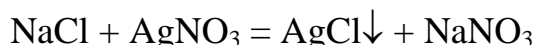


## ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

Т. А. Колевич, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис

### Понятие скорости химической реакции

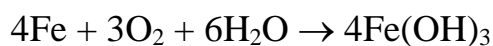
Рассмотрим химическую реакцию, протекающую при смешивании растворов хлорида натрия и нитрата серебра. Запишем уравнение реакции:



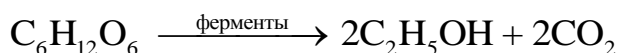
В данном случае при смешивании растворов образование осадка хлорида серебра происходит практически мгновенно.

В то же время существует ряд реакций, требующих значительного времени (минут, часов и даже лет) для того, чтобы произошло заметное превращение исходных веществ в продукты. **Примеры:**

- коррозия металлов



- брожение глюкозы



При протекании химической реакции с течением времени изменяются количества реагирующих веществ, причем количества исходных веществ будут уменьшаться, а количества продуктов реакции – возрастать. *Скорость химической реакции* показывает на сколько быстро увеличивается количество продуктов, либо уменьшается количество исходных веществ с течением времени.

Скорости химических реакций изучает *химическая кинетика* – один из разделов физической химии.

Рассмотрим определение скорости сначала для гомогенных химических реакций.

**Гомогенные** реакции протекают одинаково во всем объеме системы. Поэтому скорость таких реакций определяется как количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции за единицу времени в единице объема системы.

Число моль вещества в единице объема системы называется **молярной концентрацией** вещества. Молярная концентрация обозначается латинской буквой *c* и имеет размерность *моль/дм<sup>3</sup>* (часто используют *моль/л*):

$$c = \frac{n}{V}$$

где: *n* – количество вещества реагирующего компонента, *моль*;

*V* – объем реакционной смеси, *дм<sup>3</sup>*.

Молярную концентрацию растворенного вещества в растворе часто называют молярностью раствора. Молярность обозначают буквой *M*,

например, 1 М соляная кислота – раствор, в котором концентрация HCl составляет 1 моль/дм<sup>3</sup>.

С учетом вышеизложенного запишем выражение для скорости гомогенной химической реакции:

$$v_{\text{гомог}} = -\frac{\frac{n_1}{V} - \frac{n_0}{V}}{t_1 - t_0} = -\frac{n_1 - n_0}{V(t_1 - t_0)} = -\frac{\Delta n}{V\Delta t} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

где:  $t_0$  – момент времени, когда число моль вещества равно  $n_0$ , с;

$t_1$  – момент времени, когда число моль вещества равно  $n_1$ , с;

$\Delta t$  – время протекания реакции, с;

$\Delta n$  – количество вещества, вступившего в реакцию за время  $\Delta t$ , моль;

$\Delta c$  – изменение молярной концентрации вещества за время  $\Delta t$ , моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем реакционной смеси, дм<sup>3</sup>.

**Скорость химической реакции** – количество вещества, вступившего в химическую реакцию или образовавшегося в ходе реакции, за единицу времени в единице объема системы

Как следует из определения скорости химической реакции, ее размерность моль/дм<sup>3</sup>·с или моль·дм<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>.

Скорость химической реакции *всегда положительна*, поэтому, если ее измеряют по исходному веществу, то в правой части уравнения ставится знак “минус”. Для скорости образования продуктов реакции в правой части уравнения – “плюс”.

Для **гетерогенных** реакций скорость определяется примерно так же, как и для гомогенных (количество вещества, вступившего в реакцию за единицу времени). В этом случае необходимо учитывать, что химическая реакция протекает не во всем объеме системы, а лишь вблизи границы раздела фаз. Скорость всего процесса при этом не всегда определяется скоростью самой химической реакции. Например, самой медленной (лимитирующей) стадией гетерогенного процесса может быть перенос реагирующих веществ к границе раздела фаз. Тогда ускорить процесс можно путем простого перемешивания. Очевидно, что скорость гетерогенного процесса будет зависеть от большего числа факторов, чем в случае гомогенного процесса. Это, в первую очередь, площадь поверхности раздела фаз – чем она больше, тем быстрее реагируют вещества (сравните скорости горения древесных стружек и массивного куска дерева). Ускорить взаимодействие веществ можно также перемешиванием, так как при этом быстрее осуществляется перенос вещества к границе раздела фаз.

В ходе химической реакции скорость ее не остается постоянной величиной. По мере расходования исходного вещества снижение его концентрации в системе будет замедляться. То же будет происходить и с изменением концентрации продукта реакции – по мере расходования

исходного вещества возрастание концентрации продукта будет происходить все медленнее:

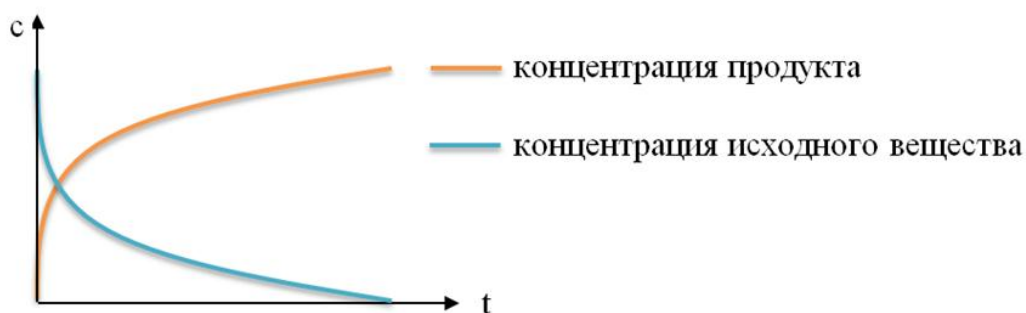


Рис. Изменение концентраций реагирующих веществ во времени

Из хода кривых на графике видно, что вначале скорость реакции (изменение концентрации за единицу времени) максимальна. Далее кривые переходят в горизонтальные прямые, то есть после завершения реакции концентрации компонентов принимают некоторые постоянные значения.

Используя формулу  $v = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$ , можно рассчитать среднюю скорость реакции за промежуток времени  $\Delta t$ .

### Пример 1

Рассчитайте среднюю скорость реакции разложения вещества  $A$ , протекающей в закрытом сосуде постоянного объема по уравнению



если известно, что за 5 секунд начальная концентрация  $A$ , равная  $0,060$  моль/дм<sup>3</sup> уменьшилась в три раза.

Расчет ведем по формуле:

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

$A$  – исходное вещество, его концентрация уменьшается, поэтому в формуле знак “минус”.

$$v = -\frac{0,020 - 0,060}{5} = 0,008 \text{ моль/дм}^3\text{с}$$

Если в уравнении имеются коэффициенты, то скорость, измеренная по разным веществам, будет отличаться.

## Пример 2

Реакция между оксидом азота(II) и кислородом протекает в закрытом сосуде постоянного объема. Пусть через 5 с концентрация кислорода уменьшилась на 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте скорости расходования кислорода и оксида азота(II).

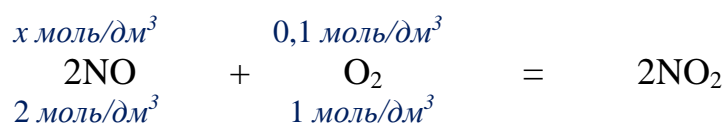
Расчет ведем по формуле:

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

Скорость расходования кислорода равна:

$$v(\text{O}_2) = -\frac{0,1}{5} = 0,02 \text{ моль/дм}^3\text{с}$$

Запишем уравнение реакции:



Из уравнения реакции следует, что, если концентрация кислорода уменьшится на 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, то концентрация NO уменьшится на 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. Тогда скорость расходования NO равна:

$$v(\text{NO}) = -\frac{0,2}{5} = 0,04 \text{ моль/дм}^3\text{с},$$

или  $v(\text{NO}) = 2v(\text{O}_2)$

---

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры реакций, протекающих практически мгновенно и реакций, требующих значительного времени для превращения исходных веществ в продукты.
2. Дайте определение скорости химической реакции.
3. Как можно увеличить скорость превращения исходных веществ в продукты для гетерогенных процессов?
4. Рассчитайте среднюю скорость образования вещества **C** в химической реакции, протекающей в закрытом сосуде постоянного объема по уравнению  $A + B = C$ , если через 5 секунд после начала реакции концентрация **C** составляет 0,4 моль/дм<sup>3</sup>.
5. Средняя скорость образования этанола составляет 0,1 моль/дм<sup>3</sup>·с. Укажите массу этанола, который образуется в реакторе объемом 2 м<sup>3</sup> за 45 с.
6. Определите среднюю скорость химической реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , если через 80 с после начала реакции молярная концентрация воды была равна 0,14 моль/л, а через 2 мин 07 с стала равна 0,18 моль/л.

7. В закрытом сосуде постоянного объема протекает химическая реакция:  $A + B = C$  (все вещества газообразные). До начала реакции молярная концентрация  $A$  составляла  $5 \text{ моль/дм}^3$ . Средняя скорость реакции равна  $0,06 \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}$ . Рассчитайте концентрацию вещества  $A$  через  $20 \text{ с}$  после начала реакции.
8. В замкнутом сосуде объемом  $200 \text{ см}^3$  протекает химическая реакция:  $A + B = 2C + D$  (все вещества газообразные). До начала реакции количество вещества  $B$  равно  $0,3 \text{ моль}$ . Через  $10 \text{ с}$  после начала реакции молярная концентрация вещества  $B$  уменьшилась до  $1,0 \text{ моль/дм}^3$ . Чему равны средние скорости расходования вещества  $B$  и образования вещества  $C$ ?

Ответы:

4:  $0,08 \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}$ ;

5:  $414 \text{ кг}$ ;

6:  $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}$ ;

7:  $3,8 \text{ моль/дм}^3$ ;

8:  $v(B) = 0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}$ ;  $v(C) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}$ .

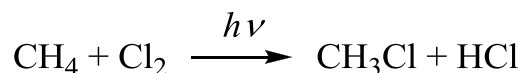
## **Зависимость скорости от концентрации.**

### **Закон действующих масс**

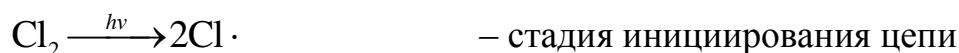
Из предыдущего раздела вы узнали, что скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующего вещества за единицу времени. На практике определить скорость реакции можно путем измерения концентраций реагирующих веществ в различные моменты времени. Скорость реакции в свою очередь зависит от концентраций реагирующих компонентов.

Для установления взаимосвязи между скоростью и концентрациями реагирующих компонентов сначала попытаемся выяснить, как протекают химические реакции.

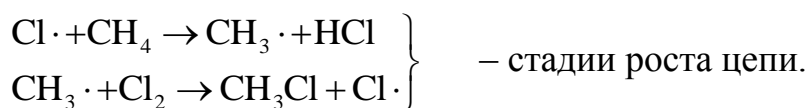
В качестве **примера** рассмотрим хорошо известную вам реакцию взаимодействия метана с хлором, в результате которой образуется хлорметан. Уравнение реакции:



Эта реакция включает ряд элементарных стадий. Сначала под действием света молекула хлора распадается на два атома хлора, каждый из которых имеет неспаренный электрон:



Частицы, имеющие неспаренный электрон, называются *радикалами*. Далее радикал  $\text{Cl}\cdot$  взаимодействует с молекулой метана, образуется молекула хлороводорода и радикал метил  $\text{CH}_3\cdot$ , который, в свою очередь, взаимодействуя со следующей молекулой хлора, образует хлорметан и новый радикал хлор, и так далее. Эта цепочка превращений может повторяться сотни раз, поэтому подобные реакции называют *цепными*:



Цепь может оборваться в результате взаимодействия (рекомбинации) двух радикалов:



Таким образом, за суммарным уравнением реакции скрывается ряд элементарных процессов, которые могут одновременно протекать в реакционной смеси с различными скоростями.

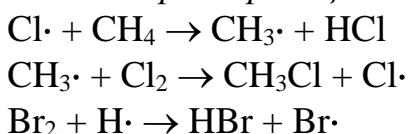
Химические реакции, которые не могут быть представлены более простыми химическими превращениями, называются *элементарными реакциями*. Часто вместо термина “элементарная реакция” используются термины “простая реакция”, “элементарная стадия” или “элементарный акт”.

Химические реакции, включающие несколько элементарных стадий, называются *сложными реакциями*.

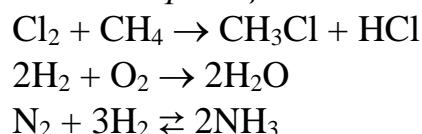
В сложной реакции образования хлорметана из метана и хлора выделяют элементарные стадии инициирования, роста и обрыва цепи.

Приведем **примеры** элементарных и сложных реакций:

*элементарные реакции:*



*сложные реакции:*



Очевидно, что изучение скоростей сложных реакций, включающих большое число элементарных стадий, представляется весьма трудной задачей, которая выходит далеко за рамки школьного курса. В связи с этим, мы ограничимся рассмотрением влияния концентраций веществ только на скорость элементарных реакций.

Если в элементарной реакции принимают участие несколько частиц, для ее протекания, очевидно, необходимо столкновение между ними. Число столкновений между частицами в единице объема за единицу времени пропорционально молярным концентрациям реагирующих веществ.

Пусть вещества **A** и **B** взаимодействуют между собой с образованием продукта **C**. Уравнение реакции:



Реакция протекает в результате столкновения частиц **A** и **B**. Число столкновений прямо пропорционально как концентрации **A**, так и концентрации **B**, то есть произведению этих величин. С увеличением числа столкновений будет расти скорость реакции. Если ввести коэффициент пропорциональности *k*, который называется *константой скорости реакции*, получим выражение для зависимости скорости элементарной химической реакции от концентраций реагирующих веществ:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B, \quad (1)$$

где: *v* – скорость реакции моль/дм<sup>3</sup>·с;

*c<sub>A</sub>* и *c<sub>B</sub>* – концентрации веществ **A** и **B**, моль/дм<sup>3</sup>;

*k* – константа скорости реакции

Уравнение (1), выражающее зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением*.

Поясним, что такое *константа скорости* реакции. Как уже говорилось, это коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении. Чтобы раскрыть физический смысл константы скорости, примем концентрации, равными 1 моль/дм<sup>3</sup>, тогда *v = k*. Отсюда ясен физический смысл константы скорости – она равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Теперь решим вопрос о размерности константы скорости химической реакции. Из определения скорости следует, что ее размерность – моль/дм<sup>3</sup>·с. Размерность концентрации – моль/дм<sup>3</sup>. Тогда для рассматриваемой реакции размерность константы скорости будет  $\frac{\text{моль/дм}^3 \cdot \text{с}}{(\text{моль/дм}^3) \cdot (\text{моль/дм}^3)} = \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ .

Уравнение (1) представляет собой выражение для скорости реакции, протекающей в результате столкновения двух частиц. В общем случае уравнение элементарной реакции с участием двух веществ будет иметь вид:



где: *a*, *b*, *c* – коэффициенты в уравнении реакции

(стехиометрические коэффициенты).

В этом случае концентрация вещества **A** будет фигурировать в кинетическом уравнении *a* раз, вещества **B** – *b* раз. Кинетическое уравнение примет вид:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (2)$$

Уравнение (2) представляет собой математическое выражение одного из основных законов химической кинетики – **закона действующих масс**. Этот закон был открыт в 1864 – 1867 гг. норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге. Формулировка закона действующих масс:

**Закон действующих масс:** скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам

Сумма показателей степеней в кинетическом уравнении называется **порядком реакции**, а число частиц, участвующих в элементарном акте – **молекулярностью реакции**. Для элементарной реакции порядок и молекулярность совпадают по величине.

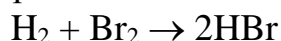
Большинство реакций являются моно- и бимолекулярными, так как вероятность столкновения трех частиц чрезвычайно мала, а еще большего числа – практически равна нулю. Как же быть с реакциями, уравнения которых включают двузначные коэффициенты, например многие окислительно-восстановительные реакции? Такого рода реакции являются сложными, то есть протекают через ряд элементарных стадий, в каждой из которых участвует одна либо две частицы. Скорость каждой элементарной реакции может быть описана законом действующих масс (2).

Экспериментальное изучение зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих компонентов позволяет судить о том, является ли данная реакция простой или сложной, а также дает возможность делать предположения о ее механизме.

### Пример

*Кинетическое уравнение для реакции между водородом и бромом*

При нагревании водород взаимодействует с бромом с образованием бромоводорода. Уравнение реакции:



Экспериментально было найдено, что зависимость скорости образования HBr от концентраций брома и водорода имеет вид:

$$v_{\text{эсп.}} = \frac{k c_{\text{Br}_2}^{\frac{3}{2}} c_{\text{H}_2}}{c_{\text{Br}_2} + k' c_{\text{HBr}}}$$

где:  $k$  и  $k'$  – эмпирические (т. е. экспериментально определенные) константы.

Сложный характер зависимости скорости образования бромоводорода от концентраций водорода и брома свидетельствует о том, что данная реакция



протекает через ряд элементарных стадий. Порядок таких реакций может быть даже дробным.

Как видно, наука о скоростях и механизмах химических реакций – химическая кинетика – весьма сложна, и в рамках школьного курса возможно знакомство только с самыми общими ее положениями.

---

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое элементарные и сложные реакции? Приведите примеры элементарных и сложных реакций.
2. В результате реакции метана с хлором в незначительных количествах образуется этан. Объясните причину этого явления.
3. Почему скорость химической реакции зависит от концентраций реагирующих веществ? На основании каких соображений выведен закон действующих масс? Сформулируйте закон действующих масс.
4. Что такое кинетическое уравнение?
5. Напишите кинетическое уравнение для элементарной реакции  $A + B = C$ . Что такое константа скорости реакции? Каков ее физический смысл? Определите размерность константы скорости для данной реакции.
6. Для реакции, протекающей по уравнению  $2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$ , определите, во сколько раз изменится скорость если:
  - а) увеличить в два раза концентрацию  $NO$ ;
  - б) одновременно увеличить в два раза концентрацию кислорода и уменьшить в три раза концентрацию  $NO$ ;
  - в) давление в системе увеличить в 3 раза (путем сокращения объема), а температуру оставить неизменной.
7. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества  $B$  для элементарной реакции, протекающей по уравнению  $2A + B = A_2B$ , чтобы при уменьшении концентрации вещества  $A$  в четыре раза, скорость образования продукта не изменилась?
8. Что такое порядок реакции и ее молекулярность? В чем сходство и различие этих понятий? Всегда ли они совпадают для элементарной реакции; для сложной реакции? Могут ли порядок реакции и ее молекулярность быть дробными величинами?
9. Какие выводы о механизме реакции можно сделать на основании эмпирического кинетического уравнения?

Ответы:

**5.:**  $s \cdot dm^3 \cdot mоль^{-1}$ ;

**6а:** увеличится в 4 8 раза; **6б:** уменьшится в 4 раза; **6в:** увеличится в 8 раз;

**7:** увеличить в 16 раз.



Видно, что катализатор (**К**) образует промежуточные соединения с исходными веществами, которые в итоге распадаются на продукты реакции и катализатор, поэтому последний и не расходуется.

В случае обратимых реакций, катализатор ускоряет как прямую, так и обратную реакции и не влияет на химическое равновесие.

Введение катализатора усложняет механизм протекания реакции, количество стадий увеличивается, но они оказываются настолько быстрыми, что в итоге суммарный процесс ускоряется.

*Площадь соприкосновения фаз* для гетерогенных реакций. Как говорилось выше, гетерогенные химические реакции протекают на границе раздела фаз. Поэтому, чем больше площадь поверхности раздела фаз, тем больше частиц может прореагировать за единицу времени, тем быстрее в итоге протекает реакция.

---

---

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. *От каких факторов зависит скорость химической реакции?*
2. *Какие из перечисленных факторов влияют на скорость химических реакций:*
  - а) *объем смеси для гомогенных систем;*
  - б) *внешнее давление для реакций с участием газов;*
  - в) *степень измельчения для реакций с участием твердых веществ;*
  - г) *энергия связей в исходных веществах?*
3. *Во сколько раз увеличится скорость реакции, если увеличить температуру:*
  - а) *на  $30^{\circ}$ ,  $\gamma = 2$ ;*
  - б) *на  $25^{\circ}$ ,  $\gamma = 2,3$ ?*
4. *При увеличении температуры от  $150$  до  $180^{\circ}\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 8 раз.*
  - а) *рассчитайте температурный коэффициент скорости этой реакции;*
  - б) *во сколько раз уменьшится скорость этой реакции при уменьшении температуры от  $150$  до  $100^{\circ}\text{C}$ ?*
5. *Полное растворение образца железа в соляной кислоте при  $20^{\circ}\text{C}$  происходит за 20 минут, а при  $30^{\circ}\text{C}$  такой же образец железа растворяется за 5 минут. Сколько времени потребуется для растворения образца железа при  $50^{\circ}\text{C}$ ?*
6. *При температуре  $100^{\circ}\text{C}$  скорость первой реакции в 2 раза больше скорости второй. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2, второй – 4. При какой температуре скорости обеих реакций станут равными?*
7. *Что такое катализаторы? Как они влияют на скорость химических реакций?*

Ответы:

**3а:** в 8 раз; **3б:** в 8 раз;

**4а:**  $\gamma = 2$ ; **4б:** уменьшится в 32 раза;

**5:** 19 с;

**6:** 110 °С.