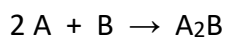


Задача 92 Изразете скоростта на реакцията, протичаща по схемата:



- ако: а) А и В са газове;
б) А е твърдо вещество, а В е газ;
в) В е твърдо вещество, а А е газ;

Аргументирайте отговора си.

Решение:

Математичните изрази за скоростта на реакцията (v) в трите случая, посочени в условието на задачата са:

а) $v = k \cdot c^2(A) \cdot c(B)$ или $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$

б) $v = k' \cdot c(B)$ или $v = k' \cdot [B]$

в) $v = k' \cdot c^2(A)$ или $v = k' \cdot [A]^2$

Където с k или k' е означена скоростната константа на реакцията и $c(A)$ или $[A]$, респективно $c(B)$ или $[B]$, е молната (моларна) концентрация на веществата А и В, изразена по един от двата общоприети начина.

Скоростта на химичните реакции нараства с повишаване концентрацията на реагиращите вещества. Зависимостта на скоростта от концентрацията на изходните вещества се описва с кинетично уравнение, което се определя експериментално.

Често, и по исторически причини, зависимостта на скоростта от концентрацията на реагиращите вещества се нарича закон за действие на масите, формулиран от Гулдберг и Вааге (1867 г.). Законът гласи: скоростта на химичната реакция е правопропорционална на произведението от молните (моларни) концентрации на реагиращите вещества, повдигнати на степен, равна на броя молове, с които тези вещества участват в реакцията.

Формалното прилагане на математичния израз на закона за действие на масите към сложни химични реакции, използвайки брутното стехиометрично уравнение е неправилно. Обикновено химичните реакции преминават през няколко етапа, като всеки от тях протича с различна скорост. Последователността от всички елементарни стадии, през които преминава химичната реакция за да се превърнат изходните вещества в продукти, се нарича механизъм на реакцията. Когато механизмът е известен, кинетичното уравнение описва единствено скоростопределящия етап, който за последователно протичащи реакции е най-бавният етап. Когато механизмът на реакцията не е известен и единствено брутното стехиометрично (молекулно) уравнение е познато, с много грубо приближение се приема, че реакцията е едностадийна и че единственият етап протича съгласно брутното уравнение. Тогава скоростта на реакцията в хомогенна газова система при постоянна температура е пропорционална на молните концентрации на реагиращите вещества, повдигнати на

степен броя молекули, с които участват в брутното уравнение. Такова приближение е направено в разглеждането на подусловие а).

За хетерогенна система концентрацията на твърдите вещества не участва в кинетичното уравнение – подусловия б) и в). В съответните математични изрази големината на повърхността на твърдата фаза и вида на кристалната решетка, които оказват влияние върху скоростта, се отчитат от скоростната константа k' .

а) По условие двете реагиращи вещества са газове, следователно системата е хомогенна. Приема се, че реакцията протича в един етап, който е скоростопределящ и той се извършва в съгласие с брутното уравнение. В израза за скоростта на реакцията участва коефициентът на пропорционалност k и молните (моларни) концентрации на реагиращите вещества А и В, като концентрацията на А е повдигната на квадрат, тъй като стехиометричният коефициент на веществото е 2. Коефициентът на пропорционалност k се нарича скоростна константа. Нейната числена стойност е равна на скоростта на същата реакция когато концентрациите на всички реагиращи вещества са 1 mol/L. Скоростната константа е специфична величина за всяка реакция, отчита реакционната способност на веществата и зависи от природата на веществата, температурата и присъствието на катализатор в системата. Скоростната константа не зависи от концентрацията на реагиращите вещества.

б) Реакционната система е хетерогенна, тъй като изходното вещество А е твърдо вещество, а В е газ. Молната (моларна) концентрация на твърдото вещество в такава система се приема за постоянна величина и не участва в кинетичното уравнение. В хетерогенните реакции скоростта зависи от големината на повърхността на твърдото вещество и вида на кристалната му решетка. Тези параметри се отчитат от скоростната константа k' . Скоростта на реакцията зависи само от скоростната константа и молната (моларна) концентрация на газа В. Отново се допуска, че реакцията протича в един етап, който е скоростопределящ и е изразен с молекулното уравнение в условието.

в) Примерът е за реакция в хетерогенна система. В израза за скоростта участват само скоростната константа k' и молната (моларна) концентрация на газа А, повдигната на втора степен, колкото е стехиометричният му коефициент. Концентрацията на В, което е твърдо вещество, не се взема предвид. Упростяването на израза за скоростта се дължи на допускането, че реакцията протича в един етап, показан с молекулното уравнение.

В следващото изложение са дадени в резюме основните теоретични познания по тема „Кинетика“, тъй като описаното решение е първото от този раздел. Включени са понятията и дефинициите, които трябва да се имат предвид за успешното решаване на следващите задачи по същата тема.

Химичната кинетика се занимава със скоростта и механизма на химичните реакции. Скоростта на една химична реакция се измерва с изменението на молната (моларна) концентрация (Δc) на кое да е от участващите вещества за единица време (Δt). Когато Δt е сравнително дълъг интервал, отношението между изменението на молната концентрация Δc за този интервал от време се означава като средна скорост на химичната реакция и се записва с израза:

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \text{или} \quad v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta [X]}{\Delta t}$$

в който $\Delta c = c_2 - c_1$, или $\Delta [X] = [X]_2 - [X]_1$ (c_1 ($[X]_1$) и c_2 ($[X]_2$) са молните концентрации в моменти t_1 и t_2 от началото на реакцията) и $\Delta t = t_2 - t_1$ (t_1 и t_2 са произволни моменти от време след началото на реакцията като $t_2 > t_1$).

Средната скорост има измерение $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Скоростта на химичната реакция винаги е положителна величина. Когато се проследява промяната в концентрацията на кое да е изходно вещество, концентрацията му с времето намалява, $c_2 < c_1$ и промяната в концентрацията е отрицателно число, $\Delta c = c_2 - c_1$, $\Delta c < 0$. В този случай за да се превърне дробта $\Delta c/\Delta t$ в положително число пред нея се поставя знак минус (-).

За определяне на скоростта е възможно да се проследи и промяна в концентрацията на продукт на реакцията. Тъй като концентрацията му нараства с времето, $c_2 > c_1$ и промяната в концентрацията е положително число, $\Delta c = c_2 - c_1$, $\Delta c > 0$. В този случай отношението $\Delta c/\Delta t$ е положително число и преди израза не се поставя знак.

В общия израз за средна скорост на реакцията се поставя знакът (\pm) за да е валиден за определяне на скорост чрез промяна в концентрациите както на изходните вещества, така и на продуктите.

В кинетичните изследвания по-често се работи с *моментна скорост* на дадена реакция. Моментната скорост се дефинира чрез промяната на молната (моларната) концентрация на веществото X за безкрайно малък интервал от време и се изразява с:

$$v = \pm \frac{d c(X)}{dt} \quad \text{или} \quad v = \pm \frac{d [X]}{dt}$$

където dt изразява промяната на времето, която е много малка величина, клоняща към 0 ($\lim dt \rightarrow 0$).

Скоростта на химичните реакции зависи от природата на веществата, концентрацията на изходните вещества, температурата, присъствието на катализатор, състоянието на реагиращите вещества и големината на контактната повърхност за хетерогенни реакции.

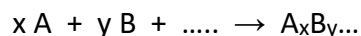
Установено е, че скоростта на химичните реакции е правопрпорционална на молната концентрация на реагиращите вещества. За обяснение на тази зависимост е необходимо като начало да се отговори на въпроса: "Кога в една химична система протича реакция?"

Нека разгледаме хомогенна газова система. Химична реакция протича само когато частиците на реагиращите вещества се срещнат и ударят с достатъчна обща енергия за да се разкъсат старите химични връзки в изходните вещества и да се образуват новите химични връзки в продуктите. Такъв удар между частиците се нарича ефективен удар или елементарен акт на химичната реакция.

Поради интензивното топлинно движение на частиците в газовата система броят на сблъскванията между тях е голям. В случай, че всеки удар води до протичане на химична реакция, т.е. е ефективен, то всички реакции следва да бъдат моментални. Опитът показва, че има мигновени, бързи, бавни и много бавни реакции. Следователно само част от ударите между частиците в дадена система са ефективни. Скоростта на реакцията се определя от броя на ефективните удари за единица време, а не от общия брой удари между частиците.

От направеното обяснение следва изводът: колкото по-голяма е концентрацията на всяко от реагиращите вещества, толкова по-голям е общият брой удари между частиците, а от там нараства и броят на ефективните удари. Следователно, скоростта на реакцията е по-голяма в система с по-високи концентрации на реагентите.

Установено е, че броят на ударите между частиците в единица обем е правопрпорционален на произведението на техните молни (моларни) концентрации. За реакция от общ вид:



скоростта v се изразява с кинетично уравнение:

$$v = k \cdot c^p(A) \cdot c^q(B) \dots$$

$$\text{или } v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \dots$$

където p и q се определят чрез експерименти.

Степенните показатели p и q в кинетичното уравнение само в редки случаи съвпадат със стехиометричните коефициенти в брутното химично уравнение. Една от задачите на химичната кинетика е да се определят експериментално видът на кинетичното уравнение, скоростната константа k , както и показателите p и q . Това се налага от факта, че повечето химични реакции преминават през редица етапи. Всеки етап протича с различна скорост, а молекулното уравнение на реакцията отразява само материалния баланс.

Сумата от степенните показатели p , q и т.н. определя порядъка на реакцията N :

$$N = p + q + \dots$$

Порядъкът е формална величина, която се извежда от кинетичното уравнение и се определя опитно. Порядъкът на реакцията N може да е нула, цяло или дробно

число. Най-често реакциите са от нулев, първи или втори порядък и много рядко от трети. Например, реакции от първи порядък се подчиняват на кинетично уравнение:

$$v = k \cdot c(A)$$

а реакции от втори порядък – на кинетични уравнения с общ вид:

$$v = k \cdot c^2(A) \text{ или } v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$$

Реакциите, които протичат по сложен механизъм се описват със значително по-сложни кинетични уравнения.

Броят молекули, които участват в елементарния акт (в един етап) на реакцията определя нейната молекулност. Когато в елементарния акт участва само една молекула, реакцията се нарича мономолекулна. Когато за прореагиране трябва да се срещнат ефективно две молекули – реакцията се нарича бимолекулна, а когато са необходими три – тримолекулна. Молекулността не надвишава три. Молекулността не се отъждествява с порядъка на реакцията и често не съвпада по стойност с него.

Кинетичните уравнения, разгледани по-горе, са в сила за хомогенна система. Когато поне едно от реагиращите вещества е твърдо, системата е хетерогенна. В нея концентрацията на твърдото вещество е практически постоянна и не се включва в уравнението за скоростта. Големината на повърхността на твърдото вещество, както и вида на кристалната му решетка се отчитат от скоростната константа k' в кинетичното уравнение. Като правило скоростта на хетерогенна реакция нараства с увеличаване на контактната повърхност на твърдото вещество.