

## Лекція 2.2

### Швидкість хімічної реакції

#### План

1. Вплив концентрацій реагентів на швидкість хімічної реакції
2. Залежність швидкості хімічної реакції від температури
3. Вплив каталізатору
4. Вправи

#### 1. Вплив концентрації реагентів на швидкість хімічної реакції

Під швидкістю хімічної реакції розуміється зміна концентрації реагенту (продукту) в одиницю часу:

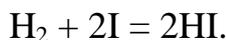
$$v = (c_{\text{кін}} - c_{\text{поч}}) / (t_{\text{кін}} - t_{\text{поч}}).$$

Швидкість хімічної реакції знаходять, визначаючи концентрації реагентів через певні проміжки часу. Про концентрації реагенту судять по якійсь її зовнішній ознаці. Це може бути його забарвлення, поглинання їм випромінювання в ультрафіолетовій або інфрачервоної області, електропровідність розчину і т.д.

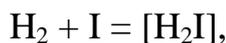
Швидкість хімічної реакції залежить від цілого ряду факторів, насамперед від природи реагентів. Існують реагенти, здатні реагувати за частки секунди, наприклад NaOH і HCl. Деякі ж реакції протікають роками, наприклад процес іржавіння заліза або перетворення плюмбум сульфату (свинцеві білила) в картинах старих майстрів в плюмбум сульфід, що призводить до помітного потемніння таких картин.

Для того щоб пройшла хімічна реакція, реагуючі частки повинні зіткнутися. За кількістю частинок, що беруть участь в елементарному акті, реакції ділять на мономолекулярні (в елементарному акті бере участь одна частинка, наприклад в реакціях розкладання), бімолекулярні (2 частки) і тримолекулярні (3 частки). Із збільшенням кількості частинок ймовірність їх зіткнення в одній точці простору стрімко зменшується. Тому тримолекулярні реакції рідкісні, а чотирьохмолекулярні реакції невідомі.

Прикладом двохстадійної тримолекулярної реакції може служити взаємодія водню і йоду в газоподібній фазі. Після утворення активованого комплексу ( $\text{H}_2 \cdot \text{I}_2$ ) відбувається його розпад на  $\text{H}_2$  і  $2\text{I}$ , за яким слідує тримолекулярна реакція атомарного йоду з воднем:



Однак припускають, що ця тримолекулярна реакція може бути представлена двома бімолекулярними стадіями:

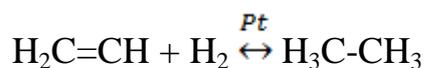


Швидкість хімічної реакції залежить від концентрацій реагентів: чим більше концентрація, тим, як правило, вище швидкість реакції. Математичне вираження для швидкості реакції визначається конкретними реагентами та умовами, за яких вона протікає. Для реагентів А і В воно має вигляд:

$$v = k_v[\text{A}]^x[\text{B}]^y,$$

де  $k_v$  - константа швидкості реакції (якийсь коефіцієнт пропорційності), постійна при даній температурі для будь-якої реакції і залежна від температури,  $[\text{A}]$  і  $[\text{B}]$  - молярні концентрації реагентів А і В,  $x$  - порядок реакції по реагенту А,  $y$  - порядок реакції по реагенту В,  $(x + y)$  - сумарний ступінь впливу концентрацій реагентів на швидкість реакції (сумарний порядок реакції).

Відомі хімічні реакції нульового порядку, коли  $x + y = 0$ . У разі нульового порядку швидкість реакції не залежить від концентрації реагентів. Як приклад можна навести реакцію гідрування етилену на платині:



Швидкість цієї реакції визначається поверхнею каталізатора і не залежить від концентрацій реагентів:

$$v = k_v[\text{C}_2\text{H}_4]^0[\text{H}_2]^0.$$

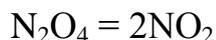
Зустрічаються хімічні реакції першого порядку ( $x + y = 1$ ). До реакцій першого порядку відносяться, як правило, процеси розкладання. Відомо невелике число таких реакцій. Наприклад, розкладання азометану в газовій фазі є реакцією першого порядку:



Швидкість цієї реакції залежить тільки від концентрації азометану:

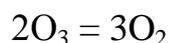
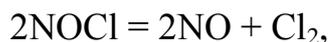
$$v = k_v[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2].$$

Процеси розпаду:



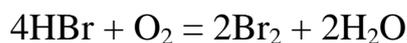
теж відносяться до реакцій першого порядку.

Не всі реакції розкладання мають перший порядок. Так, реакціям розкладання:



відповідає другий порядок.

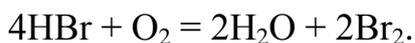
Окислення бромводня киснем:



теж належить до реакцій другого порядку, незважаючи на те, що відповідно до рівняння з однією молекулою кисню реагують чотири молекули бромводня. Ця невідповідність запису рівняння реакції і вирази для її швидкості:

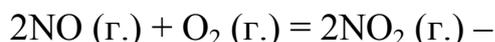
$$v = k_v[\text{O}_2][\text{HBr}]$$

пов'язано з тим, що дана реакція протікає в три стадії:



Перша стадія в представленому механізмі повільна. Друга і третя стадії - швидкі, який не лімітується процес. Ось чому взаємодія бромводню з киснем відноситься до реакцій другого порядку - за рівнянням 1) такий порядок має лімітуючий процес.

Реакція

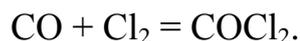


реакція другого порядку по NO і першого порядку по O<sub>2</sub>, в цілому ж - це реакція третього порядку. Вираз для швидкості реакції отримання NO<sub>2</sub>:

$$v = k_v[\text{NO}]_2[\text{O}_2]$$

відповідає стехіометрії реакції, що є ознакою її одностадійності, одночасного зіткнення трьох молекул, що приводить до появи діоксиду азоту.

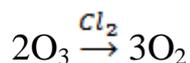
Зустрічаються також реакції дробового порядку. До числа таких реакцій відноситься утворення фосгену в газовій фазі:



Вираз для швидкості цієї реакції має наступний вигляд:

$$v = k_v[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}.$$

Розкладання озону у присутності хлору:



також є реакцією дробового порядку, що протікає зі швидкістю:

$$v = k_v[\text{O}_3]^{3/2}.$$

Лише в рідкісних випадках рівняння реакції відображає істинний механізм процесу, який зазвичай складний і багатадійний.

У ході реакції з плином часу зменшуються концентрації реагентів. Оскільки швидкість хімічної реакції залежить від концентрації реагентів, то з плином часу вона також зменшується. Це означає, що в початковий момент часу швидкість реакції завжди вище, ніж у будь-якої з наступних.

Можна визначити справжню швидкість хімічної реакції як  $\lim(\Delta c/\Delta t)$  при  $\Delta t \rightarrow 0$ . Разом з тим для деякого проміжку часу легко знайти середню швидкість реакції.

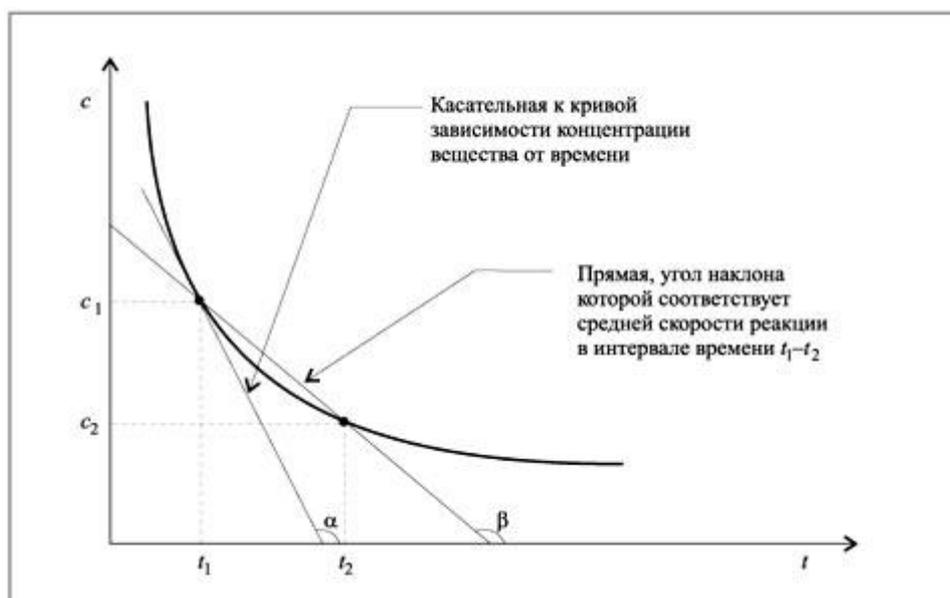


Рис. 1.1. Визначення дійсної та середньої швидкостей хімічної реакції за допомогою графіка залежності концентрації речовини від часу

Істинна швидкість реакції з точки зору математики виражається через тангенс кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації реагентів від часу (рис. 1.1):

$$v_{\text{ист}} = \operatorname{tg} \alpha$$

Середня швидкість хімічної реакції визначається наступним чином (див. рис. 1.1):

$$v_{\text{ср}} = \operatorname{tg} \beta.$$

## 2. Залежність швидкості хімічної реакції від температури

Кожна молекула стикається з іншими. Число зіткнень в секунду настільки величезне, що, якби зіткнення були ефективні, всі реакції закінчувалися б миттєво, тобто протікали б у вигляді вибуху. Але цього не відбувається. Сильне зниження температури реагуючої системи молекул призводить до зменшення їх кінетичної енергії, і їх зіткнення стають неефективними, а швидкість реакції близька до нуля.

Це пов'язано з тим, що в ході реакції молекули повинні згрупуватися в активований комплекс. Утворити його можуть тільки активні молекули, що володіють достатньою для цього кінетичною енергією. Різниця енергій

активованого комплексу і вихідних молекул називають енергією активації  $E_a$  (рис. 2.1).

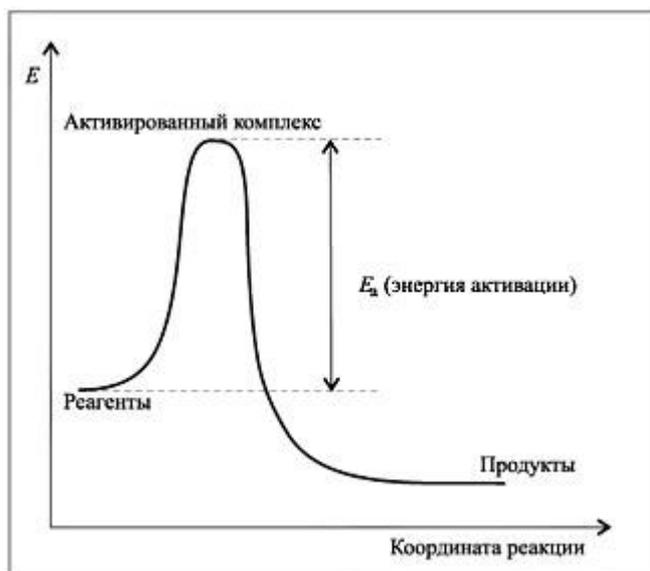


Рис. 2.1. Залежність енергії реагуючих молекул від координати хімічної реакції

При зближенні молекул їх кінетична енергія переходить в потенційну. Максимум потенційної енергії відповідає енергії активованого комплексу. Енергетичний бар'єр виникає внаслідок взаємного відштовхування хімічно ще не пов'язаних атомів. Не отримавши потрібної енергії, не можна подолати енергетичний бар'єр.

При малому числі активних молекул (що володіють енергією активації) число ефективних зіткнень незначне і реакція протікає повільно. Якщо уявити собі в якості проміжної стадії не утворення активованого комплексу, а повну дисоціацію молекул на атоми, то енергія активації виявиться менше енергії розриву хімічних зв'язків у молекулах вихідних речовин (рис. 2.2).

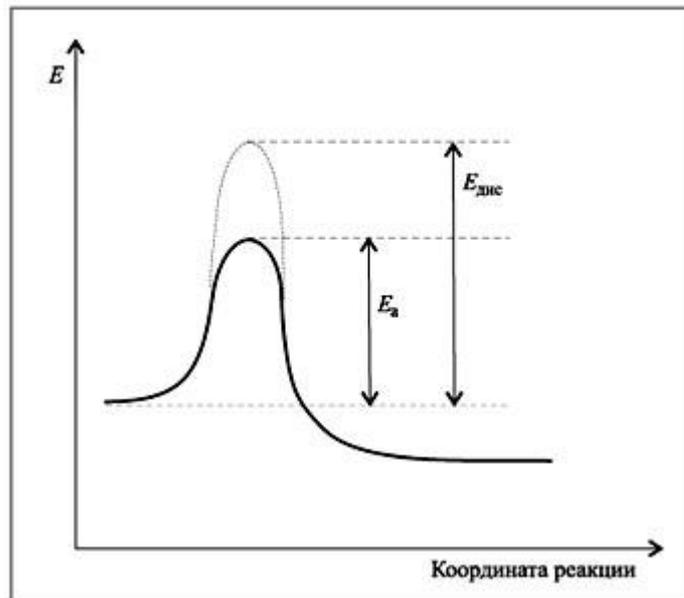


Рис. 2.2. Якісне зіставлення енергій активації і дисоціації хімічних зв'язків реагуючих молекул

Отже, процес утворення активованого комплексу вигідніший енергетично, ніж розпад вступаючих в реакцію молекул на атоми. Реакція здійснюється саме через активований комплекс.

Зіткнення можуть виявитися неефективними внаслідок несприятливої взаємної орієнтації молекул. Цей стеричний (просторовий) фактор перешкоджає взаємодії молекул навіть при температурах, що забезпечують, здавалося б, достатній запас активаційної енергії.

Підвищення температури є одним із способів активації молекул. Згідно з правилом Вант-Гоффа підвищення температури на 10 градусів для більшості хімічних реакцій призводить до збільшення їх швидкості в 2-4 рази. Математичне вираження правила Вант-Гоффа має вигляд:

$$V_2 = V_1 * \gamma^{(T_2 - T_1) / (\text{темп. інт.})}$$

де  $V_1$  - швидкість при температурі  $T_1$ ,  $V_2$  - швидкість при температурі  $T_2$ ,  $\gamma$  - температурний коефіцієнт, що лежить зазвичай в області від 2 до 4. При цьому температурний інтервал, до якого належить, в класичному варіанті правила Вант-Гоффа дорівнює 10.

На жаль, у правилі Вант-Гоффа не відображена залежність самого температурного коефіцієнта від температури. До того ж є реакції, для яких значення виходить за межі позначеної області. У зв'язку з цим правило Вант-

Гоффа має обмежене застосування і призначене для приблизної оцінки впливу температури на швидкість реакції.

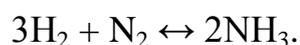
Рівняння Арреніуса більш точно відображає температурну залежність швидкості хімічної реакції. Згідно Арреніуса, константа швидкості реакції залежить від температури таким чином:

$$k_v = A e^{-E_a/RT},$$

де  $A$  - деякий коефіцієнт пропорційності (предекспоненціальний множник),

$e$  - основа натуральних логарифмів ( $e = +2,7182818284590$ ),  $R$  - універсальна газова стала,  $T$  - абсолютна температура,  $E_a$  - енергія активації. Константа швидкості хімічної реакції залежить від температури так, що для однієї і тієї ж реакції вона змінюється в більше число разів при підвищенні температури від  $0\text{ }^\circ\text{C}$  до  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , ніж від  $10\text{ }^\circ\text{C}$  до  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

При вивченні хімічних процесів була виявлена велика група реакцій, в яких реагенти не вдається повністю перетворити на продукти. Теоретична хімія пояснює цей факт існуванням оборотних реакцій, коли за даних умов можливе одночасне протікання як прямого, так і зворотного процесів. До числа оборотних відносяться багато реакцій, що вивчаються в шкільному курсі хімії, наприклад реакція синтезу аміаку:



У якийсь момент часу концентрація аміаку перестає збільшуватися. Тоді кажуть, що настав стан динамічної рівноваги, тобто мова йде про точку рівноваги. У стані динамічної рівноваги швидкості прямої і зворотної реакції рівні. Якщо для швидкості прямої реакції справедливий вираз

$$v_1 = k_1[\text{H}_2]^3[\text{N}_2],$$

а для зворотної -

$$v_2 = k_2[\text{NH}_3]^2,$$

то в стані рівноваги  $v_1 = v_2$ , або

$$k_1[\text{H}_2]^3[\text{N}_2] = k_2[\text{NH}_3]^2.$$

Константа рівноваги реакції дорівнює відношенню константи швидкості прямої реакції до константи швидкості зворотної реакції:

$$K = k_1/k_2 = [\text{NH}_3]^2/[\text{H}_2]^3[\text{N}_2].$$

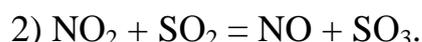
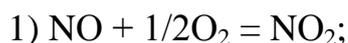
Необхідно пам'ятати, що наведені тут вираження годяться тільки для навчальних цілей. Реальні ж вирази для швидкостей процесів дещо складніші.

### 3. Вплив каталізатору

Каталізатори - це речовини, здатні збільшувати швидкість хімічної реакції, залишаючись при цьому незмінними.

Теорія каталізу пояснює механізм дії каталізаторів їх участю в проміжних стадіях реакції.

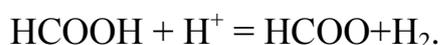
Реакція окислення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  протікає за участю каталізатора  $\text{NO}$ . На першій її стадії кисень окисляє каталізатор до діоксиду азоту. На другій стадії реакції  $\text{NO}_2$  реагує з діоксидом сірки, відновлюючись до вихідної форми. молекула  $\text{NO}$ , що відновилася, знову окислюється киснем з наступним відновленням:



Реакція  $\text{SO}_2$  з киснем протікає дуже повільно. Слід зауважити, що каталізатори не здатні вплинути на стан рівноваги, тобто збільшити вихід продукту в оборотних реакціях.

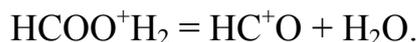
У хімії досить часто стикаються з кислотно-основним каталізом, коли реакції, які у водних розчинах, прискорюються за рахунок зміни рН середовища. Так, при сильному нагріванні молекула мурашиної кислоти  $\text{HCOOH}$  може розкластися до води і чадного газу, причому швидкість цього процесу можна суттєво збільшити, додавши в реакційну суміш кілька крапель концентрованої сірчаної кислоти. Невірно пояснення ефекту водовіднімаючими властивостями концентрованої сірчаної кислоти, тому що в отриманому після її додавання розчині її молекули будуть оточені достатньою кількістю молекул води, розчин виявиться розведеним, водовіднімаючі властивості сірчана кислота проявляти не буде.

Насправді дію сірчаної кислоти пояснюється протонуванням гідроксильної групи:

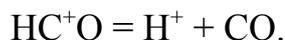


Це перша швидка стадія реакції.

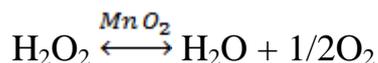
Друга повільна стадія полягає в відщепленні молекули води:



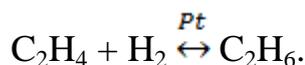
Третя швидка стадія - це відщеплення протона:



Прикладом гетерогенного каталізу є прискорення розкладання пероксиду водню діоксидом марганцю:



або прискорення платиною реакцій гідрування, наприклад:



Важливу роль у житті всього живого грають біологічні каталізатори - **ферменти** (зазвичай білкові молекули), які прискорюють багато реакцій, які протікають у клітині, в десятки тисяч разів. При обробці ран пероксидом водню відбувається супроводжуване інтенсивним шипінням розкладання препарату в результаті дії ферменту крові - каталази. Роль даного ферменту в організмі полягає в підтримці оптимальної концентрації пероксидів в тканинах людини і тварин.

Поряд з каталізаторами, що збільшують швидкості реакцій, існують і **інгібітори**, які хімічні реакції уповільнюють. Механізм дії інгібіторів аналогічний механізму дії каталізаторів - участь у проміжних стадіях процесу. Наслідком цього є зниження числа активних молекул реагенту, що забезпечують протікання реакції.

Наприклад, атоми багатьох важких металів, таких, як ртуть, в організмі людини реагують з молекулами білків, пригнічуючи тим самим багато життєво важливих хімічних процесів.

Інгібітори не слід плутати з каталітичними отрутами. Про каталітичні отрути зазвичай говорять, маючи на увазі гетерогенний каталіз, при якому сторонні речовини обволікають поверхню каталізатора, перешкоджаючи його повноцінної роботи.

Каталізатори, направляючи реакцію по маршруту з меншим енергетичним бар'єром, здатні істотно збільшити її швидкість. Про це, зокрема, свідчать дані в табл. 3.1 для реакції розкладання пероксиду водню.

Залежність відносної швидкості хімічної реакції від енергії активації на прикладі реакції розкладання пероксиду водню

Каталізатор	$E_a$ (кДж/моль)	Відносна швидкість реакції
–	70	1
Платина	45	120 000
Каталаза	7	$10^{10}$

#### 4. Вправи

1. За допомогою якої ознаки можна встановити залежність концентрації аміаку від часу в реакції його синтезу? За якою ознакою можна судити про швидкість реакції розчину перманганату калію з щавлевою кислотою, цинку з соляною кислотою?
2. Порівняйте швидкості реакцій магнію і заліза з соляною кислотою. У якому випадку швидкість реакції буде більше і чому?
3. Наведіть приклади мономолекулярного і біномолекулярного елементарних актів.
4. Як швидкість реакції залежить від концентрацій реагентів і чому? Наведіть приклади реакцій нульового, першого, другого і третього порядків. Чи можливі реакції дробового порядку? Якщо можливі, то наведіть приклади таких реакцій.
5. Поясніть термін «лімітуюча стадія».
6. У чому полягає відмінність істинної швидкості хімічної реакції від її середньої швидкості? Як ці швидкості знаходяться?
7. Що таке активований комплекс і енергія активації? Поясніть на прикладах.
8. Які два підходи до визначення температурної залежності швидкості реакції вам відомі і в чому полягає їх відмінність? Які залежності швидкості реакції від температури за правилом Вант-Гоффа і рівнянням Арреніуса? Яке математичне вираження більш точне?
9. Які реакції називають оборотними? Наведіть приклади таких реакцій.

10. Наведіть приклади гомогенного і гетерогенного каталізу. Поясніть терміни «каталізатор», «інгібітор», «фермент», «каталітична отрута». Як сучасна теорія пояснює механізм дії каталізаторів?