

Кинетика химических реакций

Цель занятия: изучить кинетику разложения пероксида водорода; определить константу скорости при различных температурах; найти энергию активации реакции.

Значимость темы: химическая кинетика – один из важнейших разделов физической химии, позволяющий предсказать скорость химической реакции в любой момент времени, а также определить ее механизм. Знание основных закономерностей химической кинетики необходимо при рассмотрении технологических задач современного производства и решении вопросов, связанных с техникой безопасных работ в техносфере.

1.2.1. Основные теоретические положения

Химическая кинетика – это учение о скорости и механизмах химических реакций. Различают *гомо-* и *гетерогенные* химические реакции. *Гомогенные* реакции протекают во всем объеме фазы. *Гетерогенные* – на границе раздела фаз.

Скорость реакции – это ее интенсивность, выраженная количественно. Скоростью называют число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени. Скорость гомогенной реакции оценивают изменением молярной концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени (моль/дм³ · с).

Среднюю скорость рассчитывают по соотношению:

$$V_{\text{ср}} = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau},$$

где c_1 – концентрация исходного вещества или продукта реакции в момент времени t_1 , c_2 – то же в момент времени t_2 . Скорость всегда положительна, поэтому вводится знак \pm . В ходе реакции скорость изменяется, поэтому вводят понятие мгновенной т.е. истинной скорости:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau}, \quad V = -\frac{dc}{d\tau} \quad (\text{для определения скорости по исходным веществам});$$

$$V = +\frac{dc}{d\tau} \quad (\text{для определения скорости по продуктам реакции}).$$

Различают простые (элементарные) и сложные реакции. В простых – уравнение отражает механизм реакции: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Сложные реакции состоят из нескольких простых. Суммарное уравнение реакции не отражает ее механизм. Например, реакция $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ протекает ступенчато:

I ступень: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ (быстро);

II ступень: $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$ (медленно);

III ступень: $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (быстро).

Сложные реакции бывают *параллельными*, *последовательными*, *сопряженными*, *обратимыми*, *цепными*. Скорость реакции определяется самой медленной ее стадией.

Число молекул, участвующих в элементарном акте реакции, называют *молекулярностью*. Существуют *моно*, *би*- или *тримолекулярные реакции*.

Опыт показывает, что скорость химических реакций зависит от нескольких факторов:

- от природы реагентов (тип химической связи, агрегатное состояние, природа растворителя при реакциях в растворах);
- концентрации реагентов, давления (для газов);
- поверхности сопротивления реагирующих веществ, если реакция гетерогенная;
- температуры;
- присутствия катализатора.

Кроме того, скорость химических реакций зависит от числа активных столкновений молекул, которое растет с ростом концентраций реагирующих веществ.

Основной закон химической кинетики – *закон действующих масс* – сформулирован в 1867 году К. Гульдбергом и П.-Вааге. Современная формулировка его такова: *скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, возведенным в степени, равные порядку реакции*.

Для реакции $aA + bB + cC + \dots \rightarrow \text{продукты реакции}$ скорость равна:

$$V = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^g \dots,$$

где a, b, g – порядки реакции по веществам А, В, С соответственно. Общий порядок реакции равен сумме частных порядков: $n = a + b + g + \dots$

Порядок реакций определяется экспериментально. Для **простых реакций порядок по веществам А, В, С, как правило, совпадает со стехиометрическими коэффициентами**. Для сложных – нет. Порядок может быть 0, 1, 2, 3, а также дробным. Коэффициент пропорциональности k – константа скорости реакции – фундаментальный кинетический параметр, не зависящий от концентрации реагентов и изменяющийся лишь при изменении температуры и добавлении катализатора. Размерность константы скорости зависит от порядка реакции.

Кинетические уравнения скорости реакции в **дифференциальной форме** позволяют определить мгновенную скорость при известной концентрации исходного вещества:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^0 \quad (0\text{-й порядок}); \quad -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^2 \quad (2\text{-й порядок});$$

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c \quad (1\text{-й порядок}); \quad -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^3 \quad (3\text{-й порядок}).$$

При разделении переменных и интегрировании получим кинетические уравнения различных порядков в **интегральной форме**, которые позволяют рассчитать концентрацию реагентов в любой момент времени (табл. 4).

Таблица 4

Кинетические уравнения скорости химических реакций

Порядок реакции	Дифференциальная форма	Интегральная форма	$t_{1/2}$	Единицы измерения k
0-й	$-\frac{dc}{d\tau} = k^0$	$c_0 - c = k^0 \cdot t$	$\frac{c_0}{2k^0}$	моль/(дм ³ ·с)
1-й	$-\frac{dc}{d\tau} = k^1 \cdot c$	$\ln \frac{c_0}{c} = k^1 \cdot t$	$\frac{\ln 2}{k^1}$	с ⁻¹
2-й	$-\frac{dc}{d\tau} = k^2 \cdot c^2$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k^2 \cdot \tau$	$\frac{1}{c_0 \cdot k^2}$	дм ³ /(моль·с)

3-й	$-\frac{dc}{d\tau} = k^m \cdot c^3$	$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k^m \cdot \tau$	$\frac{3}{2k^m \cdot c_0^2}$	Дм ⁶ /(моль ² · с)
-----	-------------------------------------	---	------------------------------	--

Полезной характеристикой химической реакции является **время полупревращения** вещества, т.е. тот период времени, выраженный в секундах, за который прореагировала половина исходных веществ ($t_{1/2}$). Формулы для расчетов $t_{1/2}$ легко выводятся из интегральной формы кинетического уравнения скорости реакции (табл. 4). Следует помнить, что в кинетические уравнения скорости химической реакции входят концентрации жидкой и газообразной фаз или парциальные давления газообразных фаз. Масса твердой фазы, на поверхности которой протекает реакция, практически не изменяется, т.е. постоянна и входит в величину константы

$$\begin{aligned}
 & \text{скорости. Поэтому для гомогенной реакции: } 2 \text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \quad \nu = -\frac{dc}{d\tau} \\
 & = k \cdot c^2(\text{H}_2) \cdot c(\text{O}_2), \text{ а для гетерогенной: } \text{C}(\text{уголь})_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} \quad \nu = -\frac{dc}{dt} \\
 & k \cdot c(\text{O}_2).
 \end{aligned}$$

При повышении температуры скорость химической реакции обычно растет, так как увеличивается число столкновений молекул.

В 1879 г. Я. Вант-Гоффом сформулировано эмпирическое правило: **при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза**, т.е.

$$\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = g^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где $\frac{V(t_2)}{V(t_1)}$ – скорости реакции при температурах t_2 и t_1 , соответственно, g – температурный коэффициент, равный 2–4 (определяется эмпирическим путем для каждой реакции).

Правило Вант-Гоффа справедливо в достаточно узком температурном интервале. Более точную зависимость скорости от температуры дает **уравнение С. Аррениуса** (1889):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где A – предэкспоненциальный множитель, имеющий сложную физическую природу; $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ – показатель доли “активных молекул”, прореагировавших друг с другом; E_a – **энергия активации реакции**, т.е. избыточная энергия, необходимая для того, чтобы молекулы перешли в реакционно-способное состояние. E_a обычно принимает значения от 40 до 200 кДж/моль. Чем выше величина энергии активации, тем труднее протекает реакция.

Если продифференцировать **уравнение Аррениуса**, а затем, разделив переменные, проинтегрировать, то получим интегральную форму:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где k_1, k_2 – константы скорости реакции при абсолютных температурах T_1 и T_2 , соответственно; E_a – энергия активации реакции, дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К).

Вычислив константы скорости при двух температурах, можно определить энергию активации реакции:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}; \quad E_a = \frac{R T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}; \quad E_a = \frac{2,3 R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

Многие реакции, медленно протекающие в обычных условиях (с большой E_a), можно инициировать облучением, механическим воздействием или действием катализатора.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость химических реакций в результате многократного участия в промежуточных химических взаимодействиях с компонентами реакции. Катализатор не входит в состав продуктов реакции, а изменяет энергию активации процесса, увеличивая число активных молекул.

Таким образом, **роль катализатора** заключается в **понижении энергии активации** данной реакции и реализации нового пути ее протекания, изменяющего ее скорость. Катализаторы действуют избирательно, их подбирают к каждой реакции (табл. 5).

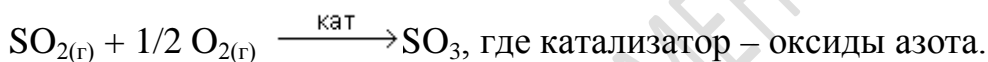
Таблица 5

Влияние катализатора на кинетику разложения пероксида водорода

Катализатор	Концентрация катализатора, моль/ дж	Константа скорости, с ⁻¹	Энергия активации, кДж /моль
–	–	$1 \cdot 10^{-6}$	75
Fe ²⁺	0,01	$6 \cdot 10^{-2}$	40
Фермент каталаза	0,01	$4 \cdot 10^4$	7

Различают **гомогенный** и **гетерогенный катализ**. Гомогенный – предполагает наличие гомогенной системы реагенты-катализатор. В гетерогенном катализе катализатор, как правило, находится в конденсированной фазе (твердый).

Пример гомогенного катализа:



Пример гетерогенного катализа:



Вещества, замедляющие реакцию, как правило, называют **ингибиторами**, а сам процесс уменьшения скорости реакции – ингибированием.

Если продукты реакции влияют на скорость взаимодействия исходных веществ, такой процесс называют **автокаталитическим**. Так, при окислении веществ перманганатом калия KMnO₄, скорость реакции нарастает по мере образования ионов Mn²⁺ (катализаторов процесса).

1.2.2. Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под скоростью химической реакции?
2. Как определяют скорость химической реакции?
3. Что такое “мгновенная скорость”? “Средняя скорость” реакции?
4. От чего зависит размерность скорости химической реакции?
5. Как зависит скорость реакции от природы реагентов, концентрации, температуры и катализатора?