|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Хочу більше знати** **Кінетика хімічних процесів****Мета.** Вивчити вплив різних чинників на швидкість і рівновагу фізико-хімічних процесів. **Короткі теоретичні відомості**ШВИДКІСТЬ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ***Хімічна кінетика*** – розділ хімії, що вивчає швидкість і механізм фізико-хімічних процесів.У хімічній кінетиці розрізняють гомогенні і гетерогенні процеси.***Гомогенні процеси*** відбуваються в усьому об’ємі, реагуючі речовини знаходяться в одній фазі, молекули усіх реагуючих речовин знаходяться за однакових умов***. Гетерогенні*** процеси відбуваються на межі поділу фаз.***Швидкість фізико-хімічного процесу*** – зміна кількості реагуючих речовин за одиницю часу в одиниці реакційного простору.*Швидкість гомогенної реакції* можна визначити, як зміну концентрації однієї з реагуючих речовин за одиницю часу.*Швидкість гетерогенних реакцій* вимірюється кількістю речовини, що вступає в реакцію або, що утворюється за одиницю часу, на одиниці поверхні. Процес відбувається не в об’ємі твердої речовини, а на поверхні, концентрація її залишається постійною, тому швидкість гетерогенних реакцій визначається зміною концентрації газів або рідин**.**Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, тиску (для реакцій за участю газів), присутності в системі каталізаторів, від площі поверхні взаємодії реагуючих речовин (у разі гетерогенної реакції) і т. д.***Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.*** Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин виражається основним законом хімічної кінетики – ***законом діючих мас (ЗДМ)*:***швидкість гомогенної хімічної реакції за постійної температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих в степенях їхніх стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні реакції*.Для реакції   aA + bB = cC + dD математичний вираз закону запишеться так:Ѵгом = kСАа×СВb,                                                (5.1)*де Ѵгом – швидкість реакції; k – константа швидкості хімічної реакції;*САа*і*СВb*– концентрації реагуючих речовин, моль/л; а, b – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.***Фізичний зміст константи швидкості (k):** k показує, з якою швидкістю відбувається реакція за концентрацій реагуючих речовин 1 моль/л. Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин, температури, присутності каталізатора, але не залежить від концентрації реагуючих речовин і парціальних тисків (для газів).Для реагуючих речовин в газоподібному стані замість концентрацій в законі діючих мас можна використати їх парціальні тиски: Ѵгом= k×рАа×рВb.                                                        (5.2)**У разі гетерогенних процесів** в закон діючих мас входять концентрації тільки тих речовин, які знаходяться в газовій фазі або розчині. Концентрації речовин, що знаходяться в твердій фазі, постійні і включені в константу швидкості. Наприклад:C(т) + О2(г) = СО2(г)                             img_33                                 Zn(т) + 2HCl(ж) = ZnCl2(ж)+ H2(г)          img_34               У загальному випадку швидкість реакції в гетерогенних процесах пропорційна поверхні зіткнення реагуючих речовин. Чим більшою є поверхня взаємодії, тим більшою є ймовірність зіткнення взаємодіючих частинок, а, отже, більшою є і швидкість гетерогенної реакції.Закон діючих мас справедливий для простих реакцій, що відбуваються в газах або розчинах. Для складних гомогенних реакцій закон є справедливим для кожної окремої стадії, але не для усієї реакції в цілому. Швидкість складних реакцій визначається найповільнішою стадією.У гетерогенних процесах, що відрізняються складністю і багатостадійністю, закон діючих мас справедливий лише тоді, коли найповільнішою стадією є сама хімічна реакція.***Залежність швидкості реакції від температури***Залежність швидкості фізико-хімічного процесу від температури приблизно виражається ***правилом Вант-Гоффа***: *зі збільшенням температури на кожні 10 градусів швидкість більшості хімічних реакцій зростає приблизно в 2 -4 рази.* Математично ця залежність виражається так:img_35                                                          (5.3)img_36                                                                (5.4)*де*img_37*и*img_38*– швидкості реакції за температур Т2 і Т1; ΔТ = Т2 – Т1; γ**– температурний коефіцієнт швидкості (значення змінюються від 2 до 4), що показує, в скільки разів збільшиться швидкість реакції з підвищенням температури на 10 градусів. Кількісне значення γ залежить від природи реагуючих речовин і для цієї реакції є величиною сталою.*Збільшення швидкості хімічної реакції з підвищенням температури пов’язане із зростанням числа активних молекул, що мають надмірну енергію. Для того, щоб брати участь в реакції, молекулам необхідний надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією молекул за цієї температури. Цей надлишок енергії називається енергією **активації реакції;** вона позначається Еа і вимірюється в кДж/моль. Чисельне значення Еа залежить від природи реагуючих речовин і каталізатора. Чим *більше значення Еа,* *тим меншою є швидкість хімічної реакції. Константа* швидкості реакції і енергія активації пов’язані рівнянням Ареніуса: *k = А×*img_39                                                 (5.5)де k – константа швидкості; А – постійна величина для реакції, характеризує загальне число зіткнень із сприятливою орієнтацією, не залежить від температури; е – основа натурального логарифма; Еа – енергія активації, кДж моль ; R – універсальна газова стала; Т – абсолютна температура, К.Множник img_40, що називається експоненціальним, характеризує частку активних зіткнень (зіткнень активних частинок) від їх загальної кількості.Аналіз рівняння Ареніуса показує: з підвищенням температури зростає частка активних зіткнень, що пояснює експоненціальну залежність швидкості реакції від температури.**Висновок з рівняння Ареніуса**(5.5): *зі збільшенням температури зросте константа швидкості тієї реакції, енергія активації якої є більшою.*Енергію активації можна знайти, якщо виміряти константу швидкості реакції за двох температур Т1 і Т2. В обчисленні енергії активації знадобляться не абсолютні значення константи швидкості, а їх відношення (k2**:**k1). Це те ж саме, що відношення швидкостей реакції за двох температур (Ѵ2: Ѵ1) або відношення часу реакції за Т1 до її часу за Т2 (τ1: τ2), оскільки усі ці відношення рівні між собою: k2: k1 = Ѵ2 : Ѵ1 = τ1: τ2, то формулу для обчислення енергії активації можна одержати, якщо записати рівняння Ареніуса двічі – для температур Т1 і Т2: *k1 = А×*img_41 (5.6)                і*k2 =А×*img_42                (5.7)розділити друге рівняння на перше, прологарифмувати одержане рівняння. Після перетворень виходить формула: Ea =  img_43×lgimg_44                                         (5.8).Одним з найбільш поширених в практиці способів зміни швидкості процесів є ***каталіз***. За каталізу реакція відбувається через ряд проміжних стадій, кожна з яких характеризується певним значенням енергії активації: каталізатори зменшують Еа, інгібітори (уповільнювачі) збільшують Еа.РІВНОВАГА У ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСАХЗа принципом оборотності реакції можна розділити на оборотні, такі, що відбуваються одночасно в двох протилежних напрямах (прямому і зворотному), і необоротні, такі, що відбуваються до кінця в даному напрямі. Оборотні реакції в закритій системі за постійної температури і тиску відбуваються до стану рівноваги.**Хімічна рівновага –** стан оборотного процесу, за якого швидкості прямої і зворотної реакції є рівними. Концентрації реагуючих речовин, що встановилися на момент настання рівноваги, називають рівноважними, вони залишаються постійними до порушення хімічної рівноваги.Ѵ пр =Ѵ про – кінетична умова рівноваги.Кількісно хімічна рівновага характеризується величиною константи рівноваги. Для оборотної реакції:*аА + вВ ↔ сС + dD*швидкість реакцій відповідно дорівнюєѴпрimg_45 і Ѵзвimg_46                        (5.9)у момент рівноваги Ѵпр=Ѵзв :img_47 = img_48        або        img_49,                 (5.10)*де Кс – константа хімічної рівноваги, kпр , kзв – константи швидкості прямої і зворотної реакції; [С], [D], [A], [B] – рівноважні концентрації речовин, моль/л; а, b, с, d – cтехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.*Для газоподібних систем можна використати рівноважні парціальні тиски газів. Тоді:img_50.                                                 (5.11)**У гетерогенних системах у вирази константи рівноваги не входять концентрації твердих речовин.** Наприклад, для рівноважної системиCaCO3(т) → СaO(т) + СО2(г),KC= img_51 або  KC= img_52**Фізичний зміст** КС **(**КР): константа рівноваги визначає глибину процесу до моменту досягнення системою рівноважного стану.Чим більше чисельне значення К, тим більшим є ступінь перетворення початкових речовин в продукти реакції а, отже, тим з більшою швидкістю відбувається пряма реакція до досягнення рівноваги.Константа рівноваги залежить від температури і природи реагуючих речовин і не залежить від концентрацій (парціальних тисків), присутності каталізатора. Введення каталізатора в систему не впливає на відношення kпр**/**kзв, тобто на значення константи рівноваги: однаково зменшується енергія активації і збільшується константа швидкості як прямої, так і зворотної реакції.***Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги.***Стан хімічної рівноваги існує лише за певних умов: концентрації, температури, тиску. За зміни однієї з цих умов рівновага порушується внаслідок неоднакової зміни швидкостей прямої та зворотної реакції. ***Перехід з одного рівноважного стану в інший називається зміщенням положення рівноваги*.** Якщо швидкість прямої реакції стає більшою за швидкість зворотної реакції, рівновага зміщується вправо (→). Якщо швидкість прямої реакції стає меншою, ніж швидкість зворотної, то рівновага зміщується вліво (←). З часом в системі встановлюється нова хімічна рівновага, яка характеризується рівністю швидкостей Ѵпр = Ѵзв і новими рівноважними концентраціями усіх речовин в системі.Напрям зміщення рівноваги визначається ***принципом Ле Шателье*:***якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, подіяти ззовні, то рівновага зміщується в бік тієї реакції, яка послабляє цю дію.***Вплив трьох основних типів зовнішньої дії – зміни концентрації, тиску і температури – на хімічну рівновагу згідно з принципом Ле Шателье**1. Збільшення концентрації однієї з реагуючих речовин зміщує рівновагу в бік тієї реакції, під час якої ця речовина витрачається; зменшення концентрації однієї з реагуючих речовин зміщує рівновагу у бік реакції утворення цієї речовини.Як приклад розглянемо контактний метод одержання сірчаної кислоти: 1) 2SO2+ O2img_532SO32) SO3+ H2O img_54 H2SO4, у якому бажано було б найповніше перетворення оксиду сульфуру(IV) на оксид сульфуру(VI) в першій (оборотній) реакції. Для збільшення виходу SO3 можна збільшити концентрацію SO2 в початковій реакційній суміші. Проте це є нерентабельним і екологічно шкідливим, оскільки надлишок SO2 викидатиметься в атмосферу. Тому реакцію проводять за надлишку повітря, збагаченого киснем. В результаті досягається зміщення рівноваги вправо, тобто повніше перетворення SO2 в SO3.У йонообмінних реакціях між розчиненими речовинами рівновага зміщується у бік утворення осадів, газів або слабких електролітів.2. Зміна температури впливає як на пряму, так і на зворотну реакцію, але в різній мірі. ***Для з’ясування впливу температури на хімічну рівновагу необхідно знати знак теплового ефекту реакції*.** З підвищенням температури рівновага зміщується у бік ендотермічної реакції, зі зниженням температури – у бік екзотермічної. Наприклад, реакція синтезу аміаку є екзотермічною:N2+ 3H2 img_55 2NH3                        ΔН° = -92,4 кДжТому з підвищенням температури її рівновага зміщується вліво (аміак розкладається), а зі зниженням – вправо (аміак утворюється).3. Зі збільшенням тиску рівновага зміщується у бік зменшення кількості молів газу, тобто у бік зниження тиску; зменшення тиску зміщує рівновагу в бік зростання кількості молів газів, тобто в бік збільшення тиску. Якщо реакція відбувається без зміни кількості молів газоподібних речовин, то тиск не впливає на стан рівноваги в цій системі.Наприклад, в реакції синтезу аміаку N2+ 3H2 img_56 2NH3об’єм продукту є в два рази меншим за об’єм реагентів. Тому рівновага цього оборотного процесу зі збільшенням тиску зміщується в бік утворення NH3, а зі зменшенням тиску – у бік його розкладання. **Експериментальна частина****Реактиви.** Розчини Nа2S2O3, Н2SO4, дист. вода, універсальний індикатор (1, 2). Розчин FeCl3, NH4SCN або КSCN, крист. NH4Cl або КCl (3). Розчин NH3H2O, дист. вода, фенолфталеїн, крист. NH4Cl (4). Розчин K2CrO4 , K2Cr2O7, розчин H2SO4, розчин NаОН (5). 0,1 М розчин СН3СООН, крист. СН3СООNа, метилоранж, дист. вода (6).**Посуд і прилади.** Пробірки, бюретки, шпатель, скляна паличка, хімічна склянка на 500 мл, секундомір.**Залежність швидкості реакції від концентрації**Досліджується реакція між тіосульфатом натрію і сірчаною кислотою, яка описується рівнянням : Na2S2O3 + H2SO4 = Na2SO4 + SO2↑ + S↓+ H2OВ ході реакції один із її продуктів – сірка утворюється у вигляді дуже дрібних, невидимих спочатку, колоїдних частинок, зависі у воді. Коли кількість сірки зростає, її частинки починають з’єднуватися між собою (коагулювати).Розсіювання світла колоїдними частинками сірки спостерігається у вигляді блакитнуватого забарвлення розчину, що нагадує слабке світіння. Це явище називається опалесценцією*.* В ході експерименту необхідно вимірювати проміжок часу між двома моментами: моментом початку реакції і моментом, коли стає видимою опалесценція. Цей проміжок приймається за час реакції (τ). Величина, обернена часу реакції (1/τ) є пропорційною швидкості реакції (Ѵ); одиниця її виміру – с-1. Надалі скорочено цю величину називатимемо швидкістю реакції. Дослід виконується за різних концентрацій тіосульфату натрію, тоді як концентрація сірчаної кислоти береться однаковою для усіх вимірів в цій серії. За допомогою даного досліду можна виявити залежність швидкості реакції від концентрації тіосульфату натрію. *Хід досліду*.1. У п’яти окремих пробірках приготувати п’ять розчинів тіосульфату натрію з різними концентраціями. У першу пробірку налити з бюретки 5 мл розчину Na2S2O3, в другу – 10, в третю – 15. Після цього об’єм розчину в кожній пробірці довести до 15 мл додаванням води: у в другу пробірку додати 5 мл води, в третю – 10 мл.2. У приготованих пробірках з розчинами Na2S2O3 провести реакції з сірчаною кислотою. Для цього в кожну з них додати 5 мл сірчаної кислоти. Кожного разу за секундоміром визначити час реакції – досягнення однакової інтенсивності опалесценції. 3. Обчислити значення швидкості реакції і заповнити таблицю:*Таблиця 5.1 – Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючої речовини*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер досліду | V, мл Na2S2O3 | V, млН2О | КонцентраціяNa2S2O3 С, моль/л | Час реакції, τ | Швидкість реакції,Ѵ = 1/τ |
| 1 | 15 | 0 | 0,075 |  |  |
| 2 | 10 | 5 | 0,050 |  |  |
| 3 | 5 | 15 | 0,025 |  |  |

4. Побудувати графік залежності швидкості реакції від концентрації розчину (С, моль/л) тіосульфату натрію Na2S2O3. **Залежність швидкості реакції від температури. Визначення енергії активації**За допомогою даного досліду можна визначити енергію активації реакції між тіосульфатом натрію і сірчаною кислотою. Для цього час реакції вимірюється за трьох різних температур, але за однакових концентрацій реагентів. 1. У трьох пробірках приготувати однакові об’єми розчину Na2S2O3 однієї і тієї ж концентрації.2. У першій пробірці реакція проводиться за кімнатної температури. Для цього пробірку перед початком реакції помістити на 3 – 5 хв в термостат, що має кімнатну температуру, так, щоб розчин в пробірці набув температури термостата. В якості термостата використовується хімічна склянка з водою; температура води в термостаті контролюється термометром. Після того, як температура встановилася, в пробірку додається 5 мл сірчаної кислоти і вимірюється час реакції. 3. Температура термостата підвищується (додаванням гарячої води) на двадцять градусів. Друга пробірка з Na2S2O3 термостатується впродовж 5 хв за нової температури і в ній так само проводиться реакція з 5 мл сірчаної кислоти. Так само з інтервалом в двадцять градусів проводиться вимір часу реакції в третій пробірці. Дані заносяться в таблицю 5.2.*Таблиця 5.2 – Залежність швидкості реакції від температури*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер пробірки  | 1 | 2 | 3 |
| Температура, С°  |  |  |  |
| Температура, К  |  |  |  |
| Час реакції τ, с  |  |  |  |
| Швидкість реакції, V = 1/�� |  |  |  |

4. Для кожної пари з двох температур обчислити величину енергії активації. Після цього, виходячи з трьох отриманих значень енергії активації, знайти її середнє значення. 5. Визначити похибку досліду, порівнявши знайдене значення енергії активації з відомим з літератури (35 кДж/моль). 6. Описати дослід і зробити висновок.**Вплив концентрації реагуючих речовин на зміщення рівноваги можна дослідити за допомогою оборотної реакції**FeCl3 + 3KSCN img_57 Fe(SCN)3 + 3 KClРозчин ферум(ІІІ) роданіду інтенсивно забарвлений у кров’янисто-червоний колір, FeCl3 – у жовтий, а розчини KSCN і KCl – безбарвні. У результаті зміни концентрації Fe(SCN)3 забарвлення розчину змінюється, що вказує на напрямок зміщення хімічної рівноваги.До 20 мл води у невеликій склянці додайте 1-2 краплі насичених розчинів FeCl3 і KSCN (NH4SCN). Одержаний розчин розлийте у 4 пробірки: у першу прилийте кілька крапель концентрованого розчину KSCN (або NH4SCN), у другу – розчину FeCl3, у третю – додайте невелику кількість кристалічного КСl (або NH4Сl), а четверту пробірку залиште для порівняння. Порівняти інтенсивність забарвлення отриманих розчинів з інтенсивністю забарвлення еталону. Результати досліду оформити у вигляді таблиці:*Таблиця 5.3 – Вплив концентрації на зміщення рівноваги*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер пробірки | Додана речовина | Зміна інтенсивності забарвлення (послаблення, посилення) | Напрям зміщення рівноваги((→,←) |
| 1 FeCl3 |  |  |  |
| 2 KCNS |  |  |  |
| 3 KCl |  |  |  |
| 4 Контрольна |  |  |  |

**Зміщення рівноваги в розчині аміаку**У дві пробірки налити по одній третині дистильованої води, по 5 крапель фенолфталеїну і по 2-3 краплі розчину аміаку. Відмітити колір розчинів. Одну пробірку залишити для порівняння, а в іншу додати 3-4 мікрошпателі хлориду амонію і перемішати розчин. Як і чому змінилася інтенсивність забарвлення?Розглянувши схему рівноваги у водному розчині аміакуNH3 + H2O img_58 NH4+ + OH–пояснити її зміщення в результаті додавання кристалічного хлориду амонію. **Вплив середовища розчину на зміщення рівноваги переходу хромату в дихромат**Хром в шестивалентному стані утворює два аніони: хромат-йон Crimg_59 і дихромат-йон Cr2img_60. Їх існування визначається наявністю лужного (рН > 7) або кислого (рН < 7) середовища. У дві пробірки внести по 3 краплі розчину хромату калію (K2CrO4).Повторити дослід, узявши в двох пробірках за початкову речовину дихромат калію K2Cr2O7Описати дослід. Написати молекулярні рівняння переходу хромату в дихромат і зворотного процесу, використовуючи наступні йонні рівняння: 2CrO42– + 2H+ img_61  Cr2O72– + H2O;                                                                        Cr2O72– + 2OH– img_62 2CrO42– + H2O. Зробити висновок про вплив середовища на утворення хроматів і дихроматів.**Зміщення рівноваги під час дисоціації слабких кислот**Дисоціація усіх електролітів під час розчинення відбувається внаслідок їх взаємодії з водою. Наприклад, процес електролітичної дисоціації слабкої оцтової кислоти, який виражається короткою схемою: СН3СООН img_63 Н++ СН3СОО–, насправді відбувається з утворенням гідратів невизначеного складу : СН3СООН + H2O img_64 Н3О+ + СН3СОО–Рівновага цього оборотного фізико-хімічного процесу, як і оборотних реакцій, можна зміщувати в обидва боки за допомогою зовнішнього впливу. У дві пробірки внести по 6 крапель 0,1 М оцтової кислоти. У кожну додати одну краплю метилоранжу. Під впливом яких йонів індикатор набуває рожевого забарвлення? Одну пробірку з кислотою залишити в якості контрольної, а в іншу внести 3-4 мікрошпателі ацетату натрію і перемішати розчин скляною паличкою. Порівняти забарвлення отриманого розчину із забарвленням в контрольній пробірці. На зміну концентрації яких йонів вказує зміна забарвлення індикатора? У звіті описати дослід і спостереження. Написати схему дисоціації оцтової кислоти і вираз константи її дисоціації (константи рівноваги). Пояснити зміщення рівноваги дисоціації кислоти додаванням до неї ацетату натрію. Як змінюється в даному випадку ступінь дисоціації кислоти і концентрація катіонів H3О+ в розчині? Чи підтвердився в дослідах принцип Ле Шателье? Сформулювати загальний висновок по роботі.**Контрольні питання та завдання**1. Напишіть вираз для константи рівноваги реакції Н2+ I2 img_65  2HI Як зміниться константа рівноваги зі збільшенням концентрації продукту реакції (йодоводню) в 2 рази? 2. Для реакції Na2CO3(к) + СО2(г) + Н2О(г) img_66  2NaHCO3(к) записати вираз для константи рівноваги через рівноважні концентрації (КС) і рівноважні парціальні тиски (КР). 3. Як вплине на рівновагу оборотної реакції Fe2O3(к) + 3CO(г)  img_67  2Fe(к) + 3СО2(г) збільшення тиску? 4. Як вплине на рівновагу оборотної реакції СаCO3(к) img_68  CаO(к) + СО2(г);  ΔН° = 171,4 кДж підвищення температури? 5. Які умови (температура, тиск, концентрації учасників реакції, каталізатор) необхідні для підвищення виходу хлору за оборотною реакцією?4HCl(г) + О2(г) img_69  2Cl2(г)+ 2Н2О(г); ΔН° = –116,4 кДж 6. Запишіть вираз ЗДМ для реакцій:а) 2S(к) + 2H2O(г) → O2(г) + 2H2S(г);         б) 2NOCl(г) → 2NO(г) + Сl2(г).Як зміниться їх швидкість, якщо: для реакції (а) збільшити об’єм в 2 рази, для реакції (б) підвищити температуру на 20 К (γ = 5)? Відповідь підтвердити розрахунками. |

Хостинг сайту: [EOMY.NET](http://www.eomy.net/)