

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При рассмотрении вопросов термодинамики было установлено, что по величине изменения изобарного потенциала системы ΔG можно судить о принципиальной осуществимости процесса, в частности, химической реакции. Если термодинамический расчет свидетельствует о невозможности протекания реакции в данных условиях, то есть если $\Delta G > 0$, то, конечно, бессмысленно пытаться реализовать эту химическую реакцию. Но и в том случае, когда согласно расчету реакция с точки зрения термодинамики принципиально осуществима ($\Delta G < 0$), реакция может не пойти из-за каких-либо препятствий. Таким образом, величина изменения энергии Гиббса ничего не говорит о реальной возможности протекания химической реакции в данных конкретных условиях (пойдет ли реакция на самом деле), не дает никакого представления о скорости реакции и её механизме. Например, для процессов горения $\Delta G_T^\circ < 0$. Это значит, что все органические вещества должны окисляться кислородом воздуха. Однако, и растения, и животные, и уголь, и нефть не подвергаются заметному окислению. Реакция $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ характеризуется очень большим уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G_{298}^\circ = -456,5$ кДж), однако в обычных условиях практически не протекает. Таким образом, термодинамика предсказывает лишь возможность протекания процесса. На вопрос о том, как быстро осуществится эта возможность, отвечает химическая кинетика.

Таким образом, для полного описания химической реакции необходимо знать также закономерности её протекания во времени, то есть знать её скорость и детальный механизм.

Химическая кинетика – это есть учение о скорости и механизме химических реакций и зависимости их от различных условий (температуры, концентрации реагирующих веществ, влияния катализатора и так далее). Это – один из важнейших разделов химии.

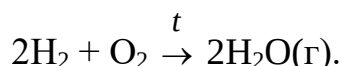
Химические реакции протекают со всевозможными скоростями: некоторые мгновенно (взрывные реакции или, например, $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ - сразу выпадает осадок), другие идут годы и даже тысячелетия (геологические процессы). Скорости химических реакций изучают, чтобы управлять химическим процессом.

Дадим несколько определений: что такое фаза и компонент, гомогенные и гетерогенные химические реакции.

Фаза есть совокупность всех однородных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам и отграниченных от других частей системы некоторой поверхностью раздела. Так, в системе, состоящей из жидкой воды и льда, имеются две фазы – жидкая вода и лёд (независимо от того, находится ли последний в виде одного куска или нескольких).

Компонент системы выражает химический состав фазы системы. Компонент – это есть химически однородное вещество системы, которое может быть выделено из нее и может существовать в изолированном виде длительное время. Например, для водного раствора NaCl компонентами являются вода и NaCl. Ионы же натрия и хлора не должны рассматриваться как компоненты, так как не могут существовать как отдельные вещества.

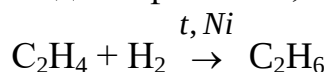
Гомогенная химическая реакция – это реакция, протекающая в пределах одной фазы, то есть когда реагирующие вещества находятся в одной фазе. Примером гомогенных реакций может служить любая реакция в растворе (например, реакция нейтрализации между кислотой и щелочью) или когда все компоненты находятся в газообразном состоянии, например:



Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы и её скорость зависит от объема системы.

Гетерогенная химическая реакция – это реакция, протекающая на поверхности раздела фаз, то есть когда реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях или же любая реакция, идущая на поверхности твердого катализатора, например, $\text{C}(\text{т}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

Следует отметить, что в гетерогенном процессе оба реагирующих вещества могут находиться в одной фазе. Так, гидрирование этилена



идет на поверхности катализатора, например, никеля. Однако оба реагирующих вещества находятся в одной фазе (в газовой фазе над поверхностью катализатора). Скорость гетерогенной химической реакции зависит от площади поверхности раздела фаз.

ПОНЯТИЕ О СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость реакции является количественной мерой быстроты протекания химического превращения во времени. Это одно из основных понятий в химической кинетике. Чтобы произошла химическая реакция, реагирующие частицы должны столкнуться. Только при столкновении активных частиц, обладающих необходимой энергией, происходит реакция, то есть активное столкновение, при котором исходные вещества превращаются в продукты реакции.

Скоростью химической реакции называется число актов химического превращения, происходящих в единицу времени в единице объема системы (в случае гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (в случае гетерогенной реакции).

$$V_{\text{гомог}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t}; \quad V_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t} \quad (3.1.)$$

где Δn – изменение количества (числа моль) исходного вещества или продукта реакции за время Δt ;

V – объем гомогенной системы;

S – площадь поверхности раздела фаз гетерогенной системы.

Так как $\frac{\Delta n}{V}$ есть изменение концентрации « Δc » вещества, то

$$V_{\text{гомог}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}, \quad (3.2.)$$

то есть скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходного вещества или продукта реакции (то есть любого участника реакции) в единицу времени.

По существу безразлично, по изменению концентрации какого из веществ определяется скорость химической реакции. О скорости реакции можно судить по изменению концентрации исходных веществ или получаемых продуктов реакции, так как они связаны между собой стехиометрическими коэффициентами. Следует лишь учесть, что концентрация исходных веществ убывает ($\Delta c < 0$), а продуктов реакции возрастает ($\Delta c > 0$) (рис.3.1.).

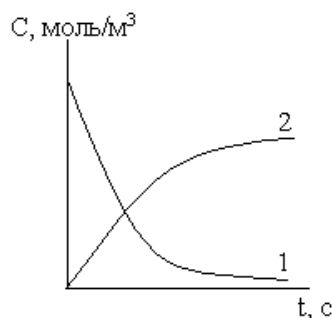


Рис. 3.1. Зависимость концентрации исходного вещества (кривая 1) и продукта реакции (кривая 2) от времени реакции.

Отсюда становится понятным, почему в уравнениях (3.1.) и (3.2.) ставится $\pm$ (плюс – минус). Скорость реакции всегда считается положительной. Отношение же $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ может быть как положительным, так и отрицательным. Если скорость реакции рассчитывается по изменению концентрации одного из исходных веществ, для которого $\frac{\Delta c}{\Delta t} < 0$, то в выражении скорости реакции ставится минус, то есть $V = - \frac{\Delta c}{\Delta t}$. Если же скорость реакции оценивается увеличением концентрации одного из продуктов реакции, для которого $\frac{\Delta c}{\Delta t} > 0$, то ставится в уравнение (3.2) знак плюс, то есть

$V = + \frac{\Delta c}{\Delta t}$. В зависимости от единиц измерения концентрации и времени скорость реакции может выражаться в $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{мин}}$ и т.д. Необходимо отметить, что скорость реакции можно определить не только по изменению концентрации вещества в единицу времени, но и по изменению других свойств, например, давления, интенсивности окраски раствора, электропроводности, pH раствора.

СРЕДНЯЯ И МГНОВЕННАЯ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Обычно скорость данной химической реакции при постоянных внешних условиях изменяется во времени. По мере расходования исходных веществ скорость процесса уменьшается (рис. 3.2).

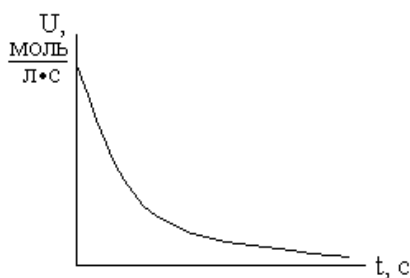


Рис. 3.2. Зависимость скорости химической реакции от времени.

Пусть в момент времени t_1 , концентрация одного из исходных веществ C_1 (рис. 3), а в момент времени t_2 равна C_2 . Тогда изменение концентрации $\Delta C = C_2 - C_1$ и оно будет меньше нуля, а изменение времени $\Delta t = t_2 - t_1$ и оно будет больше нуля.

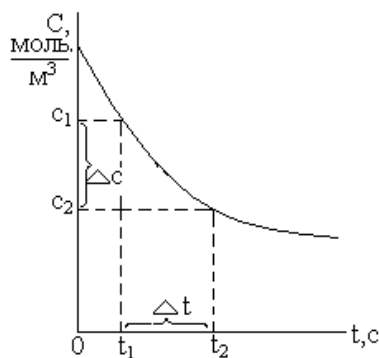


Рис. 3.3. Изменение концентрации исходного вещества от времени реакции.

Тогда средняя скорость реакции ($\bar{V}$) за данный промежуток времени (в интервале $t_2 - t_1$) будет равна

$$\bar{V} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (3.3).$$

Численное значение средней скорости реакции будет различным в зависимости от промежутка времени Δt . Чем меньше этот промежуток, тем точнее определяется скорость. И так как скорость меняется с течением времени, то важно знать величину скорости реакции в данный момент времени, то есть **мгновенную** или **истинную** скорость реакции, которая является более точной характеристикой быстроты химического взаимодействия. Мгновенная скорость выражается первой производной концентрации по времени.

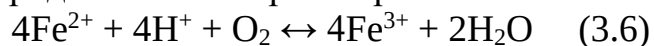
$$V_{\text{мгнов}} = \pm \frac{dc}{dt} \quad (3.4)$$

Таким образом, мгновенная скорость есть отношение изменения концентрации любого участника реакции к бесконечно малому промежутку времени, когда $\Delta t \rightarrow 0$, то есть

$$V_{\text{мгнов}} = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (3.5).$$

ПОНЯТИЕ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

В большинстве случаев стехиометрическое уравнение не определяет истинного характера протекания реакции. Чаще всего реакция протекает в несколько стадий. Например, возьмем окисление ионов Fe^{2+} молекулярным кислородом в кислом растворе



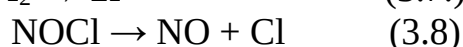
Данная реакция не может идти путем прямого взаимодействия четырех ионов Fe^{2+} , так как соударение одновременно девяти частиц практически невозможно (маловероятным является одновременное соударение даже трех частиц). Эта реакция идет через ряд промежуточных стадий (их всего 7 и в каждой стадии происходит соударение всего лишь двух взаимодействующих частиц). Стехиометрическое уравнение (3.6) отражает лишь суммарный процесс и оно получается путем суммирования семи промежуточных стадий.

Совокупность элементарных стадий, через которые осуществляется данная химическая реакция, называется *механизмом химической реакции*.

ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции по сложности делятся на простые и сложные.

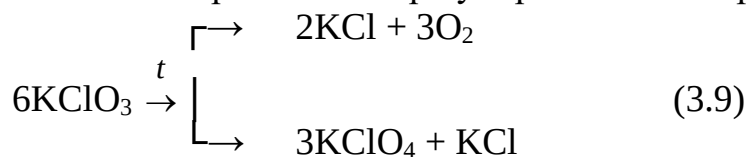
Простые (элементарные) реакции – это реакции, протекающие в одну стадию и необратимо. Продукты простой реакции образуются в результате непосредственного взаимодействия молекул или ионов реагентов. Уравнение этой стадии совпадает со стехиометрическим уравнением реакции в целом. Например, разложение молекул йода и нитрозилхлорида.



К простым реакциям относятся реакции изомеризации или, например, реакция взаимодействия катиона и аниона: $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$.

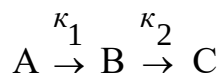
Но простых реакций очень мало. Большинство химических реакций являются сложными. Сложные реакции состоят из двух или большего числа простых реакций, в той или иной форме связанных между собой через исходные вещества и промежуточные продукты. К сложным реакциям относятся параллельные, последовательные, сопряженные и обратимые реакции. Теория сложных реакций основывается на положении, что при протекании в системе одновременно нескольких простых реакций каждая из них протекает самостоятельно и к каждой из них в отдельности применимы уравнения кинетики простых реакций.

Параллельными называются реакции, в которых данное исходное вещество или исходные вещества могут реагировать одновременно в различных направлениях. Примером параллельных реакций является реакция разложения хлората калия при умеренных температурах.



Если параллельные реакции значительно различаются по скорости, то обычно реакцию, обладающую большей скоростью, называют **главной** (основной), а остальные побочными. Но иногда главной называют реакцию, приводящую к получению основного продукта, хотя бы она и обладала меньшей скоростью.

Последовательные реакции – это реакции, состоящие из нескольких стадий, следующие друг за другом. В этих реакциях какой-либо продукт, образующийся в одной из промежуточных стадий, расходуется в другой стадии. В общем виде последовательные реакции можно записать следующим образом:



где вещество В является промежуточным продуктом в процессе получения вещества С, а k_1 и k_2 – константы скорости двух стадий сложной реакции.

Последовательные реакции широко распространены и большинство реакций протекает через промежуточные стадии. Правда, характер промежуточных веществ из-за экспериментальных трудностей не всегда удается установить. К последовательным относятся, например, реакции термического крекинга углеводородов, которые протекают с последовательным превращением высокомолекулярных углеводородов во все более низкомолекулярные.

Расчет скорости последовательных реакций в общем виде очень сложен. Однако, если одна из стадий обладает значительно меньшей скоростью (медленная стадия), чем остальные, то общая скорость реакции определяется скоростью именно этой стадии.

Обратимые реакции – это реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях. Почти все реакции являются в той или иной степени обратимыми, но практически обратимыми называются реакции, в которых равновесие устанавливается не при ничтожно малых, а при ощутимых количествах исходных веществ. Например, синтез иодоводорода и аммиака из простых веществ:



Скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций.

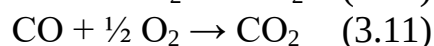
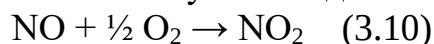
Сопряженными реакциями называются реакции такого типа:

$A + B \rightarrow D$, $A + C \rightarrow E$, из которых одна реакция может протекать самостоятельно, а другая реакция, например, вторая протекает лишь совместно с первой реакцией, то есть вторая реакция не может протекать без вещества В первой реакции и это вещество называется **индуктором**, так как оно индуцирует вторую реакцию. Вещество С второй реакции называется **акцептором**. Вещество А участвует в обеих реакциях и называется **актором**.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Одна и та же химическая реакция может протекать с различной скоростью. К важнейшим факторам, влияющих на скорость химической реакции, относятся следующие:

➤ **Природа реагирующих веществ.** Для каждой пары реагентов есть своя особая способность к химическому взаимодействию:



Скорость реакции окисления азот(II)-оксида высокая, поэтому быстро образуется азот (IV)-оксид. Углерод (II)-оксид окисляется до CO_2 значительно медленнее. Различия в скорости реакций связаны с особенностями строения NO и CO, их природой.

Большой вклад в установление зависимости скорости реакции от строения реагирующих веществ внес петербургский профессор Меншуткин Н.А.

➤ **Концентрация реагирующих веществ.**

Как правило, наблюдается прямая зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.

➤ **Давление** (для реакций с участием газов) – как правило, тоже прямая зависимость скорости реакции от давления газообразных веществ.

➤ **Температура.** Для подавляющего большинства реакций при повышении температуры скорость реакции увеличивается.

➤ **Катализатор.**

➤ **Дисперсность** или степень измельчения (в реакциях с участием твердых веществ).

С увеличением степени измельчения скорость реакции увеличивается. Например, кусок и порошок мрамора равной массы с разной скоростью реагируют с соляной кислотой.

➤ **Интенсивность света** (в фотохимических реакциях, идущих под действием света).

➤ **Размер и форма сосуда** (в цепных реакциях).

➤ **Среда**, в которой проводится данная реакция (для реакций в растворах).

Ранее считалось, что растворитель «индифферентен» и не оказывает никакого влияния на скорость реакций. На основании проведенных экспериментов русский ученый Н.А.Меншуткин пришел в 1882 г. к выводу: «Влияние среды, в которой совершается реакция, хотя бы эта среда и была, как принято называть, химически «индифферентна», оказывается огромным; нельзя отделить химическое воздействие от среды, в которой оно протекает ... Некоторая реакция между двумя веществами будет протекать лишь в среде подходящего растворителя, и не пойдет, или пойдет с крайне малой скоростью в другом растворителе».

Основными факторами, влияющими на скорость реакции, являются концентрации реагирующих веществ, температура и действие катализатора. Рассмотрим влияние этих факторов более подробно.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Чтобы между частицами исходных веществ произошла реакция, необходимо их столкновение друг с другом. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений реагирующих веществ в единицу

времени в единице объема. Число соударений, в свою очередь, должно увеличиваться с повышением концентрации исходных веществ, или, что то же самое, с увеличением произведения концентрации реагирующих веществ. Таким образом, скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.

Закон, выражающий зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, называется **законом действующих масс** (или законом действия масс). Это основной закон химической кинетики, он был открыт опытным путем и сформулирован в общем виде норвежскими учеными Гульдбергом К. и Вааге П. в 1867 г. и до настоящего времени широко используется в химии: при постоянной температуре скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая из концентраций участвует в степени, равной стехиометрическому коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции (для простых реакций).

Например, для гомогенной реакции $nA + mB \rightarrow pC$ закон действия масс имеет вид:

$$V = kC_A^n \cdot C_B^m \quad (3.12),$$

где V – скорость реакции,

C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ А и В (моль/л),

k – коэффициент пропорциональности между скоростью реакции и произведением концентраций и называется константой скорости реакции. Это величина постоянная при данных условиях данной реакции. Она характеризует реакционную способность реагирующих веществ, то есть тенденцию реакции к протеканию. Чем больше значение k , тем быстрее протекает реакция. Наряду со скоростью, константа скорости химической реакции является основной величиной в химической кинетике.

Из уравнения (3.12) следует, что если концентрации всех реагентов равны единице, то константа скорости реакции численно равна скорости химической реакции: $k = V$ если $C_A = C_B = 1$ моль/л.

Величина константы скорости реакции **зависит** от:

а) **природы** реагирующих веществ,

б) **температуры**,

в) присутствия **катализатора** и **не** зависит от концентрации реагирующих веществ.

Закон действия масс непосредственно справедлив для простых реакций, протекающих в одну стадию. В этом случае показатели степени « n » и « m » в уравнении скорости реакции действительно будут равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции. В случае сложных реакций, состоящих из двух и более простых реакций, закон действия масс приложим к любой из этих простых реакций в отдельности, но не к сложной реакции в целом. Для сложной реакции показатели степени

«n» и «m» в уравнении закона действия масс устанавливаются экспериментальным путем.

Необходимо отметить, что закон действия масс для газовых реакций является **строгим** только в случае идеальных газов. Он применим также и к реакциям в разбавленных растворах (**строго** только для бесконечно разбавленных растворов).

Для гетерогенных реакций закон действия масс применяется с некоторыми ограничениями. Например, если для реакции $C(тв) + O_2(г) \rightarrow CO_2(г)$ использовать закон действия масс формально, то получим:

$$V = k \cdot C_C \cdot C_{O_2} \quad (3.13).$$