

Г. П. Дудчик, доцент; С. Е. Орехова, доцент

## О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

Controlling chemical reactions by changing concentrations, pressure and temperature is the basis of the majority of up-to-date chemical technologies. So students studying the foundations of kinetics and thermodynamics should get a clear idea of the possibilities of the directed action on the reaction rate and the product output. The solution of this educational objective is determined by two factors: the choice of the optimum relationship between the comprehensibility and accuracy of the material studied and a clear definition between kinetic and thermodynamic methods of analysis.

The related analysis of the academic literature on chemistry has been carried out. It is shown that the presentation of the material studied is often simplified and unsystematic. That causes misunderstanding the nature of the reaction rate dependence on concentration and the basic difference between the influence of the temperature changes on the reaction rate and chemical equilibrium.

**Введение.** Основная цель статьи – рассмотрение некоторых проблем, связанных с изложением студентам первых курсов учебного материала разделов химической кинетики и химической термодинамики в рамках дисциплин «Теоретические основы химии» и «Общая химия». Анализ учебной вузовской литературы показывает, что принципиальные различия в кинетическом и термодинамическом подходах к изучению химических систем очень часто не принимаются во внимание. Иногда искажается физический смысл основных понятий и представлений кинетики, неоправданно упрощается содержание основного закона кинетики, постулирующего зависимость скорости реакции от концентрации, что приводит к неверному пониманию учащимися характера влияния концентрации реагирующих веществ на скорость их взаимодействия. Показательным является повторяющееся на протяжении многих лет объединение вопросов по кинетике и термодинамике (речь идет о понятии химического равновесия и принципе Ле Шателье) в один абзац в программе по химии для поступающих в вузы Республики Беларусь. Авторы статьи неоднократно обращали на это внимание работников Минвуза в своих отчетах об итогах работы предметной комиссии БГТУ по химии и в публикациях [1, 2].

**Основная часть.** Ученые и инженеры, работающие в области неорганической, аналитической и органической химии, для решения общих и конкретных проблем в качестве основного инструмента широко используют сведения о физико-химических закономерностях протекания самых разнообразных химических и физических процессов и их совокупностей. При этом основное внимание уделяется исследованию скоростей протекания химических процессов в различных условиях, их конечного результата, а также состоянию химического равновесия. Закономерности протекания химических процессов базируются на фундаментальных законах естествознания и на данных о строении веществ и их свойствах.

По мере развития химии, связанного с появлением физических методов, позволяющих изучать строение вещества и природу химической связи, помимо термодинамического анализа процессов, получившего свое развитие в XIX веке, для количественного описания химических реакций все большее значение стала приобретать химическая кинетика.

Химическая термодинамика является одним из основных разделов физической химии и изучает равновесие и энергетику различных физико-химических процессов. Во второй половине прошлого столетия химическая термодинамика, а точнее, ее элементы, постепенно стали вводиться в качестве раздела в неорганическую (общую) химию. Заслуга во введении раздела термодинамики в неорганическую химию принадлежит известному педагогу и ученому М. Х. Карапетьянцу. Позднее эти идеи развивали Н. С. Ахметов, Я. А. Угай, Г. И. Новиков. Следует отметить, что на разработку правильно и достаточно адаптированного материала этого раздела для студентов первого курса потребовалось много времени.

Несмотря на то, что восприятие основных законов (принципов) термодинамики требует достаточно глубокой подготовки учащихся по физике и химии, результативность использования первоначальных представлений термодинамики при изучении неорганической химии в настоящее время совершенно очевидна. Введение представлений о термодинамическом анализе в неорганическую химию приводит к тому, что описательная часть неорганической химии воспринимается учащимися легче, становятся более понятными закономерности поведения отдельных веществ и их соединений в различных плечах.

Использование термодинамических характеристик позволяет в большинстве случаев проводить сравнительный анализ, основанный на количественных характеристиках, а это, как известно, способствует лучшему усвоению учебного материала.

В настоящее время элементы термодинамики являются составной частью программы по химии для студентов первого курса вузов.

Простота осуществления термодинамического анализа с целью установления принципиальной возможности протекания реакции заключается в том, что термодинамические характеристики ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$ ) процессов являются функциями состояния. Запись процесса, его уравнение фиксирует только исходное и конечное состояния веществ и не требует знания механизма сложных и многообразных превращений исходных веществ в продукты, что и является большим достоинством термодинамического метода анализа. Поэтому для проведения термодинамического анализа требуются только надежные термодинамические характеристики веществ, участвующих в реакциях.

Общие представления о скорости реакции (ее движении) человечество приобрело задолго до того, как были сформулированы основные принципы термодинамики. Но подход к изучению переходных состояний исследуемых систем, состоящих из элементарных актов взаимодействия, и к количественной стороне кинетики стал возможен только при достаточном развитии инструментальных методов физико-химического анализа.

К сожалению, раздел химической кинетики не нашел должного отражения в учебных пособиях, адресованных студентам первого курса как химических, так и нехимических специальностей.

Иллюстрация различия в скоростях реакций достаточно проста и понятие скорости реакции как ее движения легко усваивается. А определение механизма реакции всегда осложнено тем, что нет универсального инструмента его расшифровки.

Механизм реакции не определяется стехиометрическим соотношением реагентов, и поэтому анализ кинетических характеристик процессов требует наличия сведений о количестве и характере каждой промежуточной стадии процесса или экспериментального определения порядка реакции.

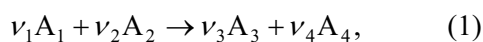
Термодинамически возможные процессы не всегда осуществляются в действительности. Можно привести множество таких примеров. Это обусловлено тем, что отдельные медленно происходящие стадии процесса могут тормозить его в целом. Выявление сущности и характера каждой отдельной стадии в совокупности процессов в целом позволяет влиять на скорость с использованием всех известных способов.

Таким образом, термодинамический анализ является достаточно общим, а кинетический требует индивидуального подхода к изучению почти каждой реакции.

Управление химическими реакциями путем изменения их параметров (состав, давление, температура) лежит в основе современных химических технологий. Поэтому элементы химической кинетики и термодинамики уже на первом этапе их изучения должны формировать у учащихся правильное представление о возможностях направленного воздействия на скорость реакции и выход продукта. Эту важную образовательную задачу можно решить при правильном подходе к объему, строгости изложения учебного материала и его доступности. Ее решение невозможно, если отсутствует строгое разграничение между двумя научными методами анализа – термодинамического и кинетического.

Как известно, изучение химической кинетики начинается с введения основного кинетического параметра – скорости химической реакции.

Для реакции, уравнение которой имеет вид



выражение для скорости должно быть в общем случае записано

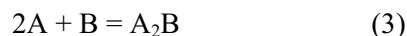
$$V = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2}, \quad (2)$$

где  $V$  – скорость реакции;  $C_{A_i}$  – концентрации реагирующих веществ;  $k$  – константа скорости химической реакции;  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты;  $n_i$  – порядок реакции по реагенту.

Это выражение называют основным постулатом химической кинетики или уравнением основного кинетического закона [4]. Принципиальным моментом является то, что значения  $n_i$  по своему содержанию не совпадают со стехиометрическими коэффициентами  $\nu_i$  в уравнении (1), а если такое совпадение наблюдается, то оно носит случайный характер.

Только для элементарных, или простейших стадий, совокупность которых определяет механизм протекания исследуемой реакции, порядок реакции по реагенту совпадает со стехиометрическим коэффициентом при данном веществе, поскольку соответствует числу молекул данного вещества, участвующих в каждом элементарном акте.

К сожалению, в учебной литературе нередко содержится искаженная информация при изложении материала раздела «Кинетика химических реакций». В ряде учебных пособий (и для средней, и для высшей школы), например в [5], скорость реакции записывается как соотношение, определяемое законом действия масс. То есть, для реакции

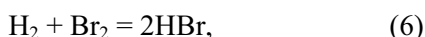


предлагается следующий вид кинетического уравнения:

$$V = k C_A^2 C_B. \quad (4)$$

При этом указывается, что концентрация вещества А возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при этом веществе.

В цитируемом учебном пособии в конце раздела имеется пояснение, что «вид кинетического уравнения, связывающего скорость реакции с концентрацией, нельзя предсказать, исходя из стехиометрического уравнения, например для однотипных процессов



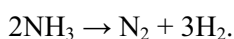
кинетические уравнения не одинаковы».

Далее следует пояснение, что кинетические уравнения никогда не соответствуют совокупному уравнению реакции и что для правильного описания скорости процессов необходимо знание их механизмов. Такое утверждение справедливо, если к нему добавить, что порядок реакции по одному из реагентов, знание которого необходимо для правильной записи кинетического уравнения реакции, можно определить экспериментально без знания механизма реакции.

Во множестве других учебных пособий такое разъяснение отсутствует. Как уже указывалось, это приводит к недоразумениям. У учащихся складывается ошибочное представление о том, что для описания кинетических характеристик изучаемых процессов достаточно знать суммарное уравнение реакции того или иного процесса.

В учебнике «Общая и неорганическая химия» Н. С. Ахметова [6] рассмотрение кинетического уравнения проводится на примере взаимодействия (5), относящегося к числу немногочисленных реакций, для которых вид кинетического уравнения определяется их стехиометрией. При этом автор не касается механизма реакции. Хотя об этой же реакции в учебнике «Неорганическая химия» для химических специальностей высших учебных заведений В. И. Спицина и Л. И. Мартыненко [7] написано, что она «протекает по довольно сложному неоднотадийному радикальному механизму, так что соответствие стехиометрии суммарного процесса и порядка реакции, определяемого простым способом, только случайность» и «что эта реакция, казалось бы исчерпывающе изученная и в полной мере подчиняющаяся законам кинетики одностадийных реакций, в действительности протекает по радикальному механизму и включает промежуточные стадии».

Хорошей иллюстрацией изложенного выше является каталитическая реакция разложения аммиака



Если следовать критикуемому методическому подходу, выражение для скорости реакции должно иметь вид

$$V = k C_{\text{NH}_3}^2.$$

На самом деле эта реакция имеет первый порядок при небольших концентрациях, дробный порядок при средних и нулевой порядок при больших концентрациях аммиака. Соответственно, скорости этой реакции зависят от концентрации исходного реагента следующим образом:

$$V = k C_{\text{NH}_3}; \quad V = k C_{\text{NH}_3}^{\frac{1}{2}}; \quad V = k.$$

**Заключение.** На наш взгляд, рассмотрение основ кинетики уже в средней школе следует начинать с правильного методического подхода к рассмотрению материала этого раздела химии. Зачем учить школьников неверно, а потом переучивать их заново в высшей школе? Нельзя согласиться с целесообразностью включения в школьные учебники и в пособия для абитуриентов энергетической схемы хода реакции с обозначением переходного состояния. Эта схема является графической иллюстрацией изменения энергии в ходе реакции. Если при этом не объясняется, что происходит с веществом в переходном состоянии, то ее рассмотрение не расширяет представлений учащихся о кинетике рассматриваемых процессов. Это просто еще одна схема, которую нужно запомнить.

При этом практика показывает, что представление о факторах, влияющих на скорость химических реакций, развито у большинства выпускников средних школ недостаточно. А это как раз узловой вопрос в этом разделе, и рассмотрению этого вопроса нужно уделять больше времени. Понятие об этом привить просто, если прибегнуть к демонстрационному эксперименту или обратить внимание учащихся на очевидные примеры, известные всем.

Большая доля недоразумений и путаница при изучении материала указанных выше важных разделов химии возникает в тех случаях, когда раздел кинетики начинается с рассмотрения равновесий и на примерах этих же равновесий рассматривается применение закона действующих масс и правила записи константы равновесия. Применение этого закона к записи и константы равновесия, и скорости реакции создает впечатление у учащихся, что изменение температуры, одного из самых важных параметров реакции, оказывает одинаковое влияние как на состояние химического равновесия, так и на скорость реакции.

Для достижения положительного результата при изучении основных закономерностей протекания реакций материал каждого из рассмотренных разделов – химической термодинамики (химического равновесия) и химической кинетики

следует строго разграничивать. Комплексное рассмотрение возможности управления химическим процессом можно использовать только в том случае, если учащиеся уже хорошо усвоили учебный материал каждого раздела в отдельности. Особенно важен такой подход при подготовке будущих инженеров-химиков-технологов, управление процессом для которых составляет основу их профессиональной деятельности.

### Литература

1. Дудчик, Г. П. О значении и содержании программы по химии для поступающих в вузы Республики Беларусь и ее связь с программами для высшей и средней школы / Г. П. Дудчик, С. Е. Орехова // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск., 2004. – Вып. 1. – С. 223–228.

2. Дудчик, Г. П. Некоторые проблемы использования тестирования по химии на вступительных испытаниях в вузах / Г. П. Дудчик, С. Е. Орехова // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск, 2006. – Вып. 3. – С. 253–257.

3. Герасимов, Я. И. Курс физической химии: в 2 т. – М.: Химия, 1966. – Т 2. – 665 с.

4. Введение в общую химию: учеб. пособие для вузов / М. Х. Карапетьянц [и др.]; под общ. ред. Г. П. Лучинского. – М.: Высшая школа, 1980. – 255 с.

5. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.

6. Спицын, В. И. Неорганическая химия: в 2 ч. / В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко. – М.: МГУ, 1991. – Ч. 1. – 676 с.