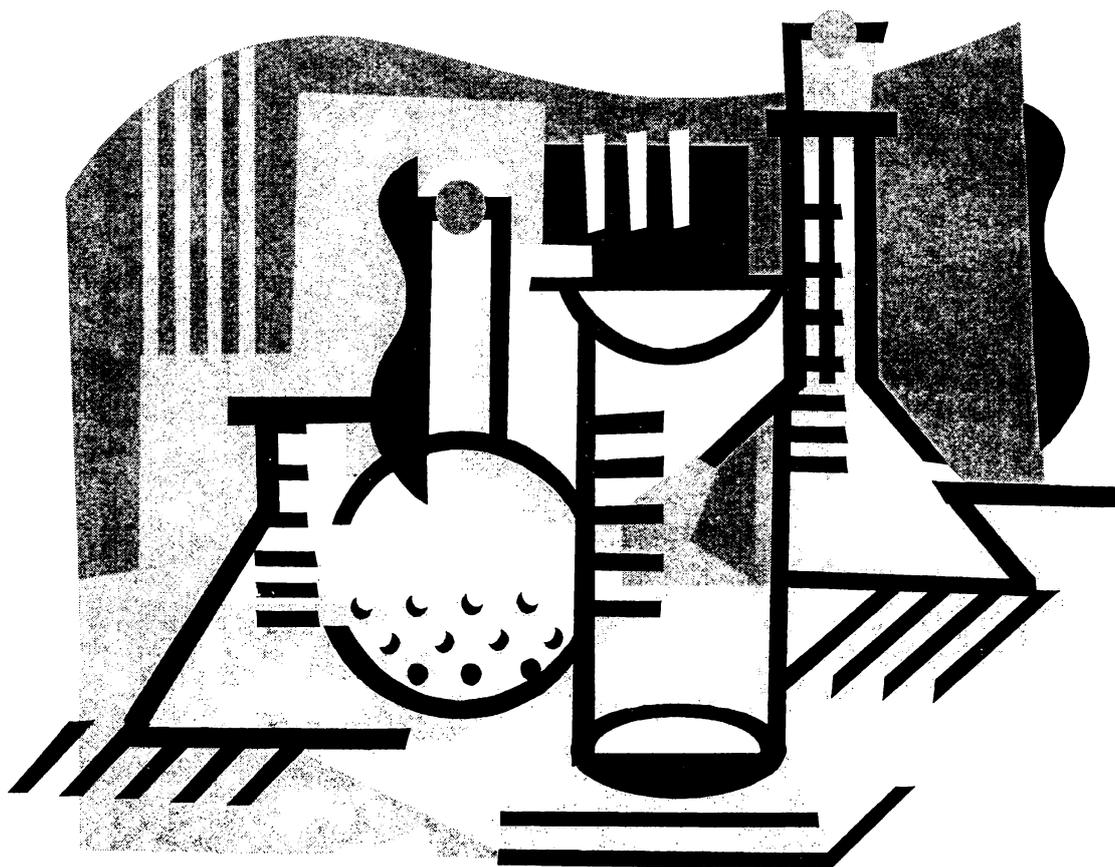


24.5я7  
М 152

Л.Л. Макарова ,Т.В. Киршина

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Учебно-методическое пособие



Ижевск 2010

Министерство образования и науки РФ  
ГОУВПО «Удмуртский государственный университет»  
Кафедра физической и органической химии

## **ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

Учебно-методическое пособие

Ижевск  
2010

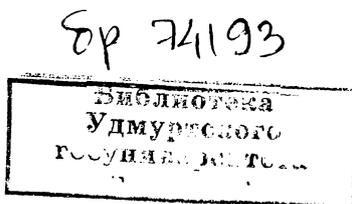
УДК 544.4(075)  
ББК 24.542я7  
М 152

Рекомендовано учебно-методическим советом УдГУ и методической комиссией биолого-химического факультета.

Рецензент: доктор химических наук, профессор В.И. Корнев

**М 152 Макарова Л.Л., Киршина Т.В. Элементы химической кинетики:**  
учеб.-метод. пос. Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2010. 33с.

Учебно-методическое пособие содержит теоретический и практический материал по основным вопросам одного из важных разделов общей и физической химии – химической кинетики. По каждой теме даны описание демонстрационных опытов, контрольные вопросы для самопроверки, упражнения и задачи для проверки усвоения теоретического материала. Данные рекомендации предназначены для студентов, специализирующихся по физической химии, изучающих спецкурс «Физическая химия в средней школе». Они могут быть использованы учителями и старшеклассниками на уроках химии в химических спецклассах и школах с углубленным изучением химии, для работы в кружках, на факультативах, для создания элективного курса, будут полезны для студентов химических и нехимических специальностей, изучающих химию, а также для студентов 4-5-го курса специальности «Химия», проходящих научно-педагогическую практику в средних учебных заведениях.



УДК 544.4(075)  
ББК 24.542я7

© Л.Л. Макарова, Т.В. Киршина,  
© ГОУВПО «Удмуртский госуниверситет», 2010

То, что мы знаем, – ограничено.  
То, что мы не знаем, – бесконечно.  
*П. Лаплас*

От авторов.

### **Уважаемый читатель!**

Если Вы интересуетесь химией или выбрали ее в качестве своей будущей профессии, если Вы хотите узнать, как управлять любой химической реакцией, да если Вы просто любопытны, дотошны и любите новые знания – это учебно-методическое пособие для Вас!

Каждая глава пособия начинается с теоретического материала, основные понятия и определения выделены жирным шрифтом. Для повышения интереса и для подтверждения теоретических закономерностей по каждой теме предлагается химический демонстрационный лабораторный эксперимент. Для контроля знаний в конце каждой темы предлагаются задачи, вопросы и задания, на некоторые из них даны ответы для самоконтроля.

Пособие предназначено для студентов, изучающих спецкурс «Физическая химия в средней школе», и проходящих научно-педагогическую практику в средних учебных заведениях.

Оно предназначено и для школьников, желающих лучше узнать химию, участвующих в химических олимпиадах и желающих поступить на химическую, биологическую или медицинскую специальность.

Учебно-методическое пособие поможет учителю организовать новый факультатив или элективный курс, его можно использовать на уроках в химических спецклассах. Оно будет полезно для занятий по повышению квалификации учителей в институтах усовершенствования.

Основная цель данного пособия просто, в доходчивой форме, с наглядными примерами изложить основные положения, законы, понятия одного из важнейших разделов общей химии и физической химии – **химической кинетики**. Предшественником этого пособия послужила наша книга «Избранные главы физической химии для старшеклассников» (Ижевск: УдГУ, 1997). В пособие включены некоторые важные вопросы химической кинетики, не входящие в школьные курсы химии, но часто встречающиеся на химических олимпиадах республиканского, российского и международного рангов. Такие кинетические понятия, как порядок и молекулярность химических реакций, важны для понимания механизма реакций. А такое понятие, как энергия активации, позволяет ответить на вопрос: «Почему не все термодинамически разрешенные химические реакции протекают?».

Авторы будут признательны за любые замечания, предложения и пожелания, которые можно послать по электронному адресу: foh@uni.udm.ru или почтовому адресу: 426034 г. Ижевск, ул. Университетская, 1, УдГУ, биолого-химический факультет, кафедра физической и органической химии.

Л.Л. Макарова, кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и органической

химии УдГУ,

Т.В. Киршина, студентка 5-го курса биолого-химического факультета УдГУ.

Март 2010г.

## 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая термодинамика не дает ответа на вопросы: почему термодинамически возможные при данных условиях реакции часто не идут? Что надо сделать, чтобы они осуществились на практике? С помощью термодинамических расчетов можно лишь утверждать, что если данная реакция разрешена, то рано или поздно она пройдет. Но что значит рано или поздно? Пройдет ли данная реакция за месяц, за год или за многие тысячелетия? Знать ответ на этот вопрос, конечно, очень важно.

Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение зависимости этой скорости от условий проведения реакции – одна из задач химической кинетики.

**Химическая кинетика – учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.**

При этом нельзя, конечно, ограничиваться чисто качественными рассуждениями о «быстрых» и «медленных» реакциях: необходима количественная характеристика для такого важного понятия, как скорость химической реакции.

Проще всего определять скорость для реакции, протекающей между газообразными или жидкими реагентами в гомогенной (то есть однородной) смеси в сосуде постоянного объема. В этом случае скорость реакции определяется как изменение концентрации одного из участвующих в реакции веществ (это может быть исходное вещество или продукт реакции) в единицу времени. Это определение можно записать в виде формулы

$$v = \pm \Delta c / \Delta t,$$

где  $v$  - скорость реакции;  $\Delta t$  - промежуток времени;  $\Delta c$  - изменение концентрации данного вещества за время  $\Delta t$ .

Пусть, например, мы определяем скорость реакции по одному из исходных веществ с начальной концентрацией  $C_0$ , которое расходуется в ходе реакции. Если экспериментально измерять концентрацию этого реагента в разные моменты времени, то получим кривую, аналогичную изображенной на рис. 1.

Эта кривая называется кинетической кривой для данного реагента. Если время измерять в секундах, а концентрацию – в моль/л, то скорость реакции будет измеряться в единицах моль/(л·с). Если время – в минутах, а концентрацию – в моль/л, то скорость измеряться в моль/(л·мин).

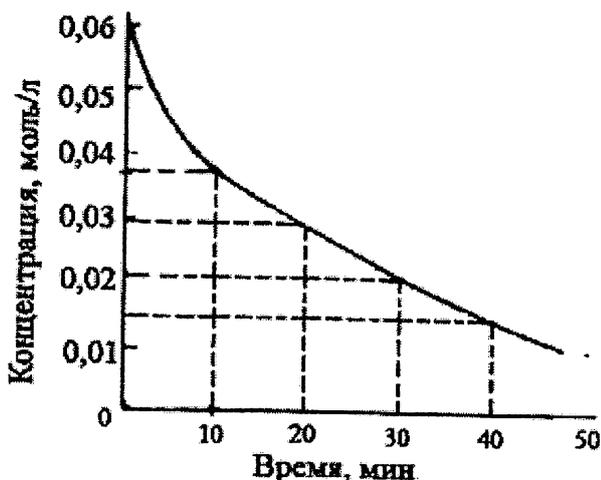
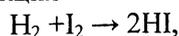


Рис.1. Кинетическая кривая для исходного реагента (в примере – йод)

При расчетах скорости реакции по экспериментальной кинетической кривой (или по зависимости концентрации реагента от времени, заданной в виде таблицы), величины  $\Delta c$  и  $\Delta t$  следует определять так, чтобы скорость реакции  $v$  всегда оставалась величиной положительной.

Поясним сказанное на конкретном примере.

**! Пример.** Пусть в газовой фазе идет реакция



и мы следим за тем, как со временем изменяется концентрация йода, отбирая каждые 10 мин из

реакционной смеси небольшие пробы и определяя в них концентрацию йода (понятно, что она не зависит от объема пробы).

За развитием реакции можно следить как с помощью химического анализа (например, путем титрования раствора), так и с помощью физических методов (часто измеряют электрическую проводимость раствора, так как она зависит от концентрации ионов).

1. Пусть в начальный момент времени исходная концентрация йода составляла 0,06 моль/л, а через 10 мин она снизилась до 0,038 моль/л (см. рис. 1). Чему равна скорость реакции? В данном случае концентрация исходного вещества (йода) уменьшается со временем, то есть  $C_2 < C_1$ . Чтобы скорость реакции была величиной положительной, рассчитываем  $-\Delta c_{исх}$  и  $\Delta t$ , тогда скорость реакции будет:

$$v = -\frac{\Delta c_{исх}}{\Delta t} = (c_1 - c_2)/(t_2 - t_1) = (0,060 - 0,038)/(10 - 0) = 0,0022 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(л·мин)}.$$

Далее выбираем на кинетической кривой расхода йода другой промежуток времени, например  $t_1 = 30$  мин и  $t_2 = 40$  мин. По экспериментальной кривой получаем соответствующие концентрации:  $c_1 = 0,021$  моль/л,  $c_2 = 0,015$  моль/л, откуда  $v = \frac{-\Delta c}{\Delta t} = (c_1 - c_2)/(t_2 - t_1) = (0,021 - 0,015)/(40 - 30) = 6 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·мин).

**ВЫВОД:** скорость реакции не является постоянной величиной (в данном случае по мере протекания реакции ее скорость уменьшается). Такое явление характерно для большинства химических реакций.

2. Посмотрим, что изменится, если для данной реакции анализировать в отбираемых пробах не йод, а йодоводород - продукт реакции. В начальный момент времени его концентрация равна нулю, а затем, по мере протекания реакции, она растет. Если водорода в исходной смеси было достаточно для полного израсходования йода, то конечная концентрация йодоводорода, как это видно из уравнения реакции, достигнет 0,12 моль/л, поскольку из 1 моль йода образуется 2 моль йодоводорода. Кинетическая кривая для йодоводорода изображена на рис. 2.

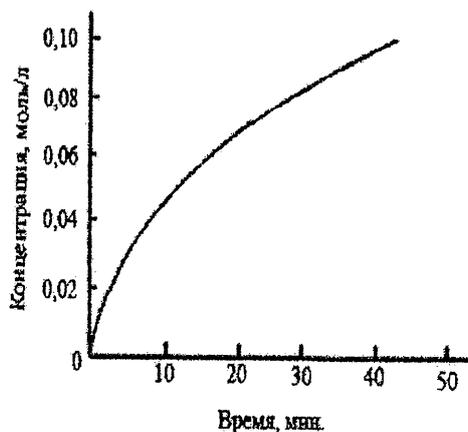


Рис. 2. Кинетическая кривая для продукта реакции (в примере – йодоводород)

Определим по этой кинетической кривой скорость реакции за время от  $t_1 = 0$  до  $t_2 = 10$  мин. За это время концентрация йодоводорода увеличивается от  $C_1 = 0$  до  $C_2 = 0,044$  моль/л. Таким образом, здесь  $C_2 > C_1$ , скорость реакции рассчитывать нужно по формуле  $v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = (c_2 - c_1)/(t_2 - t_1) = 0,044/10 = 4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·мин).

**ВЫВОД:** скорость реакции, измеренная по накоплению продукта – йодоводорода, в данном случае оказалась вдвое больше скорости, измеренной по расходу исходного вещества – йода за один и тот же промежуток времени. Если бы в ходе реакции 1 моль реагента превращался в 1 моль продукта, то скорости реакции, определенные по этому реагенту или продукту за один и тот же промежуток времени, были бы равны.

**Итак, скорость реакции не является постоянной величиной.**

#### ? Контрольные вопросы

- Как определяется скорость химической реакции?
- Какие данные являются необходимыми для определения скорости химической реакции в

- гомогенной системе?
- Какая размерность скорости химической реакции?
- Что изучает химическая кинетика?

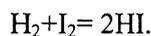
### 1.1. Скорость химической реакции, кинетическое уравнение, константа скорости, закон действующих масс

Химические реакции протекают с разными скоростями. Из известных на сегодняшний день реакций самая быстрая протекает в  $10^{40}$  раз быстрее, чем самая медленная. Превращение графита в алмаз в недрах Земли – очень медленная реакция. А взрыв смеси кислорода с водородом происходит практически мгновенно.

Как сравнить скорости реакций количественно?

**Скорость – это изменение некоторой величины во времени.**

Рассмотрим реакцию



Попробуем определить скорость этой реакции по расходу реагентов в единицу времени. Например, так:

$$v(\text{H}_2) = \Delta m(\text{H}_2) / \Delta t, \quad v(\text{I}_2) = \Delta m(\text{I}_2) / \Delta t,$$

где  $v$  – скорость реакции;

$v(\text{H}_2)$  – скорость реакции расходования  $\text{H}_2$ ;

$\Delta m$  – убыль массы соответствующего реагента;

$\Delta t$  – отрезок времени.

Но  $v(\text{H}_2)$  не равно  $v(\text{I}_2)$ , если ее рассчитывать по убыли массы реагентов. Ведь массы водорода и йода, прореагировавших в единицу времени, не равны (рис.3).

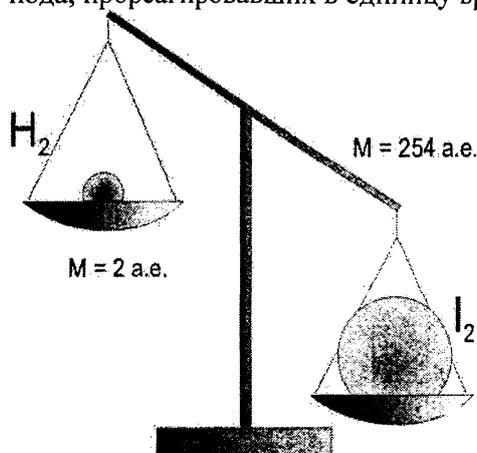


Рис. 3. Схема взвешивания 1 моль  $\text{H}_2$  и 1 моль  $\text{I}_2$

Реакция идет в мольном соотношении 1:1, а не в массовом! Попробуем по-другому:

$$v(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) / \Delta t, \quad v(\text{I}_2) = n(\text{I}_2) / \Delta t,$$

взяв вместо масс количества вещества ( $n$ ), где  $n = m/M$ , где  $m$  – масса вещества,  $M$  – молекулярная масса, тогда

$$n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2).$$

Но если в первом случае мы возьмем убыль числа моль в единицу времени в 1 мл смеси, а во втором – в 1 л смеси, то скорости снова не будут равны! Они зависят от объема. А если привести эти выражения к единице объема ( $V$ )?

$$v(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) / V \Delta t = \Delta C(\text{H}_2) / \Delta t, \quad v(\text{I}_2) = n(\text{I}_2) / V \Delta t = \Delta C(\text{I}_2) / \Delta t,$$

где  $\Delta C$  изменения молярных концентраций соответствующих веществ.

Тогда  $v(\text{H}_2) = v(\text{I}_2)$  – это и есть скорость данной реакции!

Таким образом, конечное определение скорости реакции будет

**Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из участвующих в реакции веществ в единицу времени:**

$$v = \pm \Delta C / \Delta t \text{ [моль/л·с]}$$

За скоростью реакции  $A+B=V$  можно следить по расходованию одного из реагентов (А или Б) либо по накоплению продукта(В). Здесь мы сталкиваемся с тем, что скорость реакции может постоянно МЕНЯТЬСЯ. Действительно, в начале реакции, когда молекул А и Б еще много, столкновения между ними происходят гораздо чаще, чем в конце реакции, когда молекул А и Б уже намного меньше. Как мы знаем, столкновения молекул приводят к реакции между ними. На рис.4 показана упрощенная модель реакции  $A + B = V$ , в которой каждое столкновение приводит к химической реакции между двумя частицами. Впрочем, такие реакции тоже есть. Например, практически каждое столкновение ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в растворе приводит к образованию молекулы  $H_2O$ .

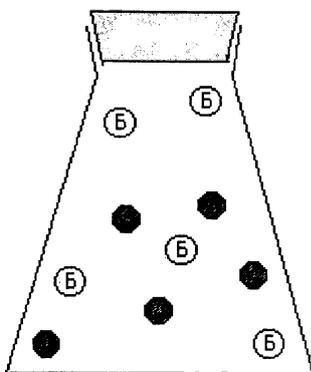


Рис. 4. Реакционный сосуд, в котором находятся исходные молекулы А и Б

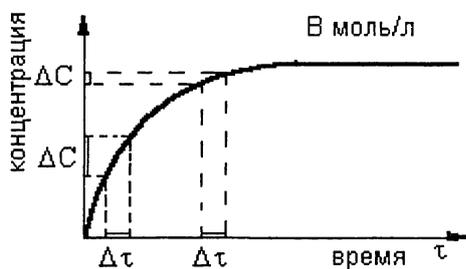


Рис.5. Кинетическая кривая продукта В

Образование продукта В происходит быстро в начале реакции и замедляется ближе к концу реакции. На графике (рис.5) накопление продукта В в смеси хорошо видно, так как при одном и том же интервале времени Δt изменение концентрации ΔC в начале реакции больше, чем в конце реакции. Таким образом, скорость химического превращения может постоянно меняться в ходе реакции.

Как же быть в таком случае? Что принимать за истинную скорость реакции? Существует подход, который позволяет устранить эту трудность в изучении скоростей химических реакций.

Чем больше концентрация молекул А или Б в смеси, тем больше вероятность столкновения между ними. Если обозначить молярные концентрации этих веществ буквами А и Б (в квадратных скобках), то скорость реакции будет пропорциональна произведению молярных концентраций:

$$v = [A \text{ моль/л}][B \text{ моль/л}]. \quad (1)$$

В дальнейшем «моль/л» в квадратных скобках писать не будем. Заметим, что в полученном нами выражении (1) для скорости химической реакции размерности левой и правой частей не совпадают. Действительно, размерность скорости реакции, как мы уже знаем, «моль/л·с», а размерность произведения в правой части уравнения другая: «моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>».

Для того чтобы выравнять размерности в правой и левой частях уравнения, нужен коэффициент пропорциональности. Обозначим его буквой k и присвоим ему размерность «л/моль·с»\*\*.

\*\*Для реакций другого типа размерность k будет другая.

Тогда уравнение (1) примет такой вид:

$$v = k[A][B]. \quad (2)$$

Оказалось, что коэффициент пропорциональности  $k$  способен выполнять гораздо более полезную функцию, чем простое выравнивание размерностей в левой и правой частях уравнения (2)\*\*.

*\*\*Интересен вопрос о том, почему в кинетическом уравнении (2) фигурирует именно ПРОИЗВЕДЕНИЕ молярных концентраций реагентов? Почему, например, не сумма? Ответ можно получить экспериментально и теоретически. Эксперимент подтверждает правильность кинетического уравнения, но к нему можно прийти и теоретически, используя теорию вероятностей.*

*Для того чтобы столкнуться молекулы А и В должны оказаться одновременно в какой-то точке пространства. Вероятность того, что два независимых события произойдут одновременно (молекулы А и В окажутся в одно время в одном и том же месте), равна ПРОИЗВЕДЕНИЮ вероятностей каждого из этих событий по отдельности. Это положение теории вероятностей легко проверяется. Наибольшую вероятность обозначают единицей. Например, вероятность того, что подброшенная вверх монета упадет плашмя, практически равна 1. Вероятность того, что монета упадет орлом вверх, равна 1/2. Если мы подбросим одновременно две монеты, то вероятность того, что обе они упадут орлом вверх, составляет 1/2\*1/2 = 1/4. Это означает, что в серии из 4 опытов с подбрасыванием монет только один раз выпадут два орла. Если в маленькой серии опытов и произойдет отклонение от теории, то в большой серии (например, из 100 опытов) таких отклонений уже практически не наблюдается. Можете проверить сами.*

*Вероятность для молекул А одновременно оказаться в одном и том же месте прямо пропорциональна молярной концентрации этих молекул [А]. Это же можно сказать и о молекулах В. Следовательно, вероятность их столкновения должна быть пропорциональна ПРОИЗВЕДЕНИЮ молярных концентраций [А][В].*

Коэффициент  $k$  НЕ ЗАВИСИТ от концентрации А и В. Эти концентрации (как и скорость) могут изменяться в ходе реакции, но значение  $k$  сохраняется ПОСТОЯННЫМ для данной реакции в выбранных условиях. Поэтому коэффициент  $k$  называют КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ. Уравнение (2) называется КИНЕТИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ для реакции типа  $A+B=V$  (или  $A+B=V+Г+...$ ).

Интересно, что в кинетическом уравнении скорость реакции не зависит от количества ПРОДУКТОВ реакции и их концентрации. Это и понятно ведь скорость реакции в данном случае определяется только столкновениями молекул реагентов А и В.

Константу скорости  $k$  можно определить экспериментально: она численно равна скорости реакции в тот момент, когда концентрации всех исходных веществ равны 1 моль/л; поэтому ее называют удельной скоростью реакции:  $v=k[A][B]=k$ , следовательно, в этот момент  $v=k$ .

По численным значениям констант скоростей  $k$  можно сравнивать скорости разных реакций. Приведем пример.

**!** **Пример.** По экспериментальным данным рассчитаны константы скоростей реакций разложения  $N_2O_5$  и  $NH_4^+$ , которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Условия проведения, кинетические уравнения и константы скоростей реакций 1) разложения  $N_2O_5$  и 2) разложения  $NH_4^+$**

Реакция	Условия	Кинетическое уравнение	$k, c^{-1}$
$2N_2O_5=4NO_2+O_2$	20°C	$v=k[N_2O_5]$	$3,38*10^{-5}$
$NH_4^+=NH_3+H^+$	20°C	$v=k[NH_4^+]$	24

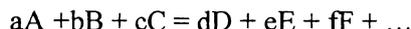
Численное значение константы скорости приведенных реакций позволяет не просто говорить о том, что реакция разложения оксида азота (V) протекает намного медленнее реакции разложения иона аммония. Можно точно сказать, что при 20°C реакция распада иона аммония на аммиак и ион водорода протекает в  $7,1*10^5$  раз быстрее, чем реакция разложения оксида азота (V) на оксид азота (IV) и кислород.

Бывают случаи, когда реакция происходит в результате одновременного столкновения трех частиц. Например, для реакции  $2A + B = V$  (или  $2A + B = V + Г + ...$ ) кинетическое уравнение должно

выглядеть так:

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

В общем случае для реакции



кинетическое уравнение для скорости реакции записывается следующим образом:

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c. \quad (3)$$

Скорость реакции определяется произведением концентраций реагентов, каждая из которых взята в степени, равной числу моль соответствующего вещества в полном уравнении реакции. Это не что иное, как математическая запись ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС.

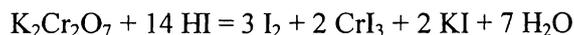
Часто встречается и термин ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС, причем можно использовать любое из этих названий. Закон действующих масс и его математическое выражение - кинетическое уравнение - называют основным законом химической кинетики. Этот закон можно сформулировать так: **при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов в некоторых степенях.**

Название основного закона химической кинетики связано с работами норвежских ученых Гульдберга и Вааге, опубликованными в 1864 и 1867 гг. Этими исследователями было экспериментально показано, что скорость реакции пропорциональна произведению «масс реагентов в реакции», то есть «действующих масс», откуда и возникло название.

В реальных химических реакциях одновременное столкновение между собой уже трех реагирующих частиц - редкое событие, поэтому таких реакций немного.

Большинство химических реакций происходит либо при распаде одной частицы ( $A = B + V + G\dots$ ), либо при столкновении между собой двух частиц ( $A + B = V + G\dots$ ). Если уравнение реакции сложное, то, скорее всего, она включает в себя несколько более простых реакций, каждая из которых происходит путем попарных столкновений либо путем распада одной частицы. Эти простые реакции называют **элементарными реакциями**. Только для таких элементарных реакций - справедливо кинетическое уравнение (3). Приведем пример.

**! Пример.** Для окислительно-восстановительной реакции



не следует торопиться записать кинетическое уравнение

$$v = k[K_2Cr_2O_7][HI]^{14} \text{ (это неправильно!).}$$

Эта сложная реакция на самом деле включает в себя несколько простых (элементарных) реакций. Трудно представить, что для образования продуктов должны одновременно столкнуться между собой одна молекула  $K_2Cr_2O_7$  и 14 молекул HI. Это совершенно невероятное событие! Кроме того, оба исходных соединения распадаются в растворе на ионы, поэтому трудно даже ожидать, что между собой должны столкнуться частицы восстановителя (I<sup>-</sup>) и окислителя ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) в виде ионов (ведь они отталкиваются друг от друга). Ион  $Cr_2O_7^{2-}$  должен претерпеть ряд сложных превращений, прежде чем превратится в частицу, столкновение которой с ионом йода действительно приведет к химической реакции. Для этого должно произойти несколько элементарных реакций, каждая из которых описывается своим собственным (простым) кинетическим уравнением и имеет свою константу скорости.

В итоге общую скорость реакции определяет какая-то самая **медленная** элементарная реакция. Такая реакция называется **лимитирующей стадией**. Как же найти общее кинетическое уравнение для приведенной окислительно-восстановительной реакции? Сделать это можно только экспериментально. Оказалось, что скорость данной реакции при 25<sup>0</sup>C зависит только от концентрации бихромата калия и НЕ ЗАВИСИТ от концентрации йодоводородной кислоты HI:

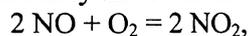
$$v = k[K_2Cr_2O_7]**.$$

\*\* Следовательно, лимитирующая стадия связана с каким-то превращением бихромата калия.

Так кинетические исследования помогают установить механизм реакции.

Если написать не просто уравнение реакции, включающее только исходные вещества и конечные продукты, но и все промежуточные вещества в этой реакции (часто они неустойчивы и выделить их невозможно), то мы получим запись механизма реакции. Именно промежуточные вещества определяют выбор того или иного возможного направления реакции. Поэтому знание механизма позволяет управлять реакцией по желанию химика. Для выяснения механизма требуются дополнительные исследования. Приведем другой пример.

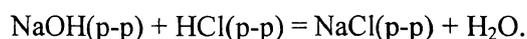
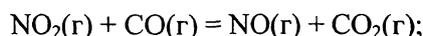
**!** **Пример.** Изучение реакции окисления NO кислородом показало, что в этом случае кинетическое уравнение соответствует полному химическому уравнению:



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

Это редкий пример реакции, когда одновременно сталкиваются три частицы.

Рассмотренные выше кинетические уравнения справедливы только для гомогенных реакций, то есть для таких реакций, которые идут в какой-нибудь одной фазе – газовой или жидкой. Например, это могут быть реакции между двумя газами, либо реакции, протекающие при сливании растворов:



Но существует и множество других реакций, происходящих на границах раздела фаз – между газообразным веществом и раствором, между раствором и твердым веществом, между твердым и газообразным веществами. Такие реакции называются гетерогенными. В качестве типичного примера гетерогенной реакции рассмотрим лабораторный метод получения водорода из металлического цинка и разбавленной серной кислоты:

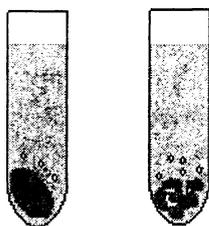
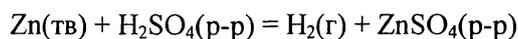


Рис.6. Схема опыта реакции цинка с раствором серной кислоты

Масса цинка в обеих пробирках  
одинакова

Цинк в виде гранул (кусочки металла неправильной формы и разной величины) помещают в разбавленный раствор серной кислоты и собирают выделяющийся газообразный водород. Как видно по количеству выделяемых пузырьков газа в пробирке с одной крупной гранулой, реакция идет заметно медленнее (рис.6). При одинаковой массе цинка в пробирках количество выделившегося водорода в обоих опытах будет одинаковым, но в пробирке с мелкими гранулами реакция закончится быстрее. Причина в том, что реакция между цинком и раствором серной кислоты идет только на поверхности

контакта гранул с раствором (граница раздела фаз), а общая поверхность у нескольких мелких гранул больше, чем у одной крупной гранулы той же массы. Цинк в виде порошка для этой реакции использовать просто опасно – реакция начинает идти настолько быстро, что смесь выплескивается из пробирки.

Для такой гетерогенной реакции уже нельзя записать кинетическое уравнение следующего вида:

$$v = k[\text{Zn}][\text{H}_2\text{SO}_4]. \quad (4)$$

Один из членов этого уравнения – «молярная концентрация цинка» - не имеет смысла, поскольку цинк находится в твердой фазе. Из опыта мы видим, что на скорость гетерогенной реакции влияет степень раздробленности твердого вещества. В принципе этот фактор может учитываться (чисто экспериментально) константой скорости реакции – тогда для реакций с одной крупной или несколькими мелкими гранулами численные значения  $k$  будут разными, а кинетическое уравнение реакции в общем случае примет вид

$$v = k[\text{H}_2\text{SO}_4]**. \quad (5)$$

*\*\* Но и таким уравнением нельзя достаточно хорошо описывать скорость реакции. Во-первых, в ходе реакции гранулы постепенно уменьшаются в размерах, площадь их поверхности меняется, и по константе скорости реакции  $k$  уже не учесть это изменение. Если использовать гранулы из очень чистого цинка, то к ним «прилипает» образующийся водород (как это ни удивительно) и площадь контакта реагентов меняется непредсказуемо. Во-вторых, на поверхности раздела фаз концентрация серной кислоты совсем не такая, как в верхних слоях раствора. В зоне реакции активно образуется раствор соли  $\text{ZnSO}_4$ , который вытесняет раствор серной кислоты с поверхности гранул.*

Итак, мы видим, что в общем случае скорость гетерогенной реакции зависит

- а) от скорости подвода реагентов к границе раздела фаз;
- б) от скорости реакции на поверхности раздела фаз, которая зависит от площади этой поверхности;
- в) от скорости отвода продуктов реакции от границы раздела фаз.

Стадии (а) и (в) называются диффузионными, а стадия (б) – кинетической. Та стадия, которая протекает наиболее медленно, называется **лимитирующей** – именно она определяет скорость реакции в целом.

Универсального выражения для скорости гетерогенных реакций не существует, поскольку каждая из стадий (а-в) при определенных условиях может быть лимитирующей. Но в некоторых случаях, когда диффузионные стадии заведомо не являются лимитирующими из-за активного перемешивания реагентов, а площадь поверхности раздела фаз меняется медленно, можно экспериментально получить кинетические уравнения типа (5), удовлетворительно описывающие протекание гетерогенных реакций. Это имеет важное значение для химического производства, где большинство используемых реакций – гетерогенные.

### Контрольные вопросы

- Ниже приведены опытные данные по двум реакциям (табл.2). Реакция (1) происходит в газовой фазе, а реакция (2) - в растворе.

Таблица 2

#### Экспериментальные кинетические данные некоторых реакций

	Полное уравнение реакции	Кинетическое уравнение, установленное опытным путем	Условия	$k$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с	$E_a$ , кДж/моль
(1)	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$	$0^\circ\text{C}$	5,4	18,8
(2)	$3\text{KbrO} = \text{KbrO}_3 + 2\text{KBr}$	$v = k[\text{KbrO}]^3$	$80^\circ\text{C}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	105

Если реакции проводить при одной температуре, то которая из них будет протекать быстрее и почему? Ответ: реакция (1) будет протекать быстрее.

- Оксид азота (II)  $\text{NO}$  окисляется кислородом  $\text{O}_2$  с образованием оксида азота (IV)  $\text{NO}_2$  (в газовой фазе). Кинетическое уравнение этой реакции соответствует полному химическому

- уравнению. Как изменится скорость реакции, если увеличить общее давление смеси в два раза (уменьшив в два раза объем смеси)? Исследуйте задачу: убедитесь в том, что ответ не зависит от молярного соотношения реагентов. Ответ: скорость реакции увеличится в 8 раз.
- Для реакции  $A + B = V$  начальные концентрации веществ таковы:  $[A]_н = 2,5$  моль/л,  $[B]_н = 1,5$  моль/л. Константа скорости реакции  $k = 0,8$  л/моль·с. Вычислите концентрацию вещества  $[A]$  и скорость реакции к моменту, когда концентрация вещества  $[B]$  составит 0,5 моль/л.  
 Ответ:  $[A]=1,5$  моль/л,  $v=0,8 \cdot [1,5] \cdot [0,5]=0,6$  моль/л·с.
  - Для реакции  $2A + B = V$  начальные концентрации веществ таковы:  $[A]_н = 2,5$  моль/л,  $[B]_н = 1,5$  моль/л. Константа скорости реакции  $k = 0,8$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с. Вычислите концентрацию вещества  $[A]$  и скорость реакции к моменту, когда концентрация вещества  $[B]$  составит 0,5 моль/л. Ответ:  $[A]=0,5$  моль/л,  $v=0,1$  моль/л·с.
  - Как называют реакции, которые протекают в однородной среде без образования поверхности раздела реагирующих веществ:
    - а) гетерогенными;
    - б) гомогенными;
    - в) каталитическими;
    - г) обратимыми.
 Ответ: б.
  - В 1-ю пробирку поместили гранулу цинка, во 2-ю – порошок цинка. Залили цинк в обеих пробирках соляной кислотой. В какой пробирке реакция пройдет быстрее и почему:
    - а) в 1-й;
    - б) во 2-й;
    - в) скорость реакции будет одинакова в обоих случаях;
    - г) реакция не пойдет.
 Ответ: б.
  - Скорость гетерогенной реакции, в отличие от скорости гомогенной реакции, зависит
    - а) от молярных концентраций исходных и образовавшихся веществ;
    - б) от молярных концентраций исходных и образовавшихся веществ и времени протекания реакции;
    - в) от площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ;
    - г) от степени перемешивания.
 Ответ: в.

## 2. КИНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С точки зрения кинетики химические реакции различают или по признаку **молекулярности**, или по признаку **порядка реакции**.

### 2.1. Молекулярность реакций

**Молекулярность реакций** определяется числом частиц (молекул, атомов, ионов), которые участвуют в элементарном акте химического превращения.

К одномолекулярным (или мономолекулярным) реакциям относятся некоторые реакции разложения молекул и внутримолекулярных перегруппировок. Например, реакции разложения галогенов в газовой фазе:

$G_2 \rightarrow 2G$ , где  $G - F, Cl, Br, J$ . Для таких реакций

$$v = k \cdot C, \quad (6)$$

где  $C$  – молярная концентрация исходного вещества,

$$\text{или } v = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \cdot C. \quad (7)$$

Здесь  $k$  имеет размерность времени  $[t^{-1}]$  и выражается в «с<sup>-1</sup>», «мин<sup>-1</sup>» или других соответствующих единицах времени.

К бимолекулярным реакциям относятся такие, в которых в элементарном акте химического взаимодействия происходит столкновение двух молекул различного или одинакового вида, например  $H_2 + J_2 = 2HJ$ .

Для таких реакций

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2, \quad (8)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – молярные концентрации исходных веществ 1 и 2. В частном случае, когда  $C_1 = C_2 = C$ , получается

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \cdot C^2. \quad (9)$$

Для бимолекулярных реакций  $k$  имеет размерность  $[C^{-1}t^{-1}]$ .

К трехмолекулярным (или тримолекулярным) реакциям должны быть отнесены реакции, в которых в элементарном акте химического взаимодействия происходит одновременное столкновение трех молекул одного или разного вида. В общем случае кинетическое уравнение скорости элементарных трехмолекулярных реакций типа  $A+B+C = P$  имеет вид

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3, \text{ или} \quad (10)$$

при  $C_1 = C_2 = C_3 = C$

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \cdot C^3. \quad (11)$$

Для тримолекулярных реакций  $k$  имеет размерность  $[C^{-2}t^{-1}]$ .

Можно говорить и о более высокой молекулярности, но в действительности одновременное столкновение трех молекул уже является маловероятным, и тримолекулярные реакции встречаются крайне редко. Реакций же более высокой молекулярности практически неизвестно. В тех случаях, когда стехиометрическое уравнение реакции имеет большее число молекул, например  $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$ , это говорит о том, что процесс практически идет более сложным путем – через две или большее число стадий, каждая из которых является моно-, би- или тримолекулярной реакцией.

## 2.2. Порядок реакций

Порядок химической реакции определяется по более формальному признаку, чем молекулярность. Порядок реакции равен сумме показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении скорости реакции. Реакции разделяются на реакции первого, второго, третьего порядков. Реакции более высокого порядка не встречаются. Кроме того, известны так называемые реакции нулевого порядка и некоторые реакции, порядок которых выражается дробным и даже отрицательным числом.

Для того чтобы написать кинетическое уравнение реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \text{продукты}$ , надо экспериментально определить, в какой степени скорость реакции зависит от  $[A_1]$ , а как от  $[A_2]$ :  $v = k \cdot C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2}$ . Показатели степени  $n_1, n_2$  в этом уравнении называют частным порядком реакции по веществам  $A_1, A_2$ . Сумма  $n = n_1 + n_2$  называется общим, или суммарным, порядком реакции.

К реакциям первого порядка относятся реакции, для которых зависимость скорости реакции от концентрации описывается уравнением

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \cdot C.$$

К реакциям второго порядка – реакции, описываемые кинетическими уравнениями

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2, \text{ или } v = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \cdot C^2.$$

К реакциям третьего порядка – реакции, описываемые кинетическими уравнениями

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3, \text{ или } v = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \cdot C^3.$$

Следует заметить, что такое разделение реакций редко совпадает с делением, описанным выше (по молекулярности), то есть не все мономолекулярные реакции являются реакциями первого порядка, а все бимолекулярные реакции являются реакциями второго порядка, и наоборот. Например, в бимолекулярной реакции  $2 N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$  экспериментально определено, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации  $N_2O_5$ , значит, она описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка  $v = k [N_2O_5]$ .

Реакциями нулевого порядка называются процессы, для которых скорость реакции сохраняется постоянной во времени, то есть не зависит от концентрации реагирующих веществ. Рассмотрим в качестве иллюстрации следующий пример.



**Пример.** Начальную скорость гипотетической реакции  $A+B = P$  измеряли при нескольких исходных концентрациях реагентов А и В и в результате получили следующие данные (табл.3).

Таблица 3

**Экспериментальные кинетические данные для гипотетической реакции  $A+B=P$**

Номер эксперимента	[A], моль/л	[B], моль/л	Начальная скорость $v_0$ , моль/(л·с)
1	0,100	0,100	$4,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16,0 \cdot 10^{-5}$

Проведем кинетический анализ этого уравнения. Для этого необходимо определить:

- 1) уравнение скорости реакции;
- 2) значение константы скорости реакции;
- 3) скорость реакции при  $[A] = 0,050$  моль/л и  $[B] = 0,100$  моль/л.

**Анализ полученных данных.**

1. Как следует из экспериментов 1 и 2, концентрация реагента В не оказывает влияния на скорость реакции. Поэтому реакция имеет нулевой порядок по веществу В. Эксперименты 1 и 3 показывают, что при удвоении концентрации реагента А скорость реакции возрастает в 4 раза. Это означает, что скорость реакции пропорциональна  $[A]^2$ . Следовательно, реакция имеет второй порядок по веществу А. Таким образом, кинетическое уравнение скорости реакции имеет следующий вид:  $v = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$ . Общий порядок реакции, который определяется суммой порядков реакции по каждому реагенту, также равен двум.

2. Пользуясь полученным уравнением и данными эксперимента 1, находим  $k = v_0/[A]^2 = (4,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л·с)}) / ((0,100)^2 \text{ (моль·л}^{-1})^2) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ (л/моль·с)}$ .

3. По установленному выше уравнению скорости и значению константы скорости находим  $v = k[A]^2 = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot (0,050)^2 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(л·с)}$ .

**ВЫВОД:** при изменении концентрации вещества А в 2 раза скорость уменьшилась в 4 раза, что подтверждает второй порядок по веществу А.

Поскольку концентрация реагента В не входит в кинетическое уравнение скорости, она не оказывает влияния на скорость процесса; требуется лишь присутствие этого реагента в системе, что подтверждает нулевой порядок по веществу В.

**Математические методы анализа кинетического уравнения**

Кинетическое уравнение скорости любой реакции можно представить в общем виде как

$$-\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \cdot C^n$$

Напомним еще раз, что величина  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  определяется тангенсом угла наклона касательной к кинетической кривой реагента в соответствующей точке.

**Реакции первого порядка.** Для гипотетической реакции первого порядка  $A \rightarrow P$  имеем

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \text{ или } -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \cdot C, \text{ или } -\frac{dc}{dt} = k \cdot C.$$

Интегрированием этого дифференцированного уравнения можно получить соотношение, связывающее концентрацию реагента А в начальный момент времени  $[A]_0$  или  $C_0$  с его концентрацией в произвольный момент времени  $t$   $[A]$ , или  $C$ :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A], \text{ или } \frac{dC}{dt} = -k \cdot C,$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \int dt,$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt + \text{const, отсюда}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \text{ или } k \cdot t = \ln C_0 - \ln C, \ln C = -k \cdot t + \ln C_0. \tag{12}$$

Соотношение (12) часто называют кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Таким образом, если реакция имеет первый порядок, график зависимости  $\ln C$  от времени должен иметь вид прямой линии (рис.7), тангенс угла наклона которой равен  $-k$ . Длина отрезка оси ординат, отсекаемого в точке  $t=0$ , дает значение  $\ln C_0$ .

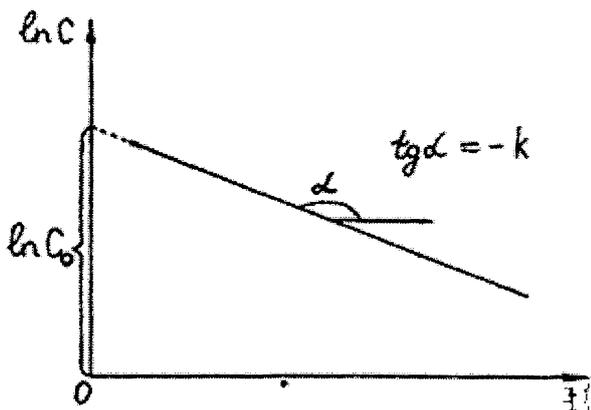


Рис. 7. Изменение логарифма концентрации реагента от времени для реакции первого порядка

Для характеристики реакций первого порядка наряду с константой скорости часто пользуются величиной, называемой **периодом (временем) полупревращения**  $\tau$ , равным промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества. Итак, при  $C=C_0/2$   $t=\tau$ . Тогда из уравнения (12) следует, что

$$k = \ln 2 / \tau, \text{ или } \tau = \ln 2 / k, \quad (13)$$

то есть период полупревращения реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества и является постоянной величиной.

**Реакции второго порядка.** Вывод кинетического уравнения реакций второго порядка рассмотрим только для простейшего случая, когда концентрации двух реагирующих веществ являются одинаковыми:  $A+B \rightarrow P$ , где  $[A]=[B]=C$ . Тогда  $-dC/dt = k \cdot C^2$ , или  $-dC/dt = k \cdot C^2$ , или  $-dC/C^2 = k \cdot dt$ . Интегрирование этого уравнения дает

$$1/C = 1/C_0 + kt,$$

откуда

$$k = 1/t(1/C - 1/C_0), \text{ где} \quad (14)$$

$C_0$  – начальная концентрация исходных веществ при  $t=0$ ;  $C$  – текущая концентрация исходных веществ в момент времени  $t$ .

Следовательно, если реакция имеет второй порядок, график зависимости величины  $1/C$  от времени должен иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, равным  $k$  (рис.8). В этом случае отрезок, отсекаемый на оси ординат в точке  $t=0$ , дает значение  $1/C_0$ .

Если отнести уравнение (14) к моменту времени  $\tau$ , когда израсходована половина взятого количества исходных веществ, то получим

$$k = 1/\tau C_0, \text{ или } \tau = 1/k C_0, \quad (15)$$

то есть, в отличие от реакций первого порядка, в реакциях второго порядка период полупревращения зависит от начальной концентрации реагирующих веществ.

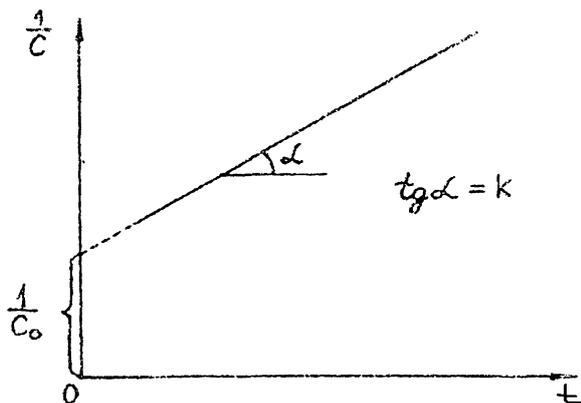


Рис.8. Изменение обратной концентрации реагента от времени для реакции второго порядка

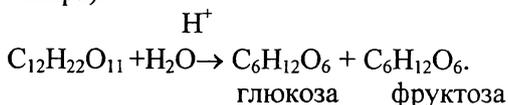
Порядок реакции определяется только экспериментально, его нельзя предсказать теоретически.

### Экспериментальное определение порядка реакции

Среди многочисленных способов рассмотрим наиболее общие методы определения порядка реакции.

**1. Метод подстановки** заключается в подстановке экспериментальных данных в кинетические уравнения реакции соответствующего порядка и определении, которое из них приводит к постоянному значению константы скорости при разной текущей концентрации реагентов.

**! Пример.** Рассмотрим в качестве иллюстрации реакцию гидролитического разложения сахара в разбавленном водном растворе с образованием глюкозы и фруктозы (реакция называется инверсией сахара):



В табл.4 приведены наблюдаемые в опытах по инверсии сахара изменения концентрации сахара во времени.

Таблица 4

### Экспериментальные данные по изучению кинетики инверсии тростникового сахара

t, мин	C, моль·л <sup>-1</sup>	t, мин	C, моль·л <sup>-1</sup>
0	1	7070	0,683
1435	0,925	11360	0,546
4315	0,790	14170	0,472

Воспользовавшись уравнениями (12) и (14), рассчитаем константу скорости реакции для различных промежутков времени (табл.5).

Таблица 5

### Данные расчета k по кинетическим уравнениям 1-го и 2-го порядков

t, мин	C, моль·л <sup>-1</sup>	Расчет k	
		первый порядок k = 1/t · ln(C <sup>0</sup> /C), мин <sup>-1</sup>	второй порядок k = 1/t(C <sup>0</sup> /C - 1/C <sup>0</sup> ), моль <sup>-1</sup> ·л·мин <sup>-1</sup>
0	1	-	-
1435	0,925	5,43·10 <sup>-5</sup>	5,56·10 <sup>-5</sup>
4315	0,790	5,46·10 <sup>-5</sup>	6,16·10 <sup>-5</sup>
7070	0,683	5,39·10 <sup>-5</sup>	6,56·10 <sup>-5</sup>
11360	0,546	5,33·10 <sup>-5</sup>	7,32·10 <sup>-5</sup>
14170	0,472	5,30·10 <sup>-5</sup>	7,89·10 <sup>-5</sup>

Из данных табл.5 видно, что константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению 2-го порядка (14), не сохраняет своего постоянного значения (константы скорости реакции для t = 1435 мин и 14170 мин отличается примерно на 40%; заметим, что погрешность обычных кинетических измерений и расчетов – не более 10-15%), следовательно, анализируемая реакция не является реакцией второго порядка.

Среднее значение k, рассчитанное по уравнению 1-го порядка (12), равно (5,38 ± 0,06)·10<sup>-5</sup> мин<sup>-1</sup>. Таким образом, с погрешностью около 1% константа скорости реакции сохраняет свое постоянное значение во всем интервале измерений. Следовательно, анализируемая реакция является реакцией первого порядка.

**2. Графический метод** заключается в построении графика, выражающего зависимость различных функций концентрации реагента от времени и определении, для которой из них зависимость выражается прямой линией.

**!** **Пример.** В процессе газофазного разложения оксида азота (IV) при 300°C по уравнению  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  получены следующие данные (табл.6).

Таблица 6

**Экспериментальные данные по изучению кинетики разложения оксида азота (IV)**

Время, с	0	50	100	200	300
$[\text{NO}_2]$ , моль/л	0,0100	0,0079	0,0065	0,0048	0,0038

Чтобы установить порядок реакции (первый или второй), построим график зависимости величин  $\lg [\text{NO}_2]$  и  $1/[\text{NO}_2]$  от  $t$  (рис.9).

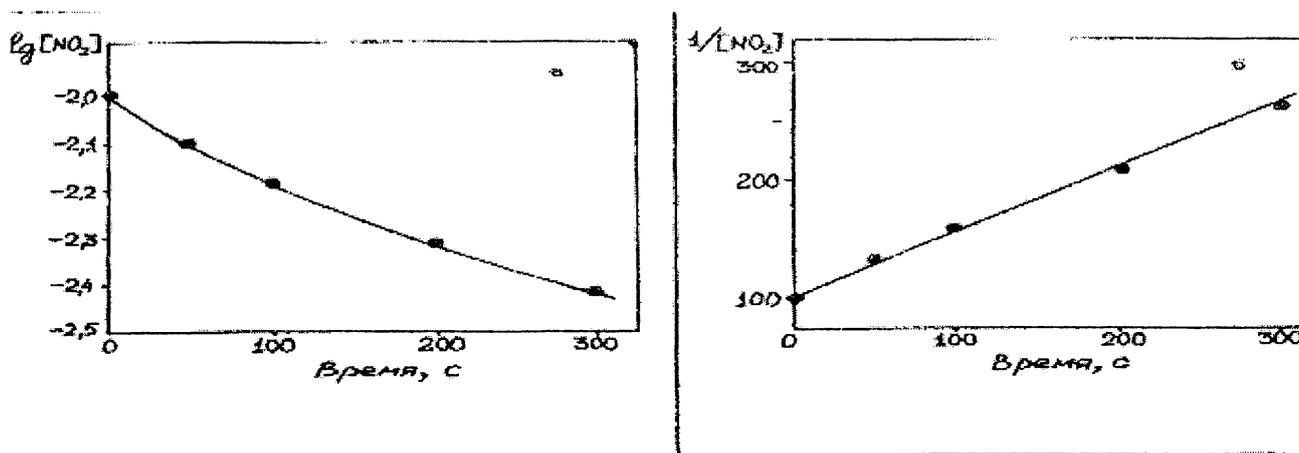


Рис.9. Кинетические кривые для реакции  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ : а - прямолинейные координаты для 1-го порядка; б - прямолинейные координаты для 2-го порядка

График зависимости  $\lg[\text{NO}_2]$  от времени нелинеен, следовательно, реакция не имеет первого порядка по  $\text{NO}_2$ . График зависимости  $1/[\text{NO}_2]$  от времени представляет собой прямую линию, и, следовательно, реакция имеет второй порядок по  $\text{NO}_2$ . По тангенсу угла наклона прямой линии (рис.9б) находим, что  $k=0,543$  л/ (моль·с).

**3. Метод определения порядка реакции по периоду полупревращения** основан на определении промежутка времени, в течение которого концентрации исходных веществ уменьшаются ровно в два раза. Рассмотрим следующий пример.

**!** **Пример.** В табл.7 приведено время разложения  $\text{PH}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$  на 50% при различных исходных давлениях реагентов

Таблица 7

**Результаты исследования кинетики термораспада гидрида фосфора и оксида азота(I)**

Начальное давление $\text{PH}_3$ , мм рт. ст.	Время полупревращения, с	Начальное давление $\text{N}_2\text{O}$ , мм рт. ст.	Время полупревращения, с
139	84	79	470
52,5	83	37,5	800

Как видно из табл. 7, период полупревращения в случае реакции термораспада  $\text{PH}_3$  практически не зависит от начального давления реагента (другими словами, не зависит от его начальной концентрации)\*\*.

\*\* В кинетические уравнения вместо концентрации можно подставлять величины, которые прямо пропорционально зависят от концентрации. В данном случае – это давление.

Следовательно, согласно уравнению (13), эта реакция должна быть реакцией первого порядка: рассчитаем  $k$  по  $k = \ln 2 / \tau$ .

Для  $P_0(\text{PH}_3) = 139$  мм рт. ст.  $k = 0,693 / 84 = 8,25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;

Для  $P_0(\text{PH}_3) = 52,5$  мм рт. ст.  $k = 0,693 / 83 = 8,35 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Среднее значение  $k = (8,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

В случае реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$  наблюдается явная зависимость времени полупревращения от начального давления исходного реагента, то есть эта реакция не является реакцией первого порядка.

Проанализируем ее в соответствии с уравнением 2-го порядка  $k = 1 / \tau c_0$ .

Для  $P_0(\text{N}_2\text{O}) = 79$  мм рт. ст.  $k = 1 / (470 \cdot 79) = 2,69 \cdot 10^{-5} (\text{мм рт.ст.})^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Для  $P_0(\text{N}_2\text{O}) = 37,5$  мм рт. ст.  $k = 3,10 \cdot 10^{-5} (\text{мм рт.ст.})^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Среднее значение  $k = (2,70 \pm 0,21) \cdot 10^{-5} (\text{мм рт.ст.})^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, реакция термораспада  $\text{N}_2\text{O}$  является реакцией второго порядка.

### ? Контрольные вопросы

- Что называют молекулярностью реакции?
- Что называют порядком реакции?
- Какие методы определения порядка реакции Вы знаете?
- Каков физический смысл порядка реакции?
- Вещество В в растворе с концентрацией 0,4 моль/л участвует в реакции первого порядка с начальной скоростью  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л·с. Рассчитайте константу скорости этой реакции. (Ответ:  $k = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ).

## 3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

### 3.1. Влияние природы реагентов на скорость химической реакции

Константа скорости реакции зависит в первую очередь от природы реагирующих веществ. Калий быстрее взаимодействует с водой, чем натрий, а литий – еще медленнее натрия. Водород реагирует с кислородом очень быстро (часто со взрывом), а азот с кислородом – крайне медленно и лишь в жестких условиях (электрический разряд, высокие температуры).

Под «природой реагирующих веществ» понимают:

- ✓ для веществ молекулярного строения – тип химических связей в молекулах реагентов, прочность связей. Чтобы молекула прореагировала, связь в ней необходимо разорвать;
- ✓ для веществ немолекулярного строения (ионный или атомный кристалл) – строение кристаллической решетки, ее прочность;
- ✓ для веществ, у которых «молекула» состоит из одного атома (например, металлы, благородные газы) – строение электронной оболочки атома, прочность связывания внешних электронов;
- ✓ для молекул сложной формы – вероятность благоприятного для реакции взаимного расположения реагентов при соударении. Если соударение в одном случае приведет к реакции (рис. 10а), то в другом – нет, с какой бы силой оно ни осуществилось (рис. 10б).

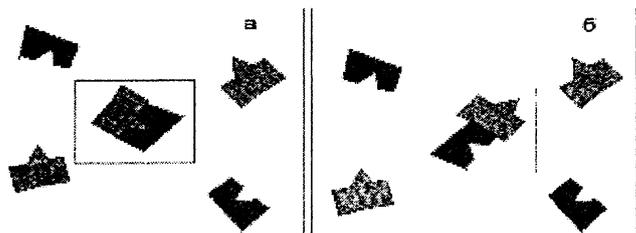


Рис. 10. Схема взаимного расположения реагентов при соударении

Последний фактор называется **стерическим**, или **геометрическим**. Он особенно значим для реакций с участием таких больших молекул, как, например, белки. Многие реакции с белками происходят лишь в присутствии ферментов. Одна из функций ферментов как раз состоит в при-

□ ани реагентам определенной конфигурации, удобной для взаимодействия.

### ▲ ЭКСПЕРИМЕНТ

В основе эксперимента – реакция щелочных металлов с водой:



*Проведение реакции:* в кристаллизатор налить воды, добавить несколько капель раствора фенолфталеина. Очистить фильтровальной бумагой кусочек лития размером порядка 3·3·3 мм и с помощью пинцета осторожно опустить в воду. Когда литий полностью прореагирует, повторить опыт с натрием, потом – с калием.

*Вариант проведения:* в 2 стакана по 200 мл налить по 100 мл воды, добавить 2-3 капли раствора фенолфталеина. В один из стаканов высыпать порошок магния, в другой осторожно, с помощью пинцета, поместить тщательно очищенный кусочек натрия размером порядка 2·2·2 мм.

*Что наблюдать:* в реакции какого металла с водой выше интенсивность выделения водорода? Попробуйте сравнить взаимодействие и по другим признакам.

*Наблюдаемые признаки* – порозовение водного раствора фенолфталеина под воздействием образующейся щелочи, выделение пузырьков водорода.

?

#### Контрольные вопросы

- Что понимают под «природой реагирующих веществ»?
- Какой фактор называют «стерическим»?
- Для каких реакций этот фактор может быть использован? Приведите несколько своих примеров.
- Как влияет природа реагирующих веществ на скорость реакции?

### 3.2. Влияние поверхности соприкосновения реагентов на скорость химической реакции

Пока для простоты рассматривались **гомогенные** реакции, то есть реакции, которые протекают в однородной среде, в смеси газов или в растворе. Но существует множество **гетерогенных** процессов, идущих на поверхности соприкосновения

- твердого вещества и газа:  $S + O_2 = SO_2$ ,
- твердого вещества и жидкости:  $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$ ,
- двух несмешивающихся жидкостей:  $C_3H_7Br + KCN_{(водн.)} = C_3H_7CN + KBr$ .

Схема соприкосновения молекул газа (или жидкости) с твердым веществом приведена на рис. 11.

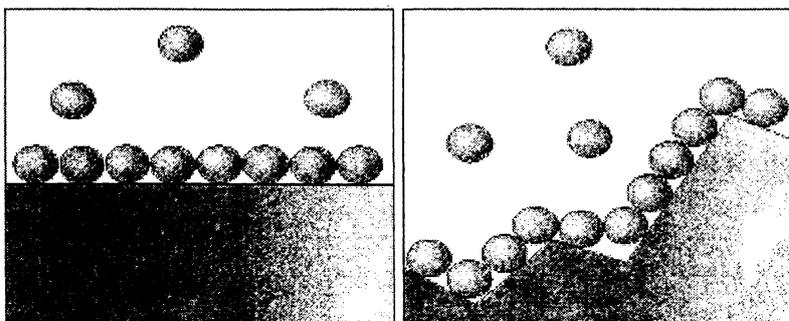


Рис. 11. Схема соприкосновения реагентов с поверхностью

Скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна площади поверхности соприкосновения реагентов. Но в этом определении есть нюансы.\*\*

**\*\*Твердые вещества, участвующие в гетерогенной реакции, для увеличения скорости взаимодействия измельчают, чтобы увеличить площадь поверхности частиц. Например, уголь для приготовления пороха растирают в порошок. Жидкость для реакции с газом распыляют в мельчайшие капельки: так, дизельное топливо (смесь углеводородов) впрыскивается в камеру, где оно встречается с воздухом, через специальное устройство, обеспечивающее распыление.**

У гетерогенных реакций есть два возможных режима протекания: кинетический и диффузионный. Это обусловлено тем, что для таких реакций важны стадии притока реагентов к месту реакции и отвода продуктов. Для понимания рассмотрим такой шуточный пример.

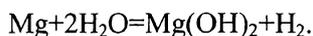
**! Пример.** Винни-Пух способен съесть 1 ложку варенья за секунду, то есть скорость поедания варенья составляет 1ложка/с. Но если Кролик не будет успевать подносить ему варенье, то скорость поедания варенья снизится независимо от возможностей Винни-Пуха: при скорости подачи варенья 1 банка в минуту (30 ложек за 60 секунд = 0,5ложки/с) наблюдаемая скорость поедания варенья будет равна скорости его подачи, то есть 0,5ложки/с. Так и с химическими реакциями.

Если реагенты подходят друг к другу быстрее, чем реагируют, то лимитирующей стадией является собственно реакция и наблюдается **кинетический режим**.

Если химическая реакция происходит быстрее, чем реагенты успевают подходить друг к другу, то наблюдаемая скорость реакции определяется не ее механизмом, а скоростью диффузии реагентов к месту реакции. Это – **диффузионный режим**. Прежде чем изучить кинетику химической реакции, необходимо убедиться, что она протекает в кинетическом режиме.

### ▲ ЭКСПЕРИМЕНТ

В основе эксперимента реакция



**Проведение реакции:** в две одинаковые пробирки налить по 5 мл воды и капнуть по 1 капле раствора фенолфталеина. В 1-ю пробирку поместить магниевую стружку, во 2-ю – порошок магния (лучше свеженапильный). При необходимости (если порошок магния старый) нагреть обе пробирки.

**Что наблюдать:** в какой пробирке розовая окраска появляется раньше и интенсивность ее нарастает быстрее?

**Наблюдаемый признак реакции:** порозовение водного раствора фенолфталеина под воздействием гидроксида магния.

### ? Контрольные вопросы

- Как влияет поверхность соприкосновения реагентов на скорость химической реакции?
- Какие нюансы есть в определении «скорости гетерогенной реакции»?
- Назовите режимы протекания гетерогенных процессов. Чем это обусловлено?
- Какой режим называется кинетическим, а какой диффузионным?
- Приведите примеры гетерогенных процессов (которые вы наблюдали в жизни).

## 3.3. Влияние концентрации веществ на скорость химической реакции

Чтобы вещества прореагировали, необходимо, чтобы их молекулы столкнулись. Вероятность столкновения двух людей на оживленной улице гораздо выше, чем на пустынной. Так и с молекулами. Очевидно, что вероятность столкновения молекул, изображенных на рис.12а, выше, чем на рис.12б. Она прямо пропорциональна количеству молекул реагентов в единице объема, то есть молярным концентрациям реагентов. Это можно продемонстрировать с помощью модели (рис.12).

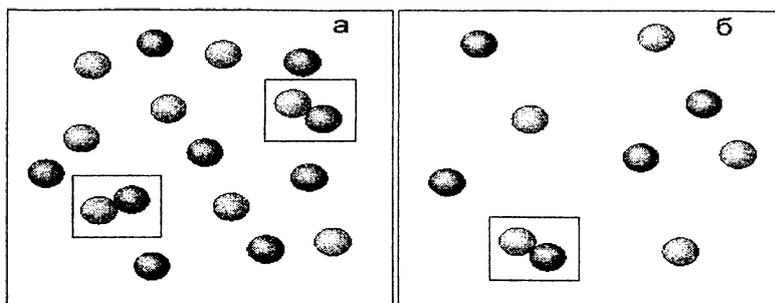


Рис.12. Модель столкновения молекул

Как следует из закона действующих масс:

**скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна концентрациям реагентов, возведенных в некоторые степени, так для реакции  $aA+bB=\dots$**

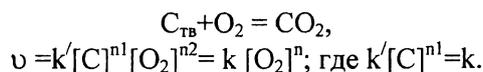
$$v=k[A]^{n1}[B]^{n2}.$$

Обратите внимание, что показатели степени при концентрациях А и В в общем случае **не равны стехиометрическим коэффициентам** в реакции! Они определяются экспериментально и бывают численно равными только в том случае, если реакция протекает именно так, как записывается (такие реакции называются **простыми**, или **элементарными**, и достаточно редки). В большинстве случаев уравнение реакции отражает лишь суммарный результат химического процесса, а не его механизм.\*\*

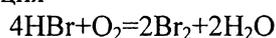
Хотите узнать, как это получается?

Коэффициент пропорциональности  $k$  называется **константой скорости реакции**. Значение константы скорости реакции постоянно для данной реакции при данной температуре.

**\*\*В закон действующих масс не входят концентрации твердых веществ, так как реакции с твердыми веществами протекают на их поверхности, где «концентрация» веществ постоянна.**



Реакции редко протекают так же просто, как записаны в уравнении. Как правило, **реакция состоит из нескольких стадий**. Например, реакция



состоит из трех последовательных стадий:

- а)  $HBr + O_2 = HOBr$ ;
- б)  $HOBr + HBr = 2HOBr$ ;
- в)  $HOBr + HBr = H_2O + Br_2$ .

Из этих стадий самая медленная первая. Поэтому именно она определяет скорость всей реакции (является **лимитирующей стадией**). Зависимость скорости реакции окисления бромоводорода от концентраций запишется по лимитирующей стадии так:

$$v = k [HBr][O_2].$$

Экспериментально определено, что общий порядок реакции равен двум (сравните с суммой стехиометрических коэффициентов!).

Элементарный акт реакции осуществляется за счет столкновения двух частиц, крайне редко – трех, одновременное столкновение трех частиц и больше – маловероятно. Поэтому общий порядок реакции выше 3 не встречается. Примеры реакций разного порядка приведены в табл. 8.

Механизмы реакций могут быть и более сложными, а порядки реакций, определенные экспериментально, могут получиться дробными или отрицательными.

## Пример реакций разного порядка

Реакция	Выражение для закона действующих масс	Порядок
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	$v = k[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{H}_2]$	$n(\text{Cl}_2) = 0,5; n(\text{H}_2) = 1;$ $n_{\text{об.}} = 1,5$
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	$v = k[\text{O}_2][\text{CO}]^{-1}$	$n(\text{CO}) = -1; n(\text{O}_2) = 1;$ $n_{\text{об.}} = 0$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	$v = k[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	$n(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1;$ $n_{\text{об.}} = 1$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	$n(\text{H}_2) = 1; n(\text{I}_2) = 1;$ $n_{\text{об.}} = 2$
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$	$n(\text{NO}) = 2; n(\text{Cl}_2) = 1;$ $n_{\text{об.}} = 3$

Наиболее простые, чаще встречаемые и изученные случаи – реакции с общим порядком, равным 1, 2 или 3.

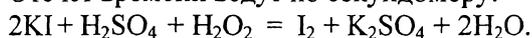
Закономерностям реакций 1-го порядка подчиняется также радиоактивный распад. Для описания кинетики важна не только природа описываемого процесса, но и количество частиц, участвующих в одном акте этого процесса.



## ЭКСПЕРИМЕНТ

В основе эксперимента - взаимодействие растворов йодида калия и пероксида водорода в кислой среде.

*Проведение реакции:* для опыта необходимо 0,001 н. раствор йодида калия, 0,0001 н. раствор серной кислоты, свежеприготовленный однопроцентный раствор крахмального клейстера, пероксид водорода, приготовленный разбавлением пергидроля (1: 10), два цилиндра и две мензурки. Заранее в один из цилиндров наливают 10 см<sup>3</sup> раствора йодида калия, 10 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, 20 см<sup>3</sup> воды и 5 см<sup>3</sup> крахмального клейстера. Во второй цилиндр наливают 20 см<sup>3</sup> раствора йодида калия, 20 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты и 5 см<sup>3</sup> крахмального клейстера. В каждый из цилиндров добавляют одновременно при помешивании по 5 см<sup>3</sup> пероксида водорода (1: 10). Голубое окрашивание появляется раньше во втором цилиндре, где раствор йодида калия был более высокой концентрации. Отсчёт времени ведут по секундомеру.



*Что наблюдать:* в каком сосуде синяя окраска появляется раньше и интенсивность ее нарастает быстрее?

*Наблюдаемый признак реакции:* при проведении опытов в сосуде с большей концентрацией растворов синее окрашивание появилось практически сразу же при смешивании растворов. Во втором сосуде, где концентрация растворов была меньше в 2 раза, синее окрашивание появилось в течение 20 мин.



## Контрольные вопросы

- Во сколько раз уменьшится скорость простой реакции  $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$ , когда прореагирует половина вещества А, по сравнению с начальной скоростью? Начальные концентрации: 1 моль/л вещества А и 3 моль/л вещества В. Ответ: скорость уменьшится в 4,5 раза.
- Сформулируйте закон действующих масс. Кем впервые был предложен этот закон?
- Почему в закон действующих масс не входят концентрации твердых веществ?
- Может ли реакция синтеза аммиака  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  идти в одну стадию? Можно ли для этой реакции записать уравнение скорости в виде  $v = k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]$ ? Почему? Ответ: не может, так как потребовалось бы столкновение четырех молекул с одновременным разрывом и образованием шести химических связей. Поэтому скорость этой реакции не будет описываться данным уравнением.
- Скорость реакции водорода с хлором в некоторых условиях описывается уравнением  $v = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$ , а водорода с парами йода –  $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ . Как изменится скорость этих реакций,

если при неизменной температуре 4 раза увеличить общее давление смеси? (Предполагается, что механизмы обеих реакций при этом не изменяются и, следовательно, не изменяются кинетические уравнения). Ответ: а) в случае с хлором скорость реакции увеличится в 8 раз; б) в случае с йодом скорость реакции увеличится в 16 раз.

### 3.4. Влияние температуры на скорость химической реакции

Для большинства химических реакций с увеличением температуры скорость химической реакции возрастает (рис. 13).

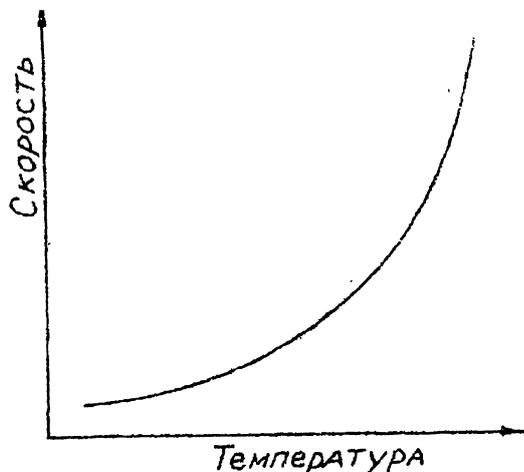


Рис. 13. График зависимости скорости реакции от температуры

В первом приближении влияние температуры на скорость реакций определяется правилом Вант-Гоффа (сформулировано Я.Х. Вант-Гоффом на основании экспериментального изучения множества реакций в 1880 г.).

**В интервале температур от 0<sup>0</sup>С до 100<sup>0</sup>С при повышении температуры на каждые 10<sup>0</sup>С скорость химической реакции в среднем возрастает в 2-4 раза:  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$ ,**

где  $\gamma$  - температурный коэффициент, принимающий значения от 2 до 4;

$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T}, \text{ где} \quad (16)$$

$K_T$  - константа скорости химической реакции при данной температуре  $T$ ;

$K_{T+10}$  - константа скорости химической реакции при увеличении температуры на 10<sup>0</sup>С.

**Правило Вант-Гоффа** не более чем правило, оно не имеет силу закона.

Во-первых, Вант-Гофф мог изучать химические реакции в ограниченных температурных условиях, которые обеспечивала лабораторная техника того времени. Как выяснилось позже, температурный коэффициент в значительном температурном интервале непостоянен.

Кроме того, из-за несовершенства технических средств невозможно было изучать как очень быстрые реакции (протекающие за миллисекунды), так и очень медленные (для которых требуются тысячи лет). Реакции с участием больших молекул сложной формы (например, белков) тоже не подчиняются правилу Вант-Гоффа.

Хотите узнать, почему правило Вант-Гоффа – лишь первое приближение к истине?

Объяснение зависимости скорости реакции от температуры было дано С. Аррениусом. К реакциям приводит не каждое столкновение молекул реагентов, а только наиболее сильные (активные) столкновения. Лишь молекулы, обладающие избытком энергии, способны к химической реакции.

С.Аррениус рассчитал долю активных (то есть приводящих к реакции) соударений реагирующих частиц «а», зависящую от температуры:  $a = \exp(-E_a/RT)$ . И вывел уравнение, названное его именем, для константы скорости реакции:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (17)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (18)$$

В уравнении  $k_0$  – постоянная, характеризующая каждую реакцию (константа Аррениуса);  $E_a$  –

еще одна постоянная, характерная для каждой реакции, которая называется **энергией активации**;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R=1,987\text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  или  $8,314\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ );  $T$  – абсолютная температура.

Для определения энергии активации строят график зависимости  $\ln k$  от величины  $T^{-1}$  (рис. 14).

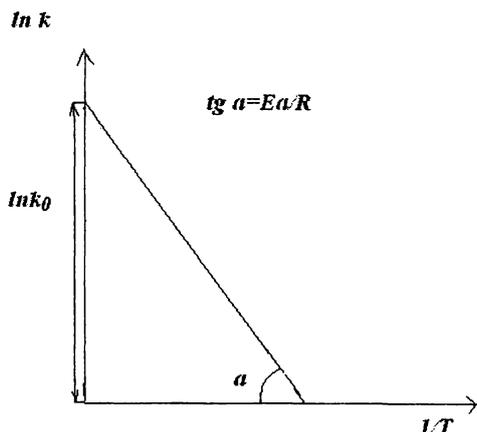


Рис. 14. График зависимости  $\ln k$  от величины  $1/T$

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс дает величину  $-E_a/R$ . Для определения константы  $k_0$  следует подставить в уравнение Аррениуса все остальные известные значения, или по графику  $\ln k_0$  – это отрезок, отсекаемый на оси ординат. Рассмотрим в качестве иллюстрации следующий пример.

**! Пример.** В табл. 9 приведены константы скорости, полученные при различных температурах для реакции  $2\text{N}_2\text{O}_5=2\text{N}_2\text{O}_4+\text{O}_2$  и данные для построения аррениусовской зависимости.

Таблица 9

Экспериментальные данные зависимости скорости разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$  от температуры, необходимые для построения графика по уравнению Аррениуса  $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$

$t, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$k, \text{с}^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$5,06 \cdot 10^{-5}$	$8,03 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
$T^{-1}, \text{К}^{-1}$	0,00353	0,00340	0,00331	0,00321	0,00312
$\ln k$	-11,2054	-10,3815	-9,8415	-9,4297	-8,7851

Для определения энергии активации данной реакции построим график зависимости  $\ln k$  от  $T^{-1}$  (соответствующие данные приведены в табл. 9).

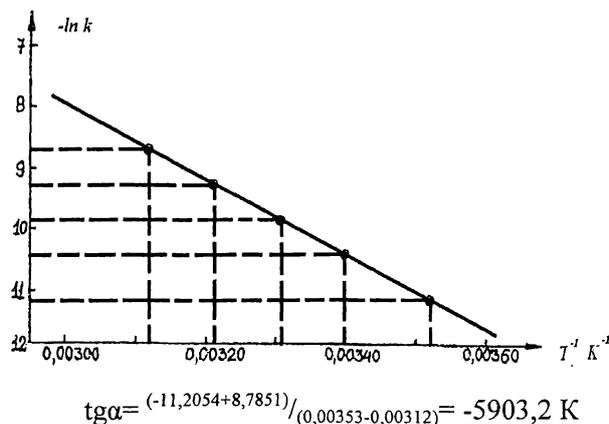


Рис. 15. График Аррениуса для реакции термического разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$

Тангенс угла наклона (рис.15) =  $-5903,2\text{K} = -E_a/R$ . Тогда  $E_a = (8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot (-5903,2\text{K}) = 49079,2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Константу Аррениуса можно вычислить из уравнения Аррениуса:

$$\ln k_0 = \ln k + \frac{E_a}{RT} \quad (19)$$

В это уравнение можно подставить значение  $k$ , соответствующее любой температуре. Например, используя значение  $k$  при  $30^\circ\text{C}$ , находим  $\ln k_0 = -9,8415 + \frac{49079,2 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1})}{8,314 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot 303\text{K}} = -9,6410$ , то есть  $k_0 = 6,94 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

Иногда удобно преобразовать уравнение (18) так, чтобы оно отражало взаимосвязь между значениями констант скоростей реакции при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

При  $T_1$   $\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}$ ; при  $T_2$   $\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}$ .

Вычитая первое уравнение из второго, получим

$$\ln k_2 - \ln k_1 = (\ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}) - (\ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}),$$

или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}). \quad (20)$$

Уравнение (20) показывает, что  $k$  скорости (значит, и скорость реакции) зависит не только от температурного интервала, но и от энергии активации и дает удобный способ вычисления константы скорости реакции при некоторой температуре  $T_2$ , если известны значения энергии активации и константы скорости той же реакции при температуре  $T_1$ .

## ▲ ЭКСПЕРИМЕНТ

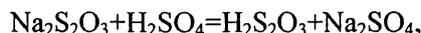
В основе эксперимента – реакция



*Проведение реакции:* в 2 одинаковых стакана налить по 20 мл 2М серной кислоты. Один из стаканов подогреть на плитке или на спиртовке. Одновременно прилить в оба стакана (из двух других стаканов или цилиндров) по 20мл 2М тиосульфата натрия.

*Что наблюдать:* в каком из стаканов муть образуется быстрее?

*Наблюдаемый признак реакции:* образование бело-желтой мути (нерастворимая сера). Тиосерная кислота неустойчива (см.уравнение реакции!), поэтому ее получают взаимодействием тиосульфата натрия с разбавленной серной кислотой:



то есть суммарная реакция

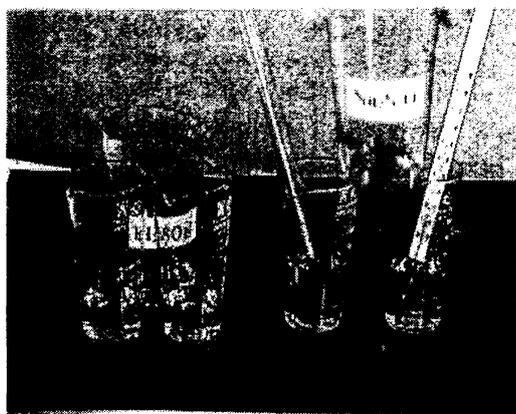


Рис. 16. Оборудование для проведения опыта – реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой

### ? Контрольные вопросы

- До какой температуры надо охладить продукт, чтобы его можно было хранить 3 года, если известно, что для него:
  - холодильник ( $5^\circ\text{C}$ ) (1 день хранить);
  - морозильник ( $-6^\circ\text{C}$ ) (неделя);
  - морозильник ( $-12^\circ\text{C}$ ) (месяц);

морозильник (-18°C) (3 месяца)?

Ответ: -29°C.

➤ При понижении температуры на 10°C скорость реакции:

- а) увеличится в 2-4 раза;
- б) увеличится в 3-6 раз;
- в) уменьшится в 2-4 раза;
- г) не изменится.

Ответ: в.

➤ Смесь веществ, реагирующих при температуре 0°C, нагрели до 20°C. Как изменилась скорость данной химической реакции, если температурный коэффициент ее равен 2:

- а) увеличилась в 4 раза;
- б) увеличилась в 8 раз;
- в) не изменилась;
- г) увеличилась в 2 раза.

Ответ: а.

➤ Вант-Гофф впервые сформулировал:

- а) закон действующих масс;
- б) формулу для определения скорости гомогенных реакций;
- в) правило, определяющее зависимость скорости реакции от температуры;
- г) правило, определяющее зависимость скорости реакции от природы веществ.

Ответ: в.

#### 4. ПОЧЕМУ ВСЕ ВОЗМОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЕЩЕ НЕ ПРОИЗОШЛИ? ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Рассмотрим реакцию, которая происходит в замкнутом сосуде между некоторыми газообразными веществами А и В по уравнению



Для того чтобы молекулы А и В прореагировали между собой, они должны сначала столкнуться. Причем столкновение должно быть достаточно энергичным. Энергия, запасенная в молекулах А и В, должна быть больше какой-то определенной величины - иначе они просто отталкиваются друг от друга, не вступая в реакцию. Если же энергия столкновения достаточна, образуется продукт В.

Мерой «энергичности» молекул может служить, например, скорость их движения, которая возрастает с повышением температуры газа. Кстати, тепло или холод мы воспринимаем именно как результат столкновений окружающих нас «быстрых» или «медленных» молекул атмосферы с нашей кожей.

Однако не все молекулы при данной температуре обладают одинаковой энергией и движутся с одинаковой скоростью. Существует распределение молекул по скоростям, а значит, и по энергии. Только часть молекул движется с очень малой или очень большой скоростью, но большинство - с некоторой средней скоростью (рис. 17). Реагировать может только та часть молекул, в которых запасенная энергия выше некоторого определенного предела для каждой конкретной реакции (эта область заштрихована).

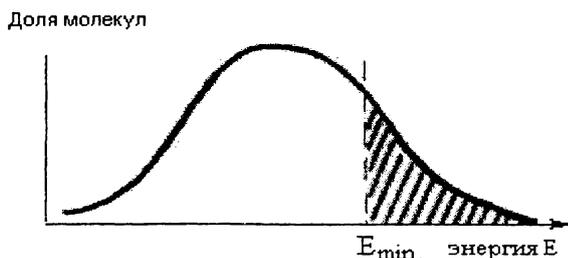


Рис. 17. Распределение молекул по энергии при какой-то определенной температуре

На рис. 17 горизонтальная ось – энергия молекул; вертикальная ось – доля молекул, обладающих

данной энергией;  $E_{\text{min}}$  – некоторая минимальная энергия, которой должна обладать молекула, чтобы вступить в некую химическую реакцию (количество таких «активных» молекул примерно пропорционально заштрихованной площади под кривой). Пояснить ситуацию может простой пример.

**!** **Пример.** По городским улицам движется множество машин, причем только небольшая их часть едет либо с очень маленькой, либо, наоборот, с очень большой скоростью. Основная же масса транспорта движется по городу с какой-то средней (не очень большой и не очень маленькой) скоростью (рис. 18). В реакционном сосуде молекулы тоже распределяются по скоростям (и по энергии) неравномерно. Необходимой для химической реакции энергией обладает только ЧАСТЬ сталкивающихся молекул.\*\*

*\*\* Расчеты показывают, что в обычных условиях молекулы газа сталкиваются между собой чрезвычайно часто.*

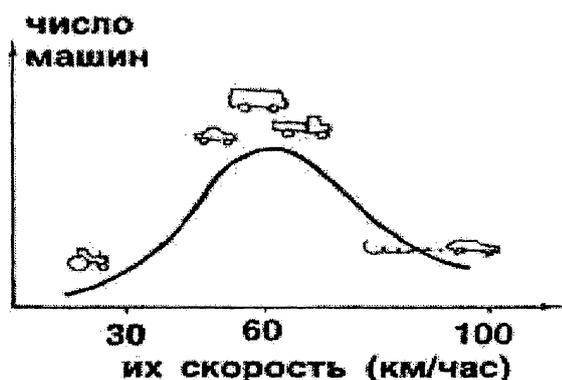


Рис. 18. График распределения числа автотранспорта на дороге по скорости движения

Однако, как мы видим, далеко не все столкновения молекул А и Б приводят к химической реакции между ними. Значительная часть молекул «ждет» удачного столкновения, чтобы переместиться в закрашенную на рис. 17 область. Такой способ приобретения молекулами энергии называется **термической активацией** молекул. Но этот способ не единственный. Например, если молекула А только что образовалась в результате какой-нибудь экзотермической реакции и еще не успела отдать энергию в окружающую среду, она оказывается активированной для дальнейших реакций. Такой способ активации не требует столкновений с другими молекулами и называется **химической активацией**. Еще один способ активации молекул без столкновений – поглощение ими энергии света. Но, подчеркнем, в большинстве наблюдаемых нами реакций активированные молекулы находятся в меньшинстве по сравнению с основной массой «неактивных» молекул.

**Отсюда следует важный вывод:** никакая химическая реакция не может происходить мгновенно (сразу между всеми молекулами), поскольку значительная их часть просто не обладает достаточной энергией для этого. Следовательно, каждая химическая реакция происходит с какой-то конечной скоростью.

Обсудим, что происходит с «энергичной» молекулой А в тот момент, когда она вступает в химическое взаимодействие с молекулой Б.

В это время с молекулами А и Б происходит настоящая катастрофа – старые химические связи уже почти разрушились, а новые, характерные для молекулы В, еще не успели вполне сформироваться. Подобное состояние в химической реакции называется **переходным состоянием**.

Изменение энергии реагентов в ходе реакции можно изобразить так, как показано на рис. 19. Здесь по вертикальной оси отложена средняя энергия реагентов на разных стадиях химического превращения, когда они еще являются молекулами А и Б, затем когда уже превратились в переходное состояние и, наконец, когда стали молекулой В. Горизонтальная ось называется координатой реакции и отражает степень «похожести» реагентов в процессе реакции на конечную молекулу В. Переходное состояние занимает самую высокую позицию на оси энергии.

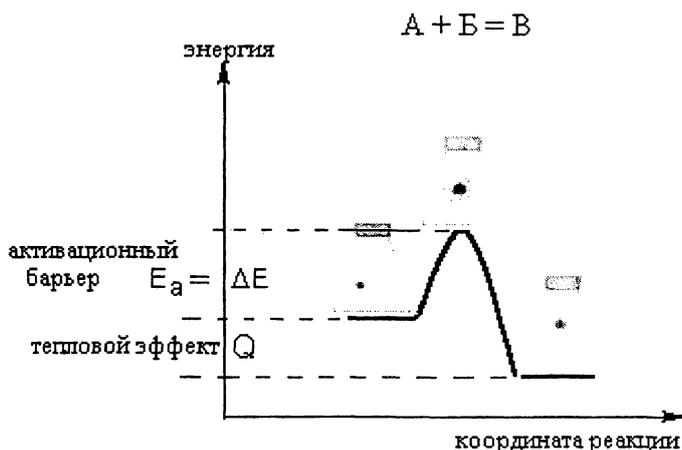


Рис.19. Энергетический профиль экзотермической реакции типа  $A + B = B$

Разница между средней энергией молекул А и В и средней энергией переходных состояний называется **энергетическим барьером**, или **энергией активации ( $E_a$ )**\*\* этой реакции. Энергетические барьеры существуют не только у экзо-, но и у эндотермических реакций.

\*\* Не следует путать значения  $E_a$  и  $E_{tip}$  (рис. 17). По достижении молекулами энергии  $E_{tip}$  скорость реакции еще настолько мала, что такую реакцию мы вряд ли могли бы наблюдать.

Итак, мы видим, что начальное и конечное состояния реагентов в химической реакции разделены неким энергетическим барьером. Его величину обычно выражают в кДж на моль А (или на моль В).

Энергия активации ( $E_a$ ) - это та дополнительная энергия (к средней энергии  $E$  сталкивающихся частиц), которая необходима, чтобы столкновение привело к химической реакции.

**!** Приведем пример. На рис. 20 показано распределение по скоростям молекул газообразного азота при трех различных температурах. Азот - очень инертное вещество, но все-таки его можно заставить вступать в химические реакции. Допустим, молекулы азота могут реагировать с неким реагентом только тогда, когда они «разогнаны» до скорости 2000 м/с и более.

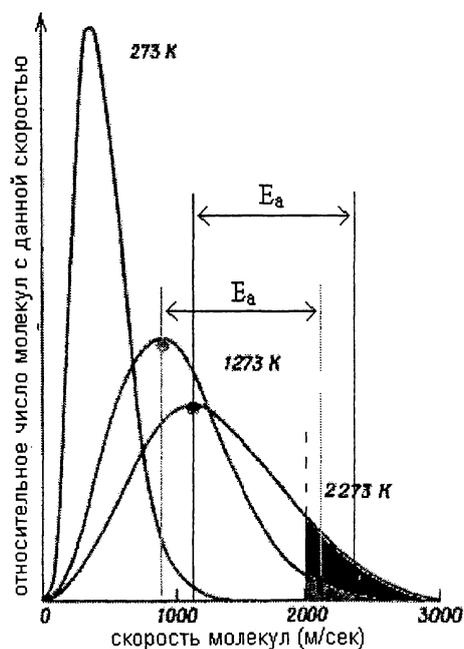


Рис. 20. Распределение молекул газообразного азота по скоростям при трех различных температурах

Температура в кельвинах указана рядом с каждой кривой. При температуре 1273 К энергия переходного состояния вещества находится в светло-серой закрашенной области «энергичных» молекул. Разница между этой средней энергией переходных состояний и средней энергией исходных молекул называется энергией активации ( $E_a$ ). Если мы повысим температуру реагирующей смеси до 2273 К, то кривая сдвигается вправо по шкале энергий (и шкале скорости молекул), но разница  $\Delta E = E_a$  сохранится. Таким образом, энергия активации практически не зависит от температуры.

Этого нельзя сказать о скорости реакции, которая с повышением температуры увеличивается. Действительно, теперь область «энергичных» молекул закрашена не только светло-серым, но и темно-серым цветом. Эта площадь пропорциональна числу реагирующих молекул. Следовательно, при температуре 2273 К скорость реакции будет заметно выше, чем при температуре 1273 К.

До сих пор мы сравнивали ОДНУ И ТУ ЖЕ реакцию при разных температурах. Если же сравнить между собой РАЗЛИЧНЫЕ химические реакции, протекающие в одинаковых условиях, то выясняется следующее.

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.

Итак, мы видим, что для протекания химической реакции молекулы исходных веществ должны сначала преодолеть активационный барьер  $E_a$ . Таким образом, активационный барьер может являться препятствием для самопроизвольного протекания даже очень «выгодных», с термодинамической точки зрения, экзотермических реакций.

Например, если бы не было активационного барьера, реакция горения метана в кислороде начиналась бы сразу после соприкосновения метана с воздухом. В этом случае не только природный газ (в нем 95% метана), но и нефть, бензин, уголь, бумагу, одежду, мебель, деревянные постройки и все, что в принципе может гореть, пришлось бы тщательно изолировать от воздуха. К счастью, на пути самопроизвольного протекания этих экзотермических реакций стоит активационный барьер  $E_a$ .

Когда мы подносим горящую спичку к открытой конфорке газовой плиты, мы заставляем какую-то часть молекул метана и кислорода «перескочить» активационный барьер, не преодолимый при комнатной температуре. В дальнейшем энергия активации для взаимодействия все новых и новых молекул метана и кислорода черпается уже из тепла самой экзотермической реакции.

## ? Контрольные вопросы

- Возможна ли жизнь на планете земного типа, где энергия активации для любой химической реакции была бы равна нулю? Как вы думаете, какие явления, наблюдаемые на Земле, были бы невозможны на такой планете?
- Оцените (по принципу больше–меньше) энергии активации:
  - а) реакции окисления железа кислородом в присутствии воды;
  - б) реакции окисления метана кислородом.Напишите уравнения этих реакций.  
Ответ: а) меньше; б) больше.
- Приведите по одному примеру:
  - а) физического превращения;
  - б) химического превращения, протекающих с очень высокими скоростями.Приведите по одному примеру таких превращений, протекающих с очень низкими скоростями.
- Прочитав этот параграф, наш хороший знакомый Юх задумался над тем, нельзя ли изобрести такой прибор, который мог бы снижать до нуля энергию активации любых химических реакций? Допустим, думал Юх, такой прибор уже создан в моей лаборатории и его предстоит испытать. Что произойдет во время испытания?

Юх взял лист бумаги и сделал набросок фантастического рассказа: «Едва я включил прибор, как в лаборатории вспыхнули шторы и начал тлеть деревянный лабораторный стол, на котором стояла установка.

Хорошо, что перед испытанием я смочил одежду водой из пульверизатора, поэтому одежда пока не загоралась, но внезапно задымились кожаные ботинки. К счастью, мне самому ничего не грозило – ведь в атмосфере 21% кислорода, а при такой его концентрации горючие предметы не воспламеняются, если их влажность превышает 15%. И лес за окном, и зеленая трава пока тоже в безопасности! Но надо было спасать шторы и стол. Я бросился к водопроводному крану и с ужасом обнаружил, что железные трубы на моих глазах вспучиваются от ржавчины и рассыпаются в труху! В лабораторию хлынула вода из отверстий в стене, а за окном вдруг взметнулся столб пламени – это взорвался бензобак нашего автомобиля. Хорошо, что радиус действия прибора ограничен, успел подумать я, и вдруг ощутил волчий голод. К счастью, моя мысль теперь работала с быстротой молнии. В мгновение ока я очутился около рубильника и выключил ток. Шторы и стол мгновенно погасли, а за окном перестали быть видны всполохи огня. Я с облегчением опустил на слегка обугленный стул...»

Найдите одну существенную и несколько мелких неточностей в фантастическом рассказе нашего уважаемого Юха, исправьте их и дополните рассказ другими деталями.

## 5. О ТЕОРИИ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ (СОУДАРЕНИЙ) И ТЕОРИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Из курса общей физики известно, что молекулы газа обладают различной кинетической энергией, причем при каждой температуре существует вполне определенное распределение молекул по кинетической энергии, которое называется распределением Максвелла – Больцмана. По мере повышения температуры распределение смещается в сторону более высоких энергий. Кривую распределения Максвелла – Больцмана можно представить в виде зависимости между энергией столкновений и частотой столкновений за единицу времени в единице объема при заданной кинетической энергии относительно поступательного движения вдоль прямой линии, соединяющей центры сталкивающихся молекул (рис. 21).

Хотя большая часть молекул обладает энергией, не сильно отличающейся от средней величины, однако в небольшом количестве всегда существуют молекулы, обладающие в данный момент много большей энергией.

Площадь под кривой, вправо от какой-нибудь абсциссы, например  $E_m$ , характеризует относительное число молекул, обладающих энергией больше, чем  $E_m$ . Нетрудно видеть, что чем больше энергия активации, то есть чем правее на рис. 21 располагается абсцисса  $E_m$ , тем меньше относительное число активных молекул. И наоборот, всякое воздействие на реакцию, снижающее энергию активации, соответственно увеличивает относительное число активных молекул и повышает скорость реакции.

С повышением температуры увеличивается средняя кинетическая энергия молекул, повышается и относительное число молекул, обладающих энергией, превосходящей данный уровень. На рис.21 показаны кривые распределения для двух температур  $T_1 < T_2$ . Площадь под кривой вправо от абсциссы  $E_m$ , а следовательно, и характеризуемое ею относительное число активных молекул, сильно возрастает при повышении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ .

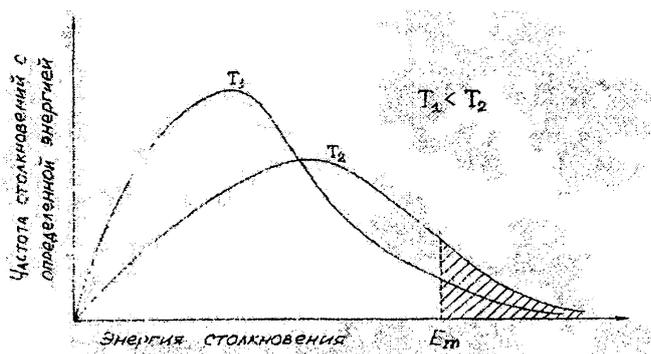


Рис. 21. Распределение Максвелла-Больцмана по кинетической энергии молекул при двух температурах ( $E_m$  – минимальная энергия, необходимая для реакции)

Для случая, когда число активных молекул  $N^*$  составляет относительно малую долю общего числа молекул  $N$ , согласно уравнению распределения Больцмана, имеем

$$\frac{N^*}{N} = e^{-E_a/RT} \text{ или } \ln \frac{N^*}{N} = -E_a/RT, \quad (21)$$

где  $N^*/N$  – относительное число активных молекул;  $E_a$  – энергия активации.

Теория столкновений позволяет установить математическое соотношение между скоростью реакции и частотой столкновений, а также вероятностью того, что энергия столкновения превосходит минимальную энергию  $E_m$  (рис. 21), необходимую для осуществления реакции

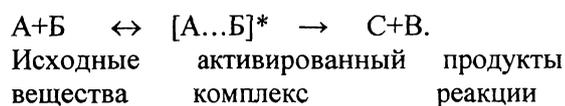
$$k = P \cdot Z e^{-E_a/RT}, \quad (22)$$

где  $Z$  – число столкновений, которое связано с частотой столкновений;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $P$  – стерический фактор, имеющий значения от 0 до 1 и соответствующий той части сталкивающихся молекул, которые имеют необходимую взаимную ориентацию при столкновении.

Два множителя  $P$  и  $Z$  можно объединить в одну постоянную  $A = P \cdot Z$ , называемую предэкспоненциальным множителем, или константой Аррениуса. В результате получается известное уравнение Аррениуса, с которым мы уже познакомились ранее:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}. \quad (23)$$

Теория переходного состояния также связана с рассмотрением температурной зависимости константы скорости химической реакции. В основе ее лежит введенное Эйрингом понятие **активированного комплекса** (активированный комплекс – это короткоживущий комплекс, возникающий в химической реакции при переходе от начального состояния (реагенты) в конечное (продукты)): химическая реакция протекает через образование молекулами реагирующих веществ активированного комплекса, находящегося в статистическом равновесии с исходными реагентами:



#### ? Контрольные вопросы

- В чем суть теории переходного состояния?
- Что лежит в основе этой теории?
- Что такое активированный комплекс?
- В чем суть теории столкновений?
- Какой величиной определяется доля активных молекул?

## Список литературы

1. Егоров А.С., Шацкая К.П. Химия: пособие-репетитор для поступающих в вузы. 2-е изд., перераб. и доп./ под ред. А.С. Егорова. Ростов н/Д: Феникс, 2001. 768 с.
2. Леенсон И.А. Почему и как идут химические реакции. М.:МОРОС, 1994. 176 с.
3. Еллиев Ю.Е., Карякин Н.В. Элементы физической химии в курсе общей химии: учеб. пособие. Н. Новгород: Изд-во Нижегород. ун-та, 1998. 246 с.
4. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. Л.: Химия, 1986. 288 с.
5. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия: 2400 задач для школьников, поступающих в вузы. М.: Дрофа, 1999. 560 с.
6. Макарова Л.Л., Овечкина О.А. Семинары по физической химии: метод. пособие/ УдГУ. Ижевск, 2004. 149 с.
7. Макарова Л.Л., Вербюк Д.А. Физическая химия: учеб. пособие/ УдГУ. Ижевск, 2004. 312 с.
8. Хомченко И.Г. Сборник задач и упражнений по химии. М.: Высш. шк., 1989. 256 с.
9. Макарова Л.Л., Черенцова В.В. Избранные главы физической химии для старшеклассников/ УдГУ. Ижевск, 1997. 128 с.
10. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: учеб. пособие. М.: Изд. центр «Академия», 2003. 256 с.
11. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ: примеры и задачи с решениями: учеб. пособие. М.: Изд. центр «Академия», 2003. 320 с.
12. Фок Н.В., Мельников М.Я. Сборник задач по химической кинетике: учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1982. 126 с.
13. Электронный ресурс: [www. file://localhost .ru](http://www.file://localhost.ru)



## СОДЕРЖАНИЕ

От авторов.....	3
1.Основные понятия химической кинетики.....	4
1.1.Скорость химической реакции, кинетическое уравнение, константа скорости, закон действующих масс.....	6
2.Кинетическая классификация химических реакций.....	12
2.1.Молекулярность реакций.....	12
2.2. Порядок реакций.....	13
3.Влияние различных факторов на скорость реакции.....	18
3.1.Влияние природы реагентов на скорость химической реакции.....	18
3.2.Влияние поверхности соприкосновения реагентов на скорость химической реакции.....	19
3.3.Влияние концентрации веществ на скорость химической реакции.....	20
3.4.Влияние температуры на скорость химической реакции.....	23
4.Почему все возможные химические реакции еще не произошли? Энергия активации.....	26
5.О теории активных столкновений (соударений) и теории переходного состояния.....	30
Список литературы.....	32

**Людмила Леонидовна Макарова  
Татьяна Владимировна Киршина  
ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

Учебно-методическое пособие

Редактор В.И. Бацекало

Подписано в печать 24.04.10. Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд.л. 3,76.  
Тираж 50 экз. Заказ № 818.

Издательство «Удмуртский университет»  
Типография издательства «Удмуртский университет»  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 4.