

## Скорость химических реакций.

Кинетика — учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Одним из основных понятий в химической кинетике является скорость реакции.

*Скоростью химической реакции  $V$  называют изменение количества реагирующего вещества за единицу времени в единице реакционного пространства.*

В гомогенной системе реакционным пространством служит объем сосуда, в котором протекает взаимодействие, а количество вещества в единице объема называется *концентрация  $C$*  и выражается в *моль/л*.

Поэтому в случае гомогенного процесса, протекающего при постоянном объеме, *скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации какого-либо из реагирующих веществ за единицу времени.*

Обычно время  $t$  выражается в сек, поэтому размерность скорости реакции как правило, *моль/л·сек*. При химическом взаимодействии концентрация каждого из исходных веществ уменьшается во времени ( $C_2 < C_1, \Delta C < 0$ ), а концентрация каждого из продуктов реакции возрастает ( $C_2 > C_1, \Delta C > 0$ ). Изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции во времени приведено на рис.1. В химической кинетике различают среднюю и истинную (или мгновенную) скорость реакции. Средняя скорость  $v$  равна отношению  $\Delta C / \Delta t$  ( $\Delta C = C_2 - C_1, \Delta t = t_2 - t_1$ ). Чтобы величина скорости была всегда положительной, перед дробью ставят знаки " $\pm$ ".

**Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.** Необходимым условием для осуществления акта химического взаимодействия между молекулами должно быть их столкновение. Столкновение молекул в некотором реакционном пространстве при заданной температуре происходят тем чаще, чем больше этих молекул. Поэтому скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. По мере уменьшения концентрации исходных веществ во времени (рис.1, кривая 1) скорость реакции падает.

Количественно зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается *законом действующих масс*, который в современной формулировке выглядит так:

*при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для реакции  $aA + bB \rightarrow mM + nN$

математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$V = kC_A^a \cdot C_B^b \quad (1)$$

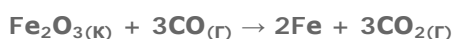
где  $V$  — скорость реакции;  $C_A, C_B$  — концентрации реагентов  $A$  и  $B$ ;  $a, b$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $k$  — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции. Размерность константы скорости определяется величинами стехиометрических коэффициентов  $a$  и  $b$  и остается такой, чтобы скорость  $V$  имела размерность *моль/л·сек*. Если нет точных данных, размерность  $k$  принимают  $\text{сек}^{-1}$ . При  $C_A = C_B = 1$  *моль/л*  $k$  численно равна  $V$ . Выражение (1) называют также *кинетическим уравнением реакции*.

Константа скорости химической реакции  $k$  определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

Закон действующих масс справедлив только для наиболее простых по своему механизму взаимодействий, протекающих в газах или в разбавленных растворах. Сложные реакции могут быть совокупностью параллельно или последовательно протекающих процессов. Закон действующих масс справедлив для каждой отдельной стадии реакции, но не для всего взаимодействия в целом. Та стадия процесса, скорость которой минимальна, лимитирует скорость реакции в целом. Поэтому математическое выражение закона действующих масс, записанное для самой медленной (лимитирующей) стадии процесса, приложимо одновременно и ко всей реакции в целом.

Если в реакции участвуют два или более веществ, то скорость реакции может зависеть от концентрации только одного из них, участвующего в самой медленной стадии процесса и не зависеть от концентрации других.

**Скорость гетерогенных химических реакций.** Многие химические процессы, имеющие большое значение в технике, относятся к числу гетерогенных реакций. Один или несколько компонентов процесса находятся в конденсированной, обычно твердой фазе. Концентрации твердых веществ не записываются в кинетическое уравнение (закон действующих масс). Условно эти концентрации принимают постоянными и равными 1. Это *первая* особенность гетерогенных реакций. Они идут на поверхности раздела фаз, которая и является их реакционным пространством. Поэтому *второй* особенностью кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции. Так для реакции:



кинетическое уравнение может быть записано в виде:  $V = k \cdot C_{\text{CO}}^3 \cdot S$ , где  $C_{\text{CO}}$  — молярная концентрация монооксида углерода  $\text{CO}(\text{г})$ , единственного газообразного компонента в реагирующих исходных веществах,  $S$  — площадь поверхности, на которой идет реакция. Твердое вещество  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$  в кинетическое уравнение не записывается. Скорости гетерогенных химических реакций имеют размерность *моль/л·сек·м<sup>2</sup>*

Однако в большинстве случаев площадь реакционной поверхности практически невозможно измерить и она непосредственно не фигурирует в кинетическом уравнении (законе действующих масс). Она "запрятывается" в константу скорости  $k$  и это учитывается в размерности константы скорости.

В процессе реакции уменьшается концентрация реагента в зоне реакции  $C_s$  по сравнению с его концентрацией в объеме  $C_v$  из-за расхода реагента. Поэтому *скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагентов в зону химической реакции*, что является *третьей* особенностью этих реакций.

Наибольшее изменение концентрации реагента происходит в тонком слое около реакционной поверхности, называемом *диффузионным слоем*. Перенос вещества здесь происходит в основном за счет диффузии.

Если скорость диффузии много больше скорости реакции ( $V_d \gg V$ ), то реагенты без проблем подаются в реакционное пространство, к поверхности, все законы влияния концентрации на скорость, описанные выше, соблюдаются. Для таких случаев есть выражение «*кинетический контроль реакции*». Если скорости химической реакции и диффузии сопоставимы, имеет место *смешанный контроль*. И, наконец, когда скорость диффузии много меньше скорости реакции ( $V_d \ll V$ ) то говорят о диффузионном контроле реакции.

В этом случае может наблюдаться нулевой порядок реакции по всем реагентам. Это значит, что в координатах  $V - C$  скорость не зависит от концентраций реагентов, а зависит от скорости диффузии, величины поверхности и температуры, которые не входят в кинетическое уравнение. Такое явление может иметь место при реакции на твердой поверхности в жидких средах с высокой вязкостью. Однако большинство гетерогенных реакций имеет порядок, отличающийся от нулевого, нередко дробный. На рис. 2 приведены графические формы возможных зависимостей скорости реакции от концентраций реагентов.

**Зависимость скорости реакций от давления в системе.** В тех случаях, когда среди реагирующих веществ имеются газы, скорость реакций зависит от давления в системе. При повышении давления пропорционально возрастает число молекул газа в единице объема, что эквивалентно повышению концентрации данного газа.

**Зависимость константы скорости реакции от температуры.** Большинство реакций ускоряется при нагревании. Температура действует непосредственно на константу скорости  $k$ . Пусть  $V_1$  — скорость реакции при температуре  $T_1$ , а  $V_2$  — скорость этой же реакции при температуре  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ). В таком случае имеет место эмпирическое правило Вант-Гоффа.

Правило Вант-Гоффа гласит, что *при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.*

Математически правило Вант-Гоффа выглядит так:

$$V_2 = V_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где  $V_2$  - скорость протекания реакции при температуре  $t_2$ , а  $V_1$  - скорость протекания реакции при температуре  $t_1$ ;

$\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции. Этот коэффициент есть отношение констант скоростей при температуре  $t+10$  и  $t$ .

где  $\gamma$  – температурный коэффициент, показывающий во сколько раз повысится скорость реакции при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$ . Для большинства реакций при температурах, близких к комнатной,  $\gamma$  составляет величину 2-4.

Уравнение Вант-Гоффа широко используется, однако следует помнить, что оно эмпирическое приближительное, его можно применять только для ориентировочных расчетов.

Одним из методов ускорения химической реакции является *катализ*, который осуществляется при помощи веществ (катализаторов), увеличивающих скорость реакции, но не расходующихся в результате ее протекания. Как и при повышении температуры, при введении катализатора повышается *константа скорости реакции*. Механизм действия катализатора сводится к уменьшению величины энергии активации реакции, т.е. к уменьшению разности между средней энергией активных молекул (активного комплекса) и средней энергией молекул исходных веществ. Скорость химической реакции при этом резко повышается