 1 капле хлорида железа (III).

В одну из пробирок внести 1 каплю раствора сульфата меди. Затем в обе пробирки одновременно добавить по 10 капель тиосульфата натрия (предварительно подготовленного в двух других пробирках). Наблюдать различную скорость обесцвечивания раствора.

Задания. Составить уравнение обменной реакции между роданидом калия и хлоридом железа (III); записать уравнение реакции восстановления роданида железа (III) тиосульфатом натрия. Сделать вывод о влиянии катализатора на скорость реакции.

Лабораторная работа № 2 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

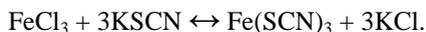
Цель работы. Исследование влияния концентраций реагирующих веществ и температуры на химическое равновесие.

Техника безопасности. Оксид азота (IV) – ядовитый газ. Не открывать приборы, заполненные им. Заполнять колбы оксидом азота (IV) и освобождать их в вытяжном шкафу при включении тяге.

Опыт 1. Влияние концентраций реагирующих и образующихся веществ на химическое равновесие

Приборы и реактивы: микро стакан; растворы хлорида железа (III) FeCl_3 (0,05 н. и насыщенный), роданида калия KSCN (0,05 н. и насыщенный), кристаллический хлорид калия KCl .

При взаимодействии хлорида железа (III) с роданидом калия протекает обратимая реакция с образованием малодиссоциированного роданида железа (III), имеющего яркую кроваво-красную окраску:



Смещение равновесия легко наблюдать по изменению интенсивности окраски раствора.

Выполнение опыта. В микро стакане смешать равные объемы 0,05 н. растворов хлорида железа (III) и роданида калия. Содержимое стакана разлить на четыре пробирки. В первую пробирку внести 3–4 капли насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – такое же количество насыщенного раствора роданида калия, в третью – 2–3 микрошпателя кристаллического хлорида калия. Содержимое пробирок перемешать стеклянными палочками.

Отметить изменение интенсивности окраски растворов в пробирках по сравнению с содержимым четвертой пробирки.

Результаты опыта занести в таблицу:

Номер опыта	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (усиление, ослабление)	Направление смещения равновесия
1	FeCl_3		
2	KCNS		
3	KCl		
4	Контрольная		

Задания. Записать уравнения обратимой реакции. На основании принципа Ле-Шателье объяснить влияние концентраций веществ на химическое равновесие.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1 Что называется скоростью химической реакции, в каких единицах она измеряется?

2 Как влияет концентрация на скорость химических реакций? Сформулируйте основной закон химической кинетики – закон действия масс и укажите условия его применения.

3 От каких факторов зависит константа скорости реакции? Каков ее физический смысл?

4 Что такое константа химического равновесия? Каков ее физический смысл?

5 Каково влияние температуры, давления, концентрации и присутствия катализатора на состояние химического равновесия?

6 Какие реакции называют необратимыми, а какие обратимыми?

7 Что такое химическое равновесие?

8 Какими факторами можно вызвать смещение химического равновесия?

9 Можно ли с помощью катализаторов сместить химическое равновесие?

10 Сформулируйте принцип Ле-Шателье.

11 Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, если объем реакционного сосуда увеличить в 2 раза: а) уменьшится в 4 раза; б) уменьшится в 8 раз; в) возрастет в 4 раза; г) возрастет в 8 раз?

12 Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора: а) уменьшением энергии активации; б) увеличением средней кинетической энергии молекул; в) возрастанием числа столкновений; г) ростом числа активных молекул?

13 Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости реакции: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) изменение объема реакционного сосуда; г) введение в систему катализатора; д) изменение концентрации реагирующих веществ?

14 Какое влияние оказывает перемешивание на скорость протекания гетерогенной химической реакции:

а) во всех случаях увеличивает скорость реакции;

б) в некоторых случаях увеличивает скорость реакции;

в) не влияет на скорость реакции?

15 Увеличение скорости реакции с повышением температуры, вызывается главным образом: а) увеличением средней кинетической энергии молекул; б) возрастанием числа активных молекул; в) ростом числа столкновений?

16 Скорость каких реакций увеличивается с ростом температуры: а) любых; б) протекающих с выделением энергии; в) протекающих с поглощением энергии?

17 Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению значения константы равновесия химических реакций: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) замена катализатора; г) изменение концентраций реагирующих веществ?

18 Если объем закрытого реакционного сосуда, в котором установилось равновесие, $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ уменьшить в 2 раза, то:

а) скорость прямой и обратной реакций останутся одинаковыми;

б) скорость прямой реакции станет в 2 раза больше скорости обратной реакции;

в) равновесие не сместится;

г) равновесие сместится вправо;

д) равновесие сместится влево?

19 Какие воздействия на систему $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ приведут к смещению равновесия влево:

а) увеличение концентрации O_2 ;

- б) увеличение концентрации Cl_2 ;
- в) повышение давления;
- г) возрастание объема реакционного сосуда?

20 В каком направлении сместится равновесие в системе $4\text{Fe}_{(к)} + 3\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)}$ при увеличении давления: а) в сторону прямой реакции; б) в сторону обратной реакции; в) не сместится?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(г)}$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действия масс, скорости и прямой и обратной реакций до изменения объема

$$v_{\text{пр}} = ka^2b; v_{\text{обр}} = k_1c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$, $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости v' прямой и обратной реакций: $v'_{\text{пр}} = k(3a)^2(3b) = 27ka^2b$; $v'_{\text{обр}} = k_1(3c)^2 = 9k_1c^2$. Отсюда

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{k(3a)^2(3b)}{ka^2b} = 27; \quad \frac{v'_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{k(3c)^2}{kc^2} = 9.$$

Ответ: скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Пример 2. В реакции $\text{C}_{(т)} + 2\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CH}_{4(г)}$ концентрацию водорода уменьшили в 3 раза. Как изменится скорость реакции?

Решение. Согласно закону действующих масс, начальная скорость реакции равна $v_{\text{н}} = k[\text{H}_2]^2$. После уменьшения концентрации водорода в 3 раза скорость станет равна $v_{\text{к}} = k(1/3)^2 [\text{H}_2]^2 = 1/9k [\text{H}_2]^2$. После изменения концентрации водорода скорость изменится следующим образом: $v_{\text{к}}/v_{\text{н}} = 1/9k[\text{H}_2]^2 / k [\text{H}_2]^2 = 1/9$.

Ответ: скорость реакции уменьшится в 9 раз.

Пример 3. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(г)}$, если давление в системе увеличить в 2 раза?

Решение. Увеличение давления в системе в 2 раза равносильно уменьшению объема системы в 2 раза. При этом концентрации реагирующих веществ возрастут в 2 раза. Согласно закону действующих масс, начальная скорость реакции равна $v_n = k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$. После увеличения давления в 2 раза концентрации азота и водорода увеличатся в 2 раза, и скорость реакции станет равна $v_k = k \cdot 2[\text{N}_2] \cdot 2^3 [\text{H}_2]^3 = k \cdot 16 [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$. Отношение v_k/v_n показывает, как изменится скорость реакции после изменения давления. Следовательно, $v_k/v_n = k \cdot 16 [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 / k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 = 16$.

Ответ: скорость реакции увеличится в 16 раз.

Пример 4. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 20 до 40 °С ($\gamma = 2$)?

Решение. При увеличении температуры с 20 до 40 °С скорость реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа возрастает:

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

где $t_2 = 40$ °С, $t_1 = 20$ °С, а v_2 и v_1 – скорости реакции при данных температурах.

Получаем $v_2/v_1 = 2^{(40-20)/10} = 2^2 = 4$, т. е. скорость реакции увеличится в 4 раза.

Ответ: 4.

Пример 5. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 20 до 75 °С, если температурный коэффициент реакции равен 2,8.

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле

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

$$v_{t_2} / v_{t_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2,8^{(75 - 20)/10} = 2,8^{5,5}.$$

$$\lg v_{t_2} / v_{t_1} = 5,5 \lg 2,8 = 5,5 \cdot 0,447 = 2,458.$$

Отсюда $v_{t_2} / v_{t_1} = 287$.

Ответ. Скорость реакции увеличится в 287 раз.

Пример 6. В системе



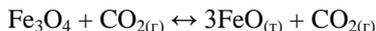
где A , B и C – газы, установилось равновесие. Какое влияние на равновесную концентрацию вещества C окажут: а) увеличение давления; б) увеличение концентрации вещества A ; в) повышение температуры?

Решение. а) При протекании реакции общее количество газообразных веществ уменьшается с 2 до 1. В соответствии с принципом Ле-Шателье повышение давления приведет к смещению равновесия в сторону меньшего количества газообразных веществ (т.е. в сторону образования вещества C), следовательно, $[C]$ увеличится.

б) Увеличение концентрации вещества A приведет к смещению равновесия в сторону образования продукта C , т.е. $[C]$ увеличится.

в) Так как $\Delta H^\circ < 0$, теплота выделяется, реакция – экзотермическая. Обратная реакция обязательно будет эндотермической. Повышение температуры всегда благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты, т.е. равновесие сместится в сторону веществ A и B и $[C]$ уменьшится.

Пример 7. Как повлияет увеличение давления на химическое равновесие в обратимой системе



Решение. Запишем выражения для скорости прямой ($v_{\text{пр}}$) и обратной ($v_{\text{обр}}$) реакций:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{CO}]; v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{CO}_2].$$

Скорости прямо и обратной реакций не зависят от концентрации твердых веществ. При увеличении давления в 2 раза в такое же число раз увеличится концентрация CO и CO_2 . Следовательно, скорости прямой и обратной реакций увеличатся в одинаковое число раз, и равновесие в системе не сместится.

Пример 8. При определенных условиях реакция хлороводорода с кислородом является обратимой:



Какое влияние на равновесное состояние системы окажут: а) увеличение давления; б) повышение температуры; в) введение катализатора?

Решение. а) Все вещества в системе – газы. В соответствии с принципом Ле-Шателье повышение давления приведет к смещению равновесия в сторону реакции, приводящей к меньшему количеству вещества газов, т.е. в сторону образования Cl_2 и H_2O .

б) Поскольку прямая реакция экзотермическая, то повышение температуры будет способствовать протеканию процесса с поглощением теплоты, т. е. равновесие сместится в сторону протекания эндотермической реакции – образования HCl и O_2 .

в) Катализатор в одинаковой степени ускоряет прямую и обратную реакции, поэтому в его присутствии равновесные количества веществ не изменятся.

Пример 9. Определите константу равновесия реакции $\text{NOCl}_{2(\text{r})} + \text{NO}_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{r})}$, если при некоторой температуре равновесные концентрации веществ составляют $[\text{NOCl}_2] = 0,05$; $[\text{NO}] = 0,55$; $[\text{NOCl}] = 0,08$ моль/л.

Решение. Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ. Значение каждой из концентраций должно быть возведено в степень, равную стехиометрическому коэффициенту перед соответствующим веществом в уравнении реакции. Поэтому

$$K = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NOCl}_2][\text{NO}]} = \frac{0,08^2}{0,05 \cdot 0,55} = 0,233.$$

Ответ: 0,233.

Пример 10. Константа равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ равна 0,1 (при 400 °С). Равновесные концентрации $[\text{H}_2] = 0,2$ моль/л и $[\text{NH}_3] = 0,08$ моль/л. Вычислить начальную и равновесную концентрации азота.

Решение. Записываем выражение для константы равновесия K :

$$K = ([\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3)).$$

Подставляем в выражение для K данные задачи: $0,1 = (0,08^2 / ([\text{N}_2] \cdot 0,2^3))$

Отсюда рассчитываем равновесную концентрацию азота: $[\text{N}_2] = 8$ моль/л.

Далее находим начальную концентрацию азота, учитывая, что из одного моль азота согласно уравнению реакции образуется 2 моль аммиака, т.е. для получения 0,08 моль аммиака требуется 0,04 моль азота. Таким образом, начальная концентрация азота $[\text{N}_2] = 8 + 0,04 = 8,04$ моль/л.

Ответ: Равновесная концентрация азота – 8 моль/л, начальная – 8,04 моль/л.

Пример 11. При 37 °С реакция заканчивается за 150 с, а при 47 °С – за 75 с. Вычислить энергию активации.

Решение. Найдем энергию активации по формуле $k = Ae^{-E_a/RT}$:

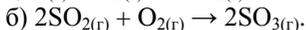
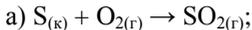
$$E_a = (8,31 \cdot 310 \cdot 320 \cdot \ln(150/75)) / (320 - 310) = 57,1 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 57,1 кДж/моль.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задание № 1

1 Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:



Как изменяется скорость этих реакций, если объем каждой из систем уменьшить в 4 раза?

2 Как измениться скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 °С, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен 2?

3 Реакция идет по уравнению $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Концентрации участвующих в ней веществ были: $[N_2] = 0,08$ моль/л, $[H_2] = 1,5$ моль/л, $[NH_3] = 0,10$ моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[N_2]$ стала равной 0,50 моль/л.

Задание № 2

1 Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Как измениться скорость прямой реакции образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в 3 раза?

2 На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 27 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

3 Константа равновесия гомогенной системы: $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации: $[CO] = 0,10$ моль/л, $[H_2O] = 0,40$ моль/л.

Задание № 3

1 Во сколько раз изменится скорость реакции $2A + B \rightarrow A_2B$, если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?

2 Как измениться скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на 30 °С, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен 3?

3 Реакция идет по уравнению $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$. Концентрации исходных веществ были: $[NO] = 0,03$ моль/л, $[O_2] = 0,05$ моль/л. Как измениться скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,10 моль/л и концентрацию NO до 0,06 моль/л?

Задание № 4

1 Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$. Как изменится скорость прямой реакции – образования CO , если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?

2 Почему при изменении давления равновесие системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ смещается и не смещается равновесие системы $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$? Напишите выражение для констант равновесия каждой из данных систем.

3 Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$. Константа скорости этой реакции при 508°C равна $0,16$. Исходные концентрации реагирующих веществ были: $[\text{H}_2] = 0,04$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,05$ моль/л. Вычислите начальную скорость реакции, когда $[\text{H}_2]$ стала равной $0,03$ моль/л.

Задание № 5

1 Как изменить скорость реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, если давление в системе увеличить в 3 раза?

2 Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{C} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

3 Реакция идет по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$. Концентрации исходных веществ были: $[\text{NO}] = 0,03$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,05$ моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до $0,10$ моль/л и концентрацию $[\text{NO}]$ до $0,06$ моль/л?

Задание № 6

1 Во сколько раз возрастает скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, если концентрацию исходных веществ увеличить в два раза?

2 Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$. Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция образования водорода – эндотермическая.

3 Равновесие гомогенной системы $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{H}_2\text{O}] = 0,14$ моль/л, $[\text{Cl}_2] = 0,14$ моль/л, $[\text{HCl}] = 0,20$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,32$ моль/л. Вычислите исходные концентрации хлористого водорода и кислорода.

Задание № 7

1 Как изменится скорость реакции $2A + B = A_2B$, если концентрация вещества А увеличить в 3 раза?

2 Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на $30\text{ }^\circ\text{C}$, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен 3?

3 Константа равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 моль/л и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрации азота.

Задание № 8

1 Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$. Как изменится скорость прямой реакции образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза?

2 При $20\text{ }^\circ\text{C}$ реакция протекает за 2 мин. За сколько времени будет протекать эта же реакция: а) при $0\text{ }^\circ\text{C}$; б) при $50\text{ }^\circ\text{C}$? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

3 Реакция идет по уравнению $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были: $[N_2] = 0,049$ моль/л, $[O_2] = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда $[NO]$ стала равной 0,005 моль/л.

Задание № 9

1 Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$. Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию $2SO_2$ в 3 раза.

2 Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до $180\text{ }^\circ\text{C}$, температурный коэффициент скорости равен 3.

3 Через некоторое время после начала реакции $3A + B \rightarrow 2C + D$ концентрации веществ составили: $[A] = 0,03$ моль/л; $[B] = 0,01$ моль/л; $[C] = 0,008$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?

Задание № 10

1 Константа скорости реакции $H_2 + I_{2(g)} = 2HI$ при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ равна 0,16. Вычислите скорость реакции при концентрации водорода 0,2 моль/л, а иода – 0,25 моль/л.

2 Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$. Как изменится скорость прямой реакции образования CO , если концентрацию CO_2 уменьшить в 4 раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?

3 Вычислите константу равновесия для гомогенной системы $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$, если равновесные концентрации реагирующих веществ $[\text{CO}] = 0,004$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,064$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,016$ моль/л, $[\text{H}_2] = 0,016$ моль/л.

Задание № 11

1 Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, если: а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза; в) повысить концентрацию NO в 3 раза?

2 Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. Как следует изменить температуру, давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция образования водорода – эндотермическая.

3 При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O_2 .

Задание № 12

1 Во сколько раз изменится скорость реакции $2A + B \leftrightarrow A_2B$, если концентрацию вещества A увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества B уменьшить в 2 раза?

2 Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25°C ?

3 Исходные концентрации NO и Cl_2 в гомогенной системе: $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ составляет соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % NO .

Задание № 13

1 Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, если:

- увеличить давление в системе в 3 раза;
- уменьшить объем системы в 3 раза;
- повысить концентрацию NO в 3 раза?

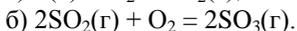
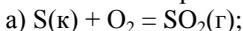
Ответ мотивируйте на основании расчета скорости прямой реакции до и после изменения условий.

2 Скорость реакции при 0 °С равна 1 моль/(л·с). Вычислите скорость этой реакции при 30 °С, если температурный коэффициент реакции равен 3.

3 Равновесие реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ установилось при следующих концентрациях (моль/л) участвующих в ней веществ: $[\text{H}_2] = 0,08$, $[\text{I}_2] = 0,35$. Определите исходные концентрации иода и водорода.

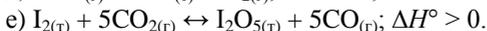
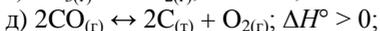
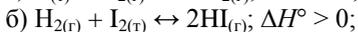
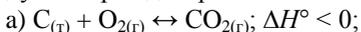
Задание № 14

1 Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:



Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза?

2 На основании принципа Ле-Шателье определите, увеличится ли выход продуктов при одновременном понижении температуры и давления в системах:



3 Вычислите константу равновесия для обратимой реакции $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{r})}$, если при состоянии равновесия концентрации (моль/л) веществ равны: $[\text{NO}] = 0,1$, $[\text{O}_2] = 0,5$, $[\text{NO}_2] = 0,2$.

Задание № 15

1 Почему при изменении давления смещается равновесие системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ и не смещается равновесие системы $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$? Ответ мотивируйте на основании расчета скорости прямой и обратной реакций в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

2 Как изменится скорость реакции, если температуру повысить на 20 °С? Температурный коэффициент равен 3.

3 При определенной температуре равновесные концентрации (моль/л) в системе $2\text{SO}_2(\text{r}) + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{r})$ составляют: $[\text{SO}_2] = 0,02$, $[\text{O}_2] = 0,03$, $[\text{SO}_3] = 0,01$. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода.

Задание № 16

1 В системе $\text{CO} + \text{Cl} = \text{COCl}_2$ концентрацию увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

2 При увеличении температуры от 20 до 50 °С скорость реакции возросла в 8 раз. Определите температурный коэффициент скорости реакции.

3 Равновесие в системе $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,005$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,09$ моль/л. Определите исходные концентрации иода и водорода.

Задание № 17

1 Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$. Как изменится скорость прямой реакции образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в 2 раза?

2 На основании принципа Ле-Шателье определите, увеличится ли выход продуктов при повышении температуры и понижении давления одновременно:

- $\text{C}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$; $\Delta H^\circ > 0$;
- $2\text{NOCl}_{(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NOBr}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$; $\Delta H^\circ > 0$;
- $\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$; $\Delta H^\circ < 0$;
- $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{r})}$; $\Delta H^\circ > 0$;
- $8\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 8\text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{S}_{8(\text{r})} + 16\text{HI}_{(\text{r})}$; $\Delta H^\circ > 0$;
- $2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(\text{r})}$; $\Delta H^\circ < 0$.

3 При некоторой температуре равновесие в системе $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO_2 .

Задание № 18

1 На основании принципа Ле-Шателье определите, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении давления ($T = \text{const}$):

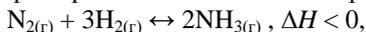
- $2\text{Fe}_{(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$;
- $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 3\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$;
- $\text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{N}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{C}_{(\text{r})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{r})}$;
- $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CCl}_2\text{O}_{(\text{r})}$;
- $\text{CH}_{4(\text{r})} + 4\text{S}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CS}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$;
- $\text{N}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{N}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$.

2 На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 27 раз? Температурный коэффициент равен 3.

3 Найдите константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла 0,08 моль/л, а к моменту наступления равновесия диссоциировало 50 % N_2O_4 .

ТЕСТЫ

1 Чтобы сместить вправо равновесие химической реакции



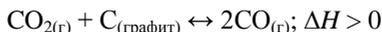
необходимо:

- а) увеличить давление;
- б) уменьшить давление;
- в) повысить температуру;
- г) понизить температуру;
- д) увеличить концентрацию аммиака;
- е) уменьшить концентрацию аммиака.

2. Введение катализатора в систему, находящуюся в состоянии равновесия:

- а) смещает равновесие в сторону продуктов реакции;
- б) смещает равновесие в сторону исходных веществ;
- в) не влияет на состояние равновесия;
- г) смещает равновесие в сторону экзотермической реакции;
- д) смещает равновесие в сторону эндотермической реакции.

3. Для смещения влево равновесия в системе



следует:

- а) повысить температуру;
- б) понизить температуру;
- в) повысить давление;
- г) понизить давление;
- д) ввести катализатор.

4. k_1 и k_2 – соответственно константы скоростей прямой и обратной реакций. Скорость обратной химической реакции $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ равна:

- а) $[\text{NO}_2]^2$;
- б) $k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]^2$;
- в) $k_1 \cdot [\text{NO}_2]^2$;
- г) $k_2 \cdot ([\text{NO}]^2 + [\text{O}_2])$;
- д) $k_2 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$;
- е) $k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]$.

5. Найдите порядок химической реакции



Введите ответ числом.

6 Реакция $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ протекает в присутствии V_2O_5 . Эта реакция является примером:

- а) гетерогенного катализа;
- б) гомогенного катализа;
- в) некаталитической реакции;

- г) кислотно-основного катализа;
- д) цепной реакции;
- е) ферментативного катализа;
- ж) автокатализа.

7. Установите соответствие:

Воздействующий фактор	Смещение равновесия
1) повышение давления;	а) в сторону меньшего объема системы;
2) повышение температуры;	б) в сторону эндотермического процесса;
3) повышение концентрации.	в) в сторону конечных продуктов реакции исходных веществ.

8 Константа равновесия реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{C}_{(г)}$ равна:

- а) $K_p = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{CO}] [\text{H}_2]$;
- б) $K_p = [\text{CO}] / [\text{C}]$;
- в) $K_p = 1/[\text{H}_2\text{O}]$;
- г) $K_p = [\text{CO}] / [\text{H}_2\text{O}]$;
- д) $K_p = [\text{CO}]$.

9 Если образец карбоната магния растворяется в серной кислоте при 25 °С за 16 секунд, а при 55 °С за 2 секунды, то температурный коэффициент скорости реакции равен:

- а) 2,67;
- б) 0,5;
- в) 8;
- г) 2.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Глинка, Н. Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л. : Химия, 1985. – 704 с.
- 2 Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2009. – 559 с.
- 3 Фролов В. В. Химия : учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов / В. В. Фролов. – 3-е изд., перераб. и доп.– М. : Высш. шк., 1986. – 544 с.
- 4 Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка. – М. : «ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС», 2008. – 240 с.
- 5 Некрасов, Б. В. Учебник по общей химии / Б. В. Некрасов. – М. : Химия, 1981. – 560 с.
- 6 Практикум по неорганической химии : учеб. пособие для вузов / А. И. Дорофеев [и др.]. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ	3
1.1 Скорость химических реакций.....	3
1.2 Факторы, влияющие на скорость химических реакций.....	7
1.2.1 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.....	7
1.2.2 Зависимость скорости реакции от температуры и природы реагирующих веществ.....	8
1.3 Гомогенный и гетерогенный катализ.....	11
1.4 Кинетика гетерогенных реакций.....	14
1.5 Цепные реакции.....	16
1.6 Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие.....	18
1.7 Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.....	22
2 ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ.....	24
<i>Лабораторная работа № 1. Скорость химических реакций.....</i>	<i>24</i>
<i>Лабораторная работа № 2. Химическое равновесие.....</i>	<i>30</i>
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.....	31
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.....	33
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.....	37
ТЕСТЫ.....	42
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	44

Учебное издание

ЛАШКИНА Елена Витальевна

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебно-методическое пособие

Редактор *И. И. Эвентов*
Технический редактор *В. Н. Кучерова*
Корректор *Т. А. Пугач*

Подписано в печать 2019 г. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать на ризографе.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз.
Зак. № . Изд. № 93.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Белорусский государственный университет транспорта.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/361 от 13.06.2014.
№ 2/104 от 01.04.2014.
№ 3/1583 от 14.11.2017.
Ул. Кирова, 34, 246653, Гомель

**МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»**

Кафедра физики и химии

Е. В. ЛАШКИНА

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебно-методическое пособие

Гомель 2019