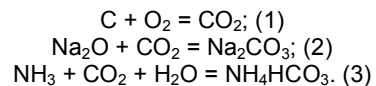


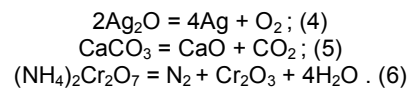
## Лекция 10

С химической точки зрения можно выделить реакции четырех основных типов: реакции соединения, разложения, замещения и обмена.

**Реакции соединения** – химические реакции, в которых из двух или нескольких менее сложных по элементному составу веществ получается более сложное вещество.



**Реакции разложения** – химические реакции, в которых из одного сложного по элементному составу вещества получаются два или несколько менее сложных веществ.



Что такое «стехиометрические коэффициенты»?

**Химическая реакция** — превращение одного или нескольких исходных веществ (**реагентов**) в отличающиеся от них по химическому составу или строению вещества (продукты реакции).

Существует большое количество признаков, по которым можно классифицировать химические реакции.

По фазовому составу реагирующей системы

По изменению степеней окисления реагентов

По тепловому эффекту реакции

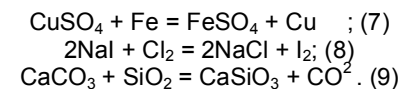
По типу превращений реагирующих частиц

По скорости

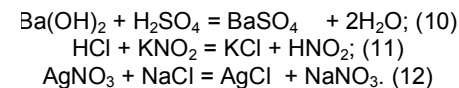
...

Вспомним некоторые понятия

**Реакции замещения** – химические реакции, в которых атомы или группы атомов одного из исходных веществ замещают атомы или группы атомов в другом исходном веществе.



**Реакции обмена** – химические реакции, в которых исходные вещества как бы обмениваются своими составными частями.



Традиционная классификация химических реакций, конечно, не охватывает все их разнообразие

Например, выделение двух других типов химических реакций основано на участии в них двух важнейших нехимических частиц: электрона и протона:

Реакции окислительно-восстановительные

Реакции кислотно-основные

При протекании некоторых реакций происходит полная или частичная передача электронов от одних атомов к другим. При этом степени окисления атомов элементов, входящих в состав исходных веществ, изменяются; из приведенных примеров это реакции 1, 4, 6, 7 и 8. Эти реакции называются *окислительно-восстановительными*

В другой группе реакций от одной реагирующей частицы к другой переходит ион водорода (H<sup>+</sup>), то есть протон. Такие реакции называют *кислотно-основными реакциями* или *реакциями с передачей протона*. Среди приведенных примеров такими реакциями являются реакции 3, 10 и 11.

2-я классификация: реакции экзотермические и эндотермические

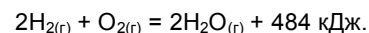
**Экзотермическая реакция** – химическая реакция, при которой происходит выделение теплоты

**Эндотермическая реакция** – химическая реакция, при которой происходит поглощение теплоты.

Откуда же берется выделяющаяся теплота?

Вы знаете, что при химических реакциях рвутся и образуются химические связи. В данном случае рвутся связи между атомами углерода и водорода в молекулах CH<sub>4</sub>, а также между атомами кислорода в молекулах O<sub>2</sub>. При этом образуются новые связи: между атомами углерода и кислорода в молекулах CO<sub>2</sub> и между атомами кислорода и водорода в молекулах H<sub>2</sub>O. Для разрыва связей нужно затратить энергию (см. "энергия связи", "энергия атомизации"), а при образовании связей энергия выделяется. Очевидно, что, если "новые" связи более прочные, чем "старые", то энергии выделится больше, чем поглотится. Разность между выделившейся и поглощенной энергией и составляет тепловой эффект реакции

Тепловой эффект (количество теплоты) измеряется в килоджоулях, например:



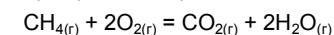
**Такая запись означает, что** 484 килоджоуля теплоты выделится, если два моля водорода прореагируют с одним молем кислорода и при этом образуется два моля газообразной воды (водяного пара).

## Экзотермические реакции. Энтальпия

Почему происходят химические реакции?

Для ответа на этот вопрос вспомним, почему отдельные атомы объединяются в молекулы, почему из изолированных ионов образуется ионный кристалл, почему при образовании электронной оболочки атома действует принцип наименьшей энергии. Ответ на все эти вопросы один и тот же: потому, что это энергетически выгодно. Это значит, что при протекании таких процессов выделяется энергия. *Казалось бы, что и химические реакции должны протекать по этой же причине.* Действительно, можно провести множество реакций, при протекании которых выделяется энергия. Энергия выделяется, как правило, в виде теплоты.

Если при экзотермической реакции теплота не успевает отводиться, то реакционная система нагревается. Например, в реакции горения метана



выделяется столько теплоты, что метан используется как топливо.

Тот факт, что в этой реакции выделяется теплота, можно отразить в уравнении реакции:



Это так называемое **термохимическое уравнение**. Здесь символ "+Q" означает, что при сжигании метана выделяется теплота. Эта теплота называется **тепловым эффектом реакции**.

Итак, **термохимическое уравнение реакции** – уравнение реакции, включающее тепловой эффект реакции, рассчитанный на количества вещества, задаваемые коэффициентами этого уравнения.

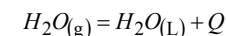
**В термохимических уравнениях коэффициенты численно равны количествам вещества реагентов и продуктов реакции.**

**От чего зависит тепловой эффект каждой конкретной реакции?**

Тепловой эффект реакции зависит

- от агрегатных состояний исходных веществ и продуктов реакции,
- от температуры и
- от того, происходит ли химическое превращение при постоянном объеме или при постоянном давлении.

**Зависимость теплового эффекта реакции от агрегатного состояния веществ** связана с тем, что процессы перехода из одного агрегатного состояния в другое (как и некоторые другие физические процессы) сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Это также может быть выражено термохимическим уравнением. Пример – термохимическое уравнение конденсации водяного пара:



В термохимических уравнениях, а при необходимости и в обычных химических уравнениях, агрегатные состояния веществ указываются с помощью буквенных индексов

Зависимость теплового эффекта от температуры связана с различиями в теплоемкостях исходных веществ и продуктов реакции.

Так как в результате экзотермической реакции при постоянном давлении всегда увеличивается объем системы, то часть энергии уходит на совершение работы по увеличению объема, и выделяющаяся теплота будет меньше, чем в случае протекания той же реакции при постоянном объеме.

**Тепловые эффекты реакций обычно рассчитывают для реакций, протекающих при постоянном объеме при 25 °С.**

Если энергия выделяется только в виде теплоты, а химическая реакция протекает при постоянном объеме, то тепловой эффект реакции ( $Q_V$ ) равен изменению внутренней энергии ( $\Delta U$ ) веществ-участников реакции, но с противоположным знаком:

$$Q_V = -\Delta U$$

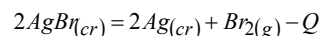
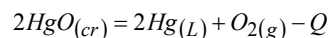
Знак " - " обусловлен тем, что при выделении теплоты внутренняя энергия уменьшается

Если же реакция протекает при постоянном давлении, то объем системы может изменяться. На совершение работы по увеличению объема также уходит часть внутренней энергии. В этом случае

$$\Delta U = -(Q_p + A) = -(Q_p + p\Delta V)$$

### Эндотермические реакции. Энтропия

Кроме экзотермических реакций возможны реакции, при протекании которых теплота поглощается, и, если ее не подводить, то реакционная система охлаждается. Такие реакции называют **эндотермическими**. Тепловой эффект таких реакций отрицательный. Например:



Энергия, выделяющаяся при образовании связей в продуктах этих и им подобных реакций, меньше, чем энергия, необходимая для разрыва связей в исходных веществах.

Что же является причиной протекания таких реакций, ведь энергетически они невыгодны?

**Существует два фактора, определяющих возможность протекания многих процессов**, в том числе и химических реакций:

- 1) стремление системы к минимуму энергии (*энергетический фактор*) и
- 2) стремление системы к максимуму энтропии (*энтропийный фактор*).

Находим:  $Q_p = -\Delta U - p\Delta V$

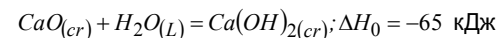
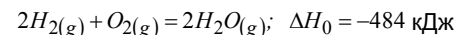
Величина  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$  есть изменение энтальпии в реакции.

$$Q_p = -\Delta H$$

Таким образом, при выделении теплоты энтальпия системы уменьшается. Отсюда старое (классическое) название этой величины: "теплосодержание". В отличие от теплового эффекта, изменение энтальпии характеризует реакцию независимо от того, протекает она при постоянном объеме или постоянном давлении. Термохимические уравнения, записанные с использованием изменения энтальпии, называются *термохимическими уравнениями в термодинамической форме*. При этом приводится значение изменения энтальпии в стандартных условиях

**За стандартные условия принимают стандартное давление 0,1 Мпа, или 1 атм и стандартную температуру 25°С, или 298 К.**

Примеры:



1. Если в результате предполагаемой реакции энергия продуктов реакции оказывается меньше, чем энергия исходных веществ, а энтропия больше (путь к большему беспорядку), то такая реакция может протекать и будет экзотермической.
2. Если в результате предполагаемой реакции энергия продуктов реакции оказывается больше, чем энергия исходных веществ, а энтропия меньше (путь к большему порядку), то такая реакция не идет.
3. Если в предполагаемой реакции энергетический и энтропийный факторы действуют в разные стороны, то без специальных расчетов сказать что-либо о возможности протекания такой реакции нельзя.

Возможность протекания химической реакции можно оценить, рассчитав изменение в ходе реакции физической величины, зависящей как от изменения энтальпии, так и от изменения энтропии в этой реакции. Такая физическая величина, как мы уже знаем, называется *энергией Гиббса*

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Условие самопроизвольного протекания реакции выглядит следующим образом (если в системе идет процесс, то т-д потенциал уменьшается):

$$\Delta G < 0$$

При низких температурах фактором, определяющим возможность протекания реакции, в большей степени является энергетический фактор, а при высокой – энтропийный. Из приведенного уравнения, в частности, видно, почему не протекающие при комнатной температуре реакции разложения (энтропия увеличивается) начинают идти при повышенной температуре

**Стандартным состоянием вещества** называется его состояние, наиболее устойчивое в стандартных условиях. Например, вода может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом (лёд), жидком и газообразном (пар). Из них при стандартных условиях наиболее устойчивым является жидкое, которое и считается стандартным. Для металлов, за исключением ртути, стандартным состоянием является твёрдое (кристаллическое), а для ртути – жидкое. Такие вещества, как водород  $H_2$ , углекислый газ  $CO_2$ , азот  $N_2$  и другие, в стандартном состоянии газообразны.

Энтальпии (теплоты) образования веществ в стандартном состоянии и стандартных условиях называются *стандартными*, и обозначаются символом  $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}}$  или  $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ г}}$ . В последнее время – просто как  $\Delta H^{\circ}_{298}$ . Верхний индекс отмечает стандартное состояние вещества, нижний – стандартную температуру. Теплота образования вещества связана с его количеством и выражается в Дж/моль или кДж/моль.

Следует отметить, и это с очевидностью следует из принятого определения энтальпии образования вещества, что *стандартные энтальпии образования простых веществ  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}298}$*  (например,  $O_2$  (г),  $H_2$  (г), C (графит) и др.) условно приняты равными **нулю**.

### Закон Гесса

В основе термохимических расчётов реакций лежит **закон Гесса**:

*Тепловой эффект реакции ( $\Delta H_p$ ) не зависит от пути её протекания, а определяется только природой и физическим состоянием исходных веществ и конечных продуктов*

Этот закон был экспериментально установлен в 1836 – 1841 годах профессором Петербургского горного института Г.И.Гессом и имеет в настоящее время два практически важных следствия.

*1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом числа молей всех участвующих в реакции веществ*

Для реакции:  $aA + bB = cC + dD$ ;  $\Delta H_p$

$$\Delta H_p = c\Delta H^{\circ}C + d\Delta H^{\circ}D - a\Delta H^{\circ}A - b\Delta H^{\circ}B$$

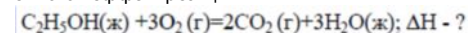
*2. Термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители*

Если химический элемент образует несколько простых веществ, то стандартным считается наиболее устойчивое из них при стандартных условиях. Например, элемент кислород образует два простых вещества:  $O_2$  и  $O_3$  (озон). Известно, что наиболее устойчивым из них при стандартных условиях является  $O_2$ , поэтому стандартная теплота его образования считается равной нулю. Теплота же образования озона составляет  $-142$  кДж/моль, поскольку при его образовании из молекулярного кислорода  $O_2$  поглощается  $142$  кДж.

Теплоты (энтальпии) образования соединений, которые могут быть получены непосредственно из соответствующих простых веществ, определяют экспериментально. Их стандартные значения сведены в специальные термодинамические справочники. По справочным данным можно, не прибегая к эксперименту, рассчитывать тепловые эффекты различных реакций и проводить другие вычисления. Например, когда какое-то вещество невозможно экспериментально получить из простых веществ, то энтальпию его образования вычисляют, исходя из косвенных данных.

### Рассмотрим решения нескольких типовых термохимических задач.

**Пример 1.** Вычислить тепловой эффект реакции:



*Решение:* В соответствии с законом Гесса, тепловой эффект реакции  $\Delta H_p$  рассчитывается по уравнению 1.10. Для этого запишем:

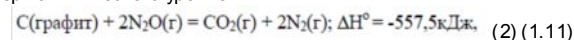
$$\Delta H_p = [2\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}CO_2(г) + 3\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}H_2O(ж)] - [\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}C_2H_5OH(ж) + 3\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}O_2(г)].$$

Подставив соответствующие значения стандартных энтальпий (теплот) образования указанных веществ, вычисляем  $\Delta H_p$ :

$$\Delta H_p = 2(-398,5) + 3(-285,8) + 277,6 - 3 \cdot 0 = -1366,9 \text{ кДж.}$$

Таким образом, при горении 1 моль этилового спирта выделяется  $1366,9$  кДж теплоты.

**Пример 2.** Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}CO_2(г) = -393,5$  кДж/моль и термохимического уравнения:



вычислите теплоту образования  $N_2O(г)$ .

*Решение.* Данную задачу можно решить двумя способами, используя оба следствия закона Гесса.

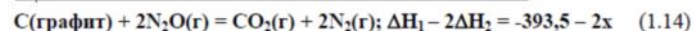
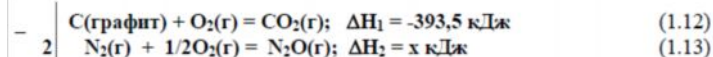
А) В соответствии с первым следствием, запишем:

$$\Delta H_p = [\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}CO_2(г) + 2\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}N_2(г)] - [\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}C(\text{графит}) + 2\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}N_2O(г)],$$

отсюда

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}N_2O(г) = 1/2[\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}CO_2(г) + 2\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}N_2(г) - \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}C(\text{графит}) - \Delta H_p] = \\ = 1/2[(-393,5) + 2 \cdot 0 - 0 - (-557,5)] = +82,0 \text{ кДж/моль.}$$

Б) Используя другое следствие из закона Гесса, можно составить систему из двух термохимических уравнений образования, соответственно,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  из простых веществ и решить её относительно теплоты образования  $\text{N}_2\text{O}(\text{г})$ . Для этого искомым  $\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{N}_2\text{O}(\text{г})$  или  $\Delta H_2$  обозначим символом  $x$  и проделаем следующие действия:

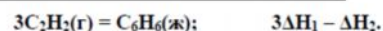
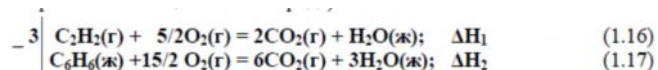


Сравнивая полученное уравнение (1.14) с исходным (1.11), делаем вывод, что при равенстве левых частей этих уравнений должны быть равны и правые части. Следовательно,  $\Delta H_r = \Delta H_1 - 2\Delta H_2$  или, соответственно,  $-557,5 = -393,5 - 2x$ ; откуда  $x = +82,0$  кДж.

Таким образом, оба способа дают одинаковый результат.

**Пример 3.** Рассчитайте энтальпию реакции образования бензола из ацетилена, пользуясь энтальпиями их сгорания.

*Решение:* Запишем термохимическое уравнение данной реакции: Для расчёта её теплового эффекта  $\Delta H_r$  с использованием теплот (энтальпий) сгорания веществ, решим следующую систему термохимических уравнений (реакций горения этих веществ в кислороде): Данное решение производится на основе второго следствия из закона Гесса.



Поскольку оба уравнения 1.16 и 1.17 представляют собой горение одного моль вещества до высших оксидов, то тепловые эффекты этих реакции соответствуют теплотам сгорания данных веществ. Соответственно,

$$\Delta H_1 = \Delta H^\circ_{\text{сгор}}\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}), \quad \text{а} \quad \Delta H_2 = \Delta H^\circ_{\text{сгор}}\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}).$$

Следовательно,

$$\Delta H_r = 3\Delta H^\circ_{\text{сгор}}\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) - \Delta H^\circ_{\text{сгор}}\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}),$$

**Кроме тепловых эффектов реакций и энтальпий образования веществ, можно рассчитать также энергию химической связи, энергию кристаллической решётки, энтальпии фазовых и полиморфных превращений веществ.**

## Теплота сгорания

Наряду с теплотой образования веществ, при проведении термохимических расчетов, связанных с участием органических соединений и различных видов топлива, часто используется и теплота сгорания веществ.

*Теплотой (энтальпией) сгорания вещества  $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$  является тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в один моль данного вещества, до высших оксидов.*

При этом стандартные теплоты сгорания *высших* оксидов и кислорода принимаются равными **нулю**.

Термин «высший оксид» подразумевает, что образующий его химический элемент проявляет высшую степень окисления. Напомним также, что для углерода высшим оксидом является углекислый газ  $\text{CO}_2(\text{г})$ , а для водорода высшим оксидом принято считать жидкую воду, поэтому её стандартной теплотой сгорания является  $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ; у остальных элементов в каждом конкретном случае указывают продукты их окисления.

Стандартная теплота сгорания обозначается как  $\Delta H^\circ_{298 \text{ сгор}}$  и измеряется в кДж/моль.

При проведении термохимических расчётов с использованием теплот (энтальпий) их сгорания, закон Гесса может быть сформулирован следующим образом:

**Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания конечных продуктов:**

$$\Delta H_r = \sum \nu_2(\Delta H^\circ_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum \nu_1(\Delta H^\circ_{\text{сгор}})_{\text{прод}}. \quad (1.15)$$

В этом случае при замене теплот образования соответствующих веществ в уравнении (1.10) на теплоты их сгорания, меняются местами и порядок расположения исходных и конечных веществ в уравнении (1.15).

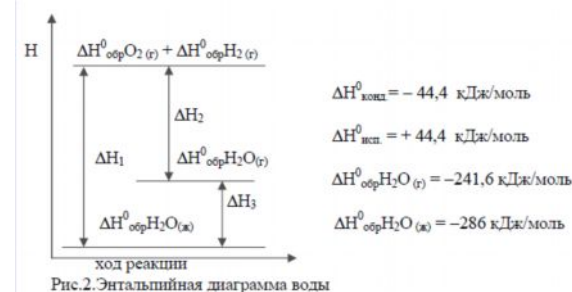
## Энтальпийная диаграмма

В тех случаях, когда известны теплота фазового перехода и энтальпия образования одной из форм вещества, то можно рассчитать энтальпию образования его другой формы.

Допустим, что необходимо рассчитать энтальпию образования жидкой воды при известных теплоте конденсации и энтальпии образования пароводяной воды  $\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . Для этого решение следует записать в виде:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \Delta H_{\text{конд}} = -241,6 + (-44,4) = -286 \text{ кДж/моль}.$$

Суть самого закона Гесса и его следствий нагляднее представить с помощью энтальпийной диаграммы. В качестве примера рассмотрим энтальпийную диаграмму образования жидкой и газообразной воды из газообразных водорода и кислорода (рисунк).

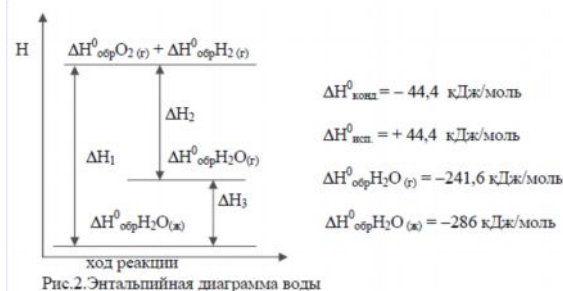


Как видно из диаграммы, энтальпия образования жидкой воды  $\Delta H_1 = \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  и энтальпия образования газообразной воды  $\Delta H_2 = \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  различаются. Эта разница  $\Delta H_3$  и определяет энтальпию фазового перехода. При этом, очевидно, что теплота испарения  $\Delta H_{\text{исп}}$  и теплота конденсации  $\Delta H_{\text{конд}}$  будут одинаковы по абсолютной величине и различаются только по знаку теплового эффекта.

Энтальпию конденсации можно вычислить как  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ . Видно, что теплота образования жидкой воды не зависит от способа её получения:

1) сжигая ли непосредственно газообразные водород  $\text{H}_2$  и кислород  $\text{O}_2$  ( $\Delta H_1$ ) или

2) конденсируя пары воды  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  ( $\Delta H_2 + \Delta H_3$ ), и составляет в обоих случаях при стандартных условиях:  $-286 \text{ кДж/моль}$ .



Энтропия, отнесенная к стандартной температуре 250С (298К) и стандартному давлению (1 атм), называется стандартной ( $S^{\circ}298$ ).

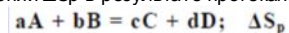
Одной из характерных особенностей энтропии в отличие от других термодинамических функций состояния является то, что можно определить её абсолютное значение. В термодинамических справочниках приводятся абсолютные значения стандартной энтропии веществ при 298 К (см. приложение), на основании которых можно рассчитать стандартные энтропии тех или иных реакций.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ( $\Delta S$ ) или энтропия реакции, как любой функции состояния системы, также не зависит от пути процесса, а определяется лишь энтропией начального и конечного состояний:

$$\Delta S = \sum \nu_2 S^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum \nu_1 S^{\circ}_{\text{исх.}} \quad (1.26)$$

При суммировании следует учитывать число молей ( $\nu$ ) всех участвующих веществ.

В общем случае изменение энтропии  $\Delta S_p$  в результате протекания химической реакции типа:

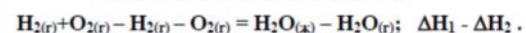


рассчитывается по уравнению

$$\Delta S_p = cS^{\circ}_C + dS^{\circ}_D - aS^{\circ}_A - bS^{\circ}_B$$

Данная диаграмма также наглядно демонстрирует второе следствие закона Гесса, утверждающее, что термохимические уравнения можно складывать, вычитать или вводить общий множитель. Например, из диаграммы видно, что энтальпия конденсации газообразной воды  $\Delta H_{\text{конд}}$  равна разности между энтальпиями её образования, соответственно, в жидком и газообразном состояниях:  $\Delta H_{\text{конд}} = \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  или  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ .

Этот вывод можно получить, вычитая из термохимического уравнения образования жидкой воды (1.19) термохимическое уравнение образования паровой воды (1.20), и записать следующим образом:



После сокращения одинаковых членов и преобразования получим:

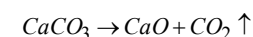


Сравнивая уравнения 1.18 и 1.21, приходим к выводу, что  $\Delta H_{\text{конд}} = \Delta H_1 - \Delta H_2$ . Точно так же можно складывать два или несколько термохимических уравнений и вводить общий множитель, решая их как систему математических уравнений.

### Иные классификации химических реакций:

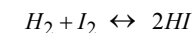
**Необратимые реакции** – реакции, протекающие при данных условиях практически в одном направлении (обозначают знаком  $\rightarrow$ ).

Например:



**Обратимые реакции** – реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях (обозначать можно по-разному).

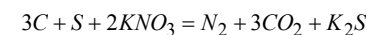
Например:



**Быстрые и медленные реакции:**

Скорости химических реакций могут существенно отличаться. Химические реакции могут протекать крайне медленно, в течение целых геологических периодов, как, например, выветривание горных пород, которое представляет собой превращения алюмосиликатов:

Некоторые реакции протекают практически мгновенно, например, взрыв черного пороха, представляющего собой смесь угля, серы и селитры:



Скорость химической реакции служит количественной мерой интенсивности ее протекания.

### Скорость реакции. Закон действующих масс

В общем случае под скоростью химической реакции понимают число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства.

Так как для гомогенных процессов реакционным пространством является объем реакционного сосуда, то для гомогенных реакций скорость химической реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.

Учитывая, что количество вещества, содержащееся в определенном объеме, характеризует концентрацию вещества, то можем сказать, что скорость реакции – это величина, показывающая изменение молярной концентрации одного из веществ в единицу времени.

Если при неизменном объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от  $n_1$  до  $n_2$  за промежутки времени от  $t_1$  до  $t_2$ , то, в соответствии с определением, скорость реакции за данный промежуток времени (средняя скорость реакции) равна:

$$W = \frac{n_1 - n_2}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Обычно для гомогенных реакций размерность скорости  $W$  [моль/л·с] или [моль/м<sup>3</sup>·с] или ...

Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации реагирующих веществ;
- давления (для газовых систем);
- температуры системы;
- площади поверхности (для гетерогенных систем);
- наличия в системе катализатора и других факторов.

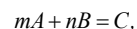
Так как каждое химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц, то увеличение концентрации (числа частиц в заданном объеме) приводит к более частым их столкновениям, и как следствие, к увеличению скорости реакции. Зависимость скорости химических реакций от молярных концентраций реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики – **законом действующих масс**, который был сформулирован в 1865 году Н.Н.Бекетовым и в 1867 году К.М.Гульдбергом и П.Вааге.

**Закон действующих масс** гласит: *скорость элементарной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.*

Уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации каждого вещества, называют **кинетическим уравнением реакции**.

Следует отметить, что закон действующих масс в полной мере применим лишь только к простейшим гомогенным реакциям. Если реакция протекает в несколько стадий, то закон справедлив для каждой из стадий, а **скорость сложного химического процесса определяется скоростью наиболее медленно протекающей реакции, являющейся лимитирующей стадией всего процесса.**

В общем случае, если в элементарную реакцию вступают одновременно  $m$  молекул вещества  $A$  и  $n$  молекул вещества  $B$ :



то уравнение для скорости реакции (**кинетическое уравнение**) имеет вид:

$$W = k[A]^m[B]^n,$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, который называется **константой скорости** химической реакции;  $[A]$  – молярная концентрация вещества  $A$ ;  $[B]$  – молярная концентрация вещества  $B$ ;  $m$  и  $n$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Чтобы понять **физический смысл константы скорости реакции**, надо принять в написанных выше уравнениях концентрации реагирующих веществ  $[A] = 1$  моль/л и  $[B] = 1$  моль/л (либо приравнять единице их произведение), и тогда:

$$W = k$$

Отсюда ясно, что **константа скорости реакции  $k$  численно равна скорости реакции, в которой концентрации реагирующих веществ (или их произведение в кинетических уравнениях) равны единице.**

Константа скорости реакции  $k$  зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от значения концентрации реагентов.

**Запишите уравнения для скоростей реакций и формулы для теплот реакций, выписанных в начале лекции**