

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова  
Кафедра общей и биоорганической химии

# Формальная кинетика

*Методические указания*

*Рекомендовано*  
*Научно-методическим советом университета для студентов,*  
*обучающихся по специальностям*  
*Прикладная информатика в химии и Химия*

Ярославль 2009

УДК 54(075)  
ББК Г 5я73  
Ф 79

*Рекомендовано  
Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного издания. План 2009 года*

Рецензент  
кафедра общей и биоорганической химии  
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова

**Формальная кинетика:** метод. указания / сост.:  
Ф 79 Е. М. Плисс, А. М. Гробов, А. В. Сирик, И. В. Тихонов,  
А. И. Русаков; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. –  
Ярославль : ЯрГУ, 2009. – 55 с.

Данные методические указания являются дополнительной литературой, рекомендованной для самостоятельной работы при подготовке к семинарским и лабораторным занятиям по физической химии (раздел «Кинетика химических реакций»). Они включают основные понятия химической кинетики, а также формально-кинетический аппарат для расчета кинетики простых и сложных реакций.

Предназначены для студентов факультета биологии и экологии, обучающихся по специальностям 080801.65 Прикладная информатика в химии и 02100.62 Химия (дисциплина «Физическая химия», блок СД), очной формы обучения.

УДК 54(075)  
ББК Г 5я73

© Ярославский государственный  
университет им. П. Г. Демидова,  
2009

# 1. Основные понятия химической кинетики

Для химической кинетики характерны количественный подход к химическому процессу; использование математических методов; разнообразие кинетических приемов и методик; тесный контакт с такими дисциплинами, как химическая термодинамика, строение вещества, молекулярная физика, физика массо- и теплопереноса, синтетическая и аналитическая химия.

## 1.1. Предмет химической кинетики

Предмет исследования химической кинетики – химические реакции. Химическая кинетика рассматривает превращение одних веществ в другие как процесс, протекающий во времени по определенному механизму. Можно сформулировать следующие основные задачи этой научной дисциплины.

1. Химическая кинетика изучает закономерности протекания химической реакции во времени; устанавливает эмпирическую связь между скоростью химической реакции и условиями ее проведения (концентрацией реагентов, температурой, фазовым состоянием, давлением и т. д.); выявляет факторы, влияющие на скорость процесса (нейтральные ионы, инициаторы, ингибиторы и т. д.). Конечный результат таких исследований – количественные эмпирические зависимости между скоростью химического процесса и условиями его проведения и количественное математическое описание химической реакции как процесса, протекающего во времени. При решении этой задачи кинетика опирается на современные методы анализа соединений – химические и физико-химические. Полученные результаты служат, в частности, основой для химической технологии при разработке оптимального режима процесса.

2. Химическая кинетика стремится раскрыть механизм химического процесса, т. е. выяснить, из каких простых химических реакций состоит сложный химический процесс, как эти стадии связаны друг с другом, какие промежуточные продукты принимают участие в совокупном химическом процессе. Важную роль в механизме многих сложных химических реакций играют ла-

бильные короткоживущие промежуточные продукты, такие, как атомы, свободные радикалы, ионы, лабильные комплексы и т. д. Кинетика, занимающаяся изучением химических реакций, по существу, есть химия лабильных промежуточных частиц. В результате исследования составляют схему механизма химического процесса, включающую предполагаемые стадии и промежуточные продукты. Эту схему сопоставляют со всеми имеющимися фактами, проверяют, дополняют, изменяют с появлением новых данных и, по мере накопления экспериментальных доказательств, из гипотетической превращают в обоснованную схему (модель) реального химического процесса. Важную информацию при исследовании дают разнообразные приемы воздействия на систему и математический анализ схемы при ее сопоставлении с экспериментальными данными.

3. Поскольку во многих сложных реакциях принимают участие разнообразные элементарные реакции образования и превращения активных частиц – радикалов, ионов, ион-радикалов и т. д., важной задачей химической кинетики становится изучение таких элементарных реакций. Эти реакции очень часто протекают с высокой скоростью, и поэтому для их исследования разработаны специальные методы и аппаратура. Полученные здесь результаты важны, во-первых, для проверки схем сложных химических процессов, во-вторых, для решения ряда технических задач, в-третьих, как основа для анализа вопроса о строении соединений и их реакционной способности.

4. Используя результаты кинетического исследования и современные знания о строении молекул, ионов и свободных радикалов, химическая кинетика изучает связь между строением соединений и их реакционной способностью. Она устанавливает эмпирические и полуэмпирические зависимости между кинетическими характеристиками веществ (константами скорости химических реакций) и их физическими, термохимическими и структурными характеристиками.

5. Теоретическая химическая кинетика занимается вычислением констант скорости химических реакций исходя из строения и свойств исходных частиц, опираясь на методы квантовой химии и статистической физики. Ее конечная цель – математиче-

ское описание (предсказание) реакционной способности веществ в зависимости от их структуры и условий проведения реакции, т. е. расчет констант скорости элементарных реакций и количественное описание кинетики сложных химических реакций.

## **1.2. Основные понятия химической кинетики**

*Автокатализ* – в узком смысле слова – ускорение реакции, обусловленное образованием продукта – катализатора; в широком смысле – самоускорение химического процесса, вызванное изменением системы вследствие протекания реакций. Причинами автоускоренного протекания реакции могут быть: 1) образование продукта (конечного или промежуточного), обладающего каталитическим действием; 2) самосопряжение реакций, когда индуктором является конечный продукт; 3) расходование ингибитора в цепной или каталитической реакции; 4) накопление атомов и радикалов в цепной разветвленной реакции при нестационарном режиме ее протекания; 5) образование промежуточных продуктов, инициирующих цепи, при автоокислении органических соединений; 6) возрастание вязкости среды и замедление рекомбинации макрорадикалов при полимеризации; 7) увеличение поверхности раздела фаз, на которой и происходит реакция в твердофазных реакциях; 8) саморазогрев системы, когда тепловыделение не скомпенсировано теплоотводом; 9) размножение живых организмов.

*Время реакции характеристическое,  $\tau$*  – отрезок времени, за который концентрация данного реагента уменьшается в  $e$  раз вследствие протекания химической реакции; зависит от характера химического превращения и условий его протекания.

*Время (период) полупревращения  $\tau_{1/2}$*  – время, за которое данное вещество прореагирует на 50 %;  $\tau_{1/2}$  зависит от химической реакции и условий ее протекания; для реакций распада называется *периодом полураспада*.

*Время релаксации  $\tau^*$*  – время обратимой химической реакции, не достигшей состояния равновесия, когда система приближается к состоянию равновесия в  $e$  раз, т. е. время, за которое в  $e$  раз уменьшится разница концентраций  $C - C_\infty$  или  $C_\infty - C$  ( $C_\infty$  – равновесная концентрация реагента).

*Диффузионный режим* – такие условия проведения реакции, когда скорость химической реакции определяется или зависит от скорости диффузии реагентов: *самодиффузии*, если реагенты распределены равномерно по объему реактора и скорость реакции определяется скоростью встречи частиц реагентов, и *диффузии*, если существует градиент концентрации и происходит взаимная диффузия реагентов.

*Кинетический режим* – режим протекания процесса, когда его скорость всецело определяется скоростью химической реакции.

*Ингибитор* – вещество, тормозящее протекание химической реакции. В процессе реакции ингибитор не расходуется или расходуется со скоростью, меньшей скорости незаторможенного химического процесса. Концентрация ингибитора обычно много меньше концентрации реагентов. Ингибиторы известны для каталитических и цепных реакций; для простых реакций ингибиторов не существует.

*Катализ* – ускорение химической реакции веществом – катализатором. Катализатор многократно вступает в промежуточные химические реакции, но регенерируется к моменту образования конечных продуктов.

*Кинетическая схема химической реакции* – совокупность элементарных стадий, из которых, по предположению, состоит сложный химический процесс.

*Клеточный эффект* – результат реакций, протекающих в клетке растворителя вслед за химической реакцией. В жидкости и твердом теле каждая молекула и продукты ее превращения окружены молекулами растворителя и некоторое время (время жизни клетки) находятся рядом; если это активные частицы (атомы, радикалы, ион-радикалы), то они вступают в клетке во взаимодействие.

*Критическое явление* – резкий переход от медленного к быстрому протеканию химической реакции при небольшом изменении какого-либо параметра, например, концентрации реагента, ингибитора или катализатора, температуры, давления, размеров реактора и т. д. Встречается в кинетике цепных и автокаталитических реакций, а также при адиабатическом режиме экзотерми-

ческих реакций. Нередко медленное протекание реакции не обнаружимо экспериментально, а быстрое протекание сопровождается взрывом.

*Механизм сложной химической реакции* – совокупность связанных друг с другом элементарных реакций, из которых состоит сложная реакция. Механизм сложной реакции представляет собой кинетическую схему, в которой доказана каждая элементарная стадия и ее связь с другими стадиями совокупного процесса.

*Механизм простой химической реакции* – способ взаимодействия и перераспределения атомов и связей в реагентах, превращающихся в продукты реакции. Его описание дается в рамках той или иной теории элементарного акта.

*Молекулярность химической реакции* – число частиц (молекул, ионов, свободных радикалов), подвергающихся превращению в одном элементарном акте простой химической реакции.

*Период индукции  $\tau_{\text{инд}}$*  – отрезок времени, в течение которого реакция протекает столь медленно, что ее протекание (изменение концентраций реагентов и продуктов) экспериментально не обнаруживается; характерен для автокаталитических, цепных, разветвленных, ингибированных и неизотермических реакций.

*Прямая задача* в химической кинетике – расчет кинетики расходования реагентов и образования продуктов на основании кинетической схемы реакции, измеренных экспериментально или оцененных теоретически констант скорости элементарных стадий и исходных условий проведения химического превращения.

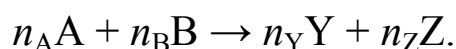
*Обратная задача* в химической кинетике – расчет констант скоростей всех или нескольких элементарных стадий на основании полученных экспериментально данных по кинетике протекания сложной реакции (кинетические кривые реагентов и продуктов, скорости процесса в зависимости от исходных условий и т. д.). В более широком смысле – построение кинетической схемы и обоснование механизма сложной реакции на основании экспериментальной кинетической информации.

*Равновесие химическое* – протекание химической реакции в прямом и обратном направлении; при этом устанавливается такое состояние, когда скорости прямой и обратной реакции равны, а концентрации реагентов и продуктов постоянны (стационарны).

Оно характеризуется константой равновесия  $K_c$ , а скорость его достижения – временем релаксации  $\tau^*$ .

*Реакционная способность* (относительная) – способность данного реагента в ряду других вступать в реакцию выбранного типа; характеризуется либо отношением констант (коэффициентов) скорости, либо отношением скоростей реакций при одинаковых условиях проведения процесса, обычно один из реагентов выбирают за эталон сравнения.

*Реакция химическая* – превращение исходных веществ в другие вещества, в процессе которого изменяется их химическое строение. К химическим реакциям не относят изменения агрегатного состояния вещества и изменения энергетического состояния частиц, если они не сопровождаются изменением строения частиц. Вещества, вступающие в реакцию, называют *реагентами*, а образующиеся – *продуктами*. Реагенты вступают в реакцию в определенных соотношениях, например



Такое уравнение, устанавливающее количественное соотношение между реагентами и продуктами, называют *стехиометрическим*, а входящие в него числа  $n_A$ ,  $n_B$  и т. д. – *стехиометрическими коэффициентами*. В простых химических реакциях стехиометрические коэффициенты – целые числа, в сложных реакциях они могут быть дробными. Значения  $n_A$  определяются строением реагентов и продуктов.

*Промежуточный продукт* – вещество, которое образуется в одной из реакций последовательных химических превращений и подвергается дальнейшему превращению. Если такой продукт очень активен, его называют *лабильным* (активным) *промежуточным продуктом*. Этот продукт присутствует в системе, где протекает реакция, в квазиравновесной (квазистационарной) концентрации, при условии, что скорости его образования и превращения скомпенсированы.

*Замкнутая система* (в кинетике) – система, в которой протекает химическая реакция и нет обмена реагентами и продуктами с окружающей средой, но сохраняется теплообмен. (В термоди-

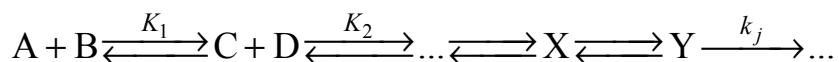


намике замкнутая система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.)

*Открытая система* (в кинетике) – система, в которой химический процесс проходит при введении в реактор реагентов и выведении из нее продуктов и реагентов, т. е. в условиях материального обмена с внешней средой.

*Стадия, определяющая скорость реакции суммарного процесса.* Если в системе протекает ряд последовательных превращений, а образование конечного продукта целиком определено скоростью первой стадии, то данная стадия называется стадией, определяющей скорость реакции. Например, диацилпероксид распадается на два ацилоксирадикала, в результате быстрых последующих превращений которых образуются метан, этан, уксусная кислота, метилацетат. Скорость всего процесса определяет первая стадия распада пероксида.

*Стадия лимитирующая.* Если в системе протекает несколько последовательных обратимых реакций



и равновесие на всех стадиях, предшествующих стадии  $j$ , устанавливается быстро, а стадия  $j$  протекает медленно, то скорость химического превращения зависит от скорости этой стадии, которую называют *лимитирующей*. В выражение для скорости суммарного процесса входят, кроме  $k_j$ , лишь концентрации реагентов и константы равновесия  $K_1$ ,  $K_2$  и т. д. Если определяющая скорость стадия всегда является лимитирующей, то лимитирующая стадия далеко не всегда определяет скорость всего процесса, а только в том случае, когда она – первая стадия.

*Химическая индукция*, сопряжение химических реакций – явление, когда одна химическая реакция вызывает или ускоряет (индуцирует) протекание другой реакции, которая в этих условиях не происходит или идет с очень низкой скоростью. Обе реакции называют сопряженными. Явление химической индукции обусловлено тем, что в одной реакции образуются активные промежуточные продукты, вызывающие протекание второй (индуцированной) химической реакции.

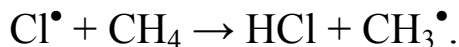
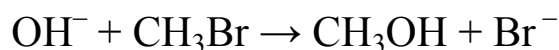
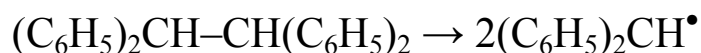
*Элементарный химический акт*: превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц-реагентов в частицы-продукты происходит за короткий отрезок времени порядка  $10^{-13}$  с для адиабатических и  $10^{-15}$  с для неадиабатических реакций.

### **1.3. Кинетическая классификация химических реакций**

Вследствие огромного разнообразия химических реакций едва ли возможна их единая классификация. Деление реакций на группы возможно с различных точек зрения.

1. Простые и сложные химические реакции.

*Простая* (элементарная) *реакция* состоит из однотипных элементарных актов, например:

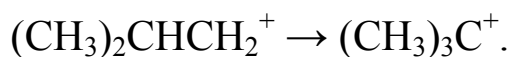
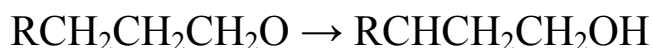
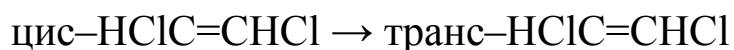


В простой химической реакции реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования промежуточных. Простая реакция протекает без участия катализатора и не тормозится ингибиторами. Для простой реакции, как правило, существует лишь одно переходное состояние.

*Сложная* (многостадийная) *реакция* состоит из нескольких (иногда большого числа) простых реакций – элементарных стадий, связанных друг с другом через реагенты или продукты. Часто продукт одной стадии служит реагентом для других стадий, являясь промежуточным продуктом. Если промежуточный продукт очень быстро подвергается последующим превращениям, то он является лабильным промежуточным продуктом и обычно присутствует в системе в весьма низкой квазиравновесной концентрации.

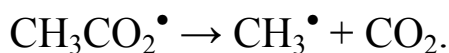
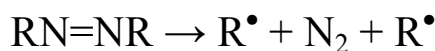
2. С точки зрения числа частиц, вступающих и образующихся в реакции, простые реакции делятся на моно-, би- и тримолекулярные реакции.

*Мономолекулярная реакция*—простая реакция, в элементарном акте которой превращается одна частица (молекула, радикал, ион). Реакцию типа «один реагент → один продукт» называют *изомеризацией*, например:



Изомеризация молекул может происходить как сложная реакция с участием катализатора, через промежуточные радикальные или ионные стадии.

Реакцию, в которой одна частица превращается в две или несколько, называют *реакцией распада*, например:



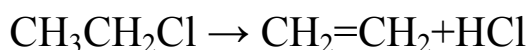
Распад с разрывом одной связи называют *диссоциацией*, например, диссоциация пероксида по связи O—O:



Распад молекулы на несколько частиц (3 или более) часто называют *фрагментацией*, например:

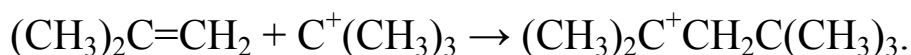
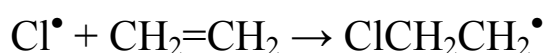
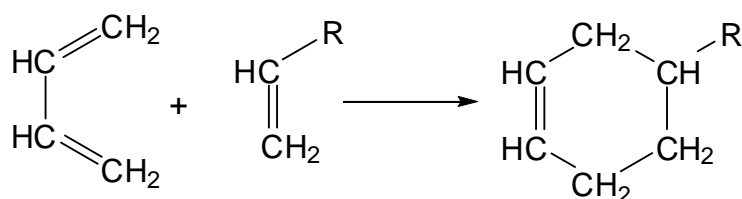


Если многоатомная молекула распадается с образованием двух молекул, то такой распад в органической химии называют *реакцией элиминирования (отщепления)*. Например:

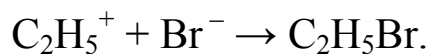


есть реакция элиминирования HCl от хлористого этила. Элиминирование может также протекать по сложному механизму с участием кислот, оснований, молекул растворителя.

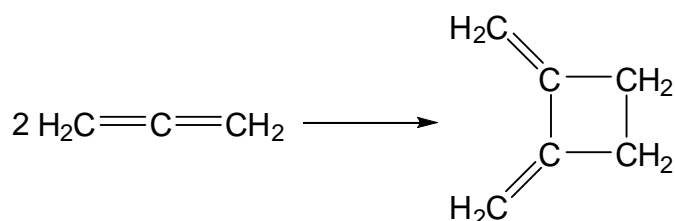
*Бимолекулярная реакция* – простая реакция, в которой превращаются две частицы (молекулы, радикалы, ионы). Реакцию типа  $A + B \rightarrow C$  называют реакцией *присоединения (ассоциации)*, если оба реагента или, по крайней мере, один из них – молекула, например:



Если A и B – атомы, свободные радикалы или ионы, то реакцию их соединения называют *рекомбинацией (ассоциацией)* атомов, радикалов или ионов, например:



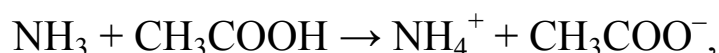
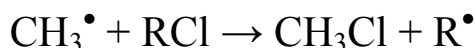
Реакцию соединения двух одинаковых молекул называют *димеризацией*, например:



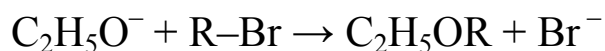
Соединение большого числа молекул в одну макромолекулу – это *полимеризация*.

Бимолекулярную реакцию типа  $A + BC \rightarrow AB + C$  называют:

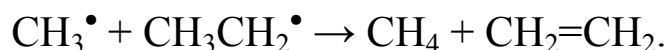
- реакцией *отрыва*, если В – атом или одноатомный ион, например:



- реакцией *замещения*, если А – молекула, радикал или ион, а В – многоатомный радикал или ион, например:



- реакцией *диспропорционирования*, если оба реагента – свободные радикалы или ионы, например:



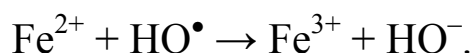
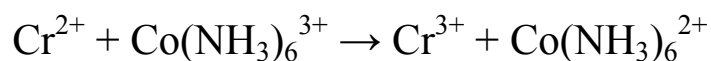
*Сольволизом* называют реакции замещения, отщепления и фрагментации молекул под действием молекул растворителя.

*Тримолекулярная реакция* протекает с участием трех частиц при их одновременном столкновении. Иногда бимолекулярное превращение происходит с участием третьей частицы. Например, рекомбинация атомов в газе всегда протекает в тройных столкновениях, так как только в этом случае достигается стабилизация двухатомной молекулы путем передачи энергии рекомбинации третьей частице:



3. В зависимости от того, как происходит перераспределение электронов и химических связей в химических реакциях, их можно разделить на окислительно-восстановительные, гомолитические, гетеролитические и синхронные.

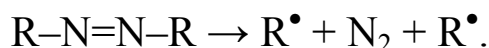
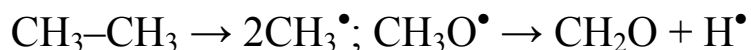
*Окислительно-восстановительная реакция* – реакция, в которой один реагент (*восстановитель*) теряет, а другой (*окислитель*) приобретает один или два электрона, например:



*Гомолитическими* называют реакции, в которых разрыв химической связи сопровождается разъединением пары электронов, ее образующих, а возникновение новой связи протекает как соединение двух фрагментов, каждый из которых является носителем одного неспаренного электрона. В гомолитических реакциях всегда участвуют или образуются частицы с неспаренным электроном: свободные радикалы, ион-радикалы, сольватированный электрон.

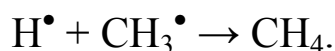
### **Типы гомолитических реакций**

*Гомолитический распад* (*гомолитическая диссоциация, гомолиз*) – реакция типа



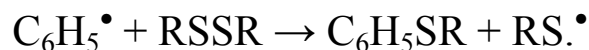
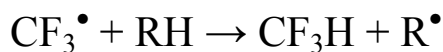
При гомолитическом распаде молекул образуются свободные радикалы (четное число); при распаде свободного радикала – атом или радикал плюс одна или несколько молекул.

*Гомолитическая ассоциация (рекомбинация)* частиц с неспаренным электроном – реакция, обратная диссоциации: в ней происходит гомолитическое образование новой связи за счет объединения неспаренных электронов реагентов, например:

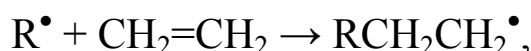


*Гомолитическое замещение* или *отрыв* – реакция, в результате которой частица, имеющая неспаренный электрон, реагирует

с молекулой с образованием новой молекулы и радикала, например:



*Гомолитическое присоединение* свободного радикала или атома к молекуле по типу



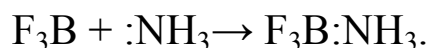
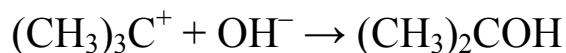
где радикал  $\text{R}^\bullet$  присоединяется гомолитически к двойной связи с образованием нового радикала.

*Гетеролитическими* называют реакции, в которых разрыв существующих и образование новых связей происходит с сохранением электронной пары (гетеролитически).

*Гетеролиз* (гетеролитический распад молекул) происходит по реакции типа



*Гетеролитическая ассоциация (координация)* – реакция, обратная гетеролизу, в которой соединяются две частицы с образованием химической связи за счет электронной пары одного из партнеров, например:



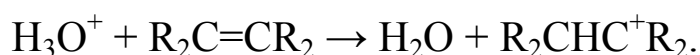
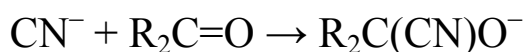
Гетеролитическое замещение – реакции типа



В таких реакциях один из реагентов обладает парой электронов, за счет которой образуется новая связь (основание, нуклео-

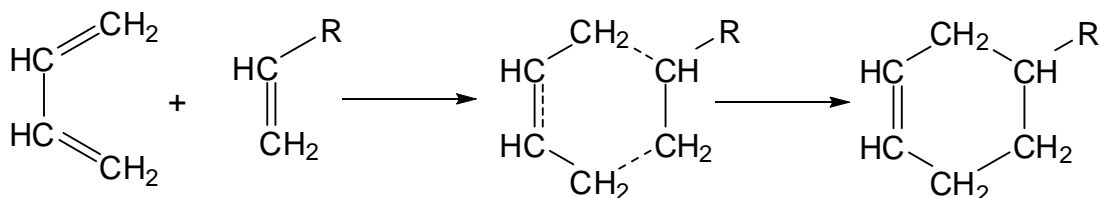
фил), или свободной орбиталью, на которой может разместиться электронная пара (кислота, электрофил).

*Гетеролитическое присоединение* – присоединение гетеролитического реагента (частицы с парой электронов или незанятой орбиталью) к молекуле с кратными связями с образованием новой частицы, например:



Гетеролитические реакции делятся на кислотно-основные, нуклеофильные и электрофильные.

*Синхронные (самосогласованные) реакции* молекул протекают с одновременным разрывом одних и возникновением других связей без промежуточного образования радикальных или ионных состояний и осуществляются обычно через циклическое переходное состояние, например:



4. Химические реакции часто осуществляются при воздействии того или иного физического агента на химическую систему.

*Термическая реакция* происходит при воздействии тепла, когда реагенты активируются только за счет теплового движения молекул. Реакция протекает *изотермически*, если в течение всего опыта  $T = \text{const}$ , и *неизотермически*, если температура меняется в ходе процесса; при отсутствии теплоотвода реакция идет *адиабатически*.

*Фотохимические реакции* протекают при воздействии света на химическую систему. Свет может вызвать диссоциацию молекул на радикалы (гомолитические реакции), ионизацию молекул с последующим превращением ионов, ион-радикалов и атомов с молекулами и друг с другом.



*Электрохимические реакции* происходят в объеме и на поверхности электродов при пропускании через систему (раствор или твердую фазу) электрического тока.

*Механохимические реакции* возникают в твердом теле при его механическом разрушении, включают распад молекул на свободные радикалы и ионизацию молекул.

5. Химические реакции различаются по фазовому состоянию реагирующей системы.

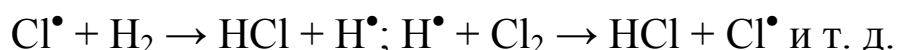
*Гомофазная реакция* протекает в одной фазе, гомофазные реакции делятся на *газофазные* (в газовой фазе), *жидкофазные* (в жидкой фазе) и *твердофазные* (в твердой фазе, но не сопровождаются образованием новой фазы).

*Гетерофазная реакция* возникает на границе раздела двух фаз (газ – жидкость, жидкость – жидкость, газ – твердое тело, жидкость – твердое тело, твердое тело – твердое тело). Гетерофазными являются реакции превращения твердых тел, сопровождающиеся образованием новой фазы. Далеко не всегда в гетерофазной системе реакция протекает гетерофазно (на границе раздела фаз). Например, если в системе газ – жидкость газообразный реагент реагирует в растворе и растворяется много быстрее, чем вступает в реакцию, то мы имеем дело с гомогенной реакцией в растворе, хотя исходная система гетерофазная. Таким образом, характер реакции в гетерофазной системе часто зависит от соотношения скоростей диффузии реагентов и их химического взаимодействия.

6. В зависимости от того, какие реагенты вступают в реакции, простые реакции делят на *молекулярные* (участвуют только молекулы), *радикальные* (по крайней мере, один из реагентов – атом, свободный радикал, или ион-радикал), *ионные* (один или более ионов), *реакции возбужденных молекул* (в фотохимических процессах), *реакции сольватированного электрона*, *реакции с участием комплексов*.

7. Сложные реакции по способу, которым простые реакции сочленяются в сложный химический процесс, можно разделить на: *обратимые* (равновесные), *параллельные* (включая *конкурирующие*), *последовательные*, *последовательно-параллельные*, *последовательные с обратимыми стадиями*, *сопряженные* и *само-*

*сопряженные* реакции. По линии катализатора сложные реакции можно разделить на *некаталитические*, *каталитические* (катализатор участвует в процессе с самого начала его проведения) и *автокаталитические* (катализатор образуется в качестве конечного или промежуточного продукта). Особое место среди сложных реакций занимают *цепные реакции*, проходящие с участием активных промежуточных частиц (атомов, свободных радикалов, возбужденных молекул, нестабильных ионов) в циклически повторяющихся стадиях, например, цепная реакция  $\text{Cl}_2$  с  $\text{H}_2$



С точки зрения участия ингибитора сложные реакции делят на *неингибированные*, *ингибированные* (ингибитор присутствует в исходной смеси), *автоингибированные* (ингибитор образуется в ходе реакции).

8. Возможно деление реакций (простых и сложных) по скорости их протекания на *медленные* и *быстрые*. Скорость быстрых (*диффузионно-контролируемых*) реакций зависит от скорости встреч частиц-реагентов. К таким реакциям относятся простые реакции, протекающие при невысокой температуре без энергии активации (точнее с  $E < RT$  или  $E \approx E_D$ , где  $E_D$  – энергия активации диффузии). Медленные реакции лимитируются химическим взаимодействием частиц, которое протекает значительно медленнее скорости диффузии (встречи) реагентов.

С позиций используемых для изучения реакций кинетических методов реакции условно делят на медленные (скорость измеряется обычными методами) и быстрые (скорость измеряется одним из методов изучения быстрых реакций); характеристическое время первых – больше 100 с, вторых – меньше 10 с.

9. В органической химии реагенты условно делят на *субстраты* и *агенты*, а реакции различают по тому, какая группа (или атом) вводится (аминирование – введение аминогруппы, алкилирование – введение алкильной группы и т. д.) или отщепляется от субстрата (дегидрирование – отщепление водорода, декарбонилирование – отщепление CO и т. д.). Например, в реакции  $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{RCHBrCH}_2\text{Br}$  олефин считается суб-

стратом, молекула брома – агентом. В качестве субстрата чаще всего выступает молекула органического соединения или комплекс, агентом может быть кислота, основание, окислитель, нуклеофильный агент, электрофильный агент, катализатор.

### **1.4. Кинетическая кривая**

Кинетический эксперимент заключается в том, что при проведении реакции по ее ходу анализируют тем или иным методом концентрацию исходных веществ и продуктов реакции. Результат такого эксперимента выражают в виде кинетических кривых образования или расходования соответствующих продуктов.

*Кинетическая кривая* – график зависимости концентрации реагента или продукта реакции от времени. Обычно она строится в координатах: концентрация–время или функция концентрации (например, логарифм концентрации) – время.

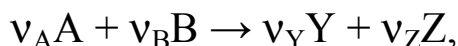
*Уравнение кинетической кривой* – математическое выражение, описывающее изменение концентрации вещества во времени, например, (для реакции 1-го порядка)  $\lg C = \lg C_0 - 0,43kt$ . Иными словами, уравнение кинетической кривой представляет собой кинетическую кривую, выраженную в аналитической форме. Уравнение кинетической кривой не надо путать с кинетическим уравнением.

## 2. Закон действия масс

### 2.1. Скорость химической реакции

Скорость простой гомогенной химической реакции  $W$  равна числу элементарных химических актов, протекающих в единице объема за единицу времени.

В замкнутой системе при постоянном объеме и равномерном распределении реагентов по всему объему реактора скорость химической реакции прямо пропорциональна изменению концентрации реагентов во времени. Следует различать скорость расходования реагента или образования продукта и скорость химической реакции. Если в системе протекает реакция в соответствии со стехиометрическим уравнением



то скорость этой реакции равна

$$W = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = -\frac{1}{\nu_Y} \frac{dC_Y}{dt} = -\frac{1}{\nu_Z} \frac{dC_Z}{dt},$$

т. е. она не зависит от того, по какому веществу (А, В, Y, Z) экспериментатор следит за процессом. Только при стехиометрическом коэффициенте  $\nu_A$ , равном единице,  $W = W_A$ . Стехиометрические коэффициенты должны сохраняться постоянными в ходе всего процесса, в противном случае необходимо принимать во внимание их изменение во времени, что может иметь место в случае сложных реакций. Для сложных реакций следует различать скорость процесса в целом и скорость отдельных составляющих его стадий; скорость элементарной стадии может быть и больше и меньше скорости совокупного химического превращения. Скорость химической реакции выражается в моль/(л·с) или моль/(см<sup>3</sup>·с), но может быть выражена и в других единицах.

Если реагенты неравномерно распределены по объему  $V$ , то реакция может протекать в разных точках реактора с разной скоростью. В этих случаях надо отличать истинную скорость реакции в данном микрообъеме  $W(x, y, z) == dC(x, y, z)/dt$  от средней скорости  $W = V^{-1} \int_0^V \frac{dC}{dt} dV$ .

Если система замкнута, но ее объем изменяется в ходе реакции (реакцию проводят при постоянном давлении), то концентрация будет изменяться за счет химической реакции и изменения объема системы. В этом случае для исходного вещества

$$W = -\frac{dC}{dt} - \frac{C_0}{V_0} \frac{dV}{dt}.$$

В сложной химической реакции, где участвуют активные промежуточные продукты, скорость реакции нельзя вычислять как скорость изменения концентрации промежуточного продукта.

В открытой системе концентрация вещества изменяется и вследствие химической реакции, и вследствие массопереноса (поступления в реактор новых количеств вещества). Поэтому скорость реакции в реакторе идеального смешения, в стационарном режиме, когда сравнялись скорости подачи вещества и его химического превращения, равна

$$W = -uV^{-1}(C_0 - C),$$

где  $u$  – объемная скорость подачи реагента;  $C_0$  – концентрация на входе;  $C$  – концентрация на выходе из реактора.

В гетерофазной системе, где реакция протекает на поверхности раздела фаз, скорость химического превращения относят не к единице объема, а к единице поверхности, на которой происходит химическое превращение. В этом случае скорость реакции можно охарактеризовать как число химических превращений, происходящих в единицу времени на единице поверхности. Скорость гетерофазной реакции выражают в единицах моль/(м<sup>2</sup>·с). Для перехода от объемной скорости, выраженной в моль/(л·с), к скорости на поверхности необходимо знать отношение между

объемом  $V$ , где измеряется концентрация реагента, и поверхностью  $S$ , на которой происходит превращение:

$$W_S \{ \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) \} = W \{ \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с}) \} \cdot \frac{V \{ \text{л} \}}{S \{ \text{м}^2 \}}.$$

В замкнутой системе при постоянном объеме средняя скорость расходования исходного вещества за интервал времени  $t_2 - t_1$  равна  $W = (C_1 - C_2)/(t_2 - t_1)$ . Истинную скорость  $W = -dC/dt$  в момент времени  $t$  можно найти, проведя касательную к кинетической кривой  $C = f(t)$  в точке  $C_1 = f_1(t_1)$ . Если кинетическая кривая построена по небольшому числу точек, то этот метод недостаточно точен. Поэтому, если для кинетической кривой получено аналитическое выражение  $C = f(t)$ , то истинную скорость находят дифференцированием:  $W = dC/dt$ . Например, если  $C = C_0 - at + bt^2$ , то  $W = -a + 2bt$ . Начальная скорость может быть найдена экстраполяцией:  $W_0 = \lim W$  при  $t \rightarrow 0$ .

## 2.2. Формулировка закона

Если в элементарном акте простой реакции участвуют две частицы ( $A + B \rightarrow \text{продукты}$ ), то число элементарных актов будет прямо пропорционально числу встреч частиц  $A$  и  $B$ , а это число в единице объема за единицу времени прямо пропорционально произведению  $C_A C_B$ . Следовательно, для бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow \text{продукты}$ ,  $W \sim C_A C_B$ .

Закон действия масс: скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции  $n_A A + n_B B \rightarrow \text{продукты}$  кинетическое уравнение имеет вид

$$W = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \text{ или } W = k \prod C_i^{n_i},$$

где  $\prod$  – символ произведения;  $C_i$  – концентрация  $i$ -го реагента;  $k$  – константа скорости реакции. Закон действия масс выполняется при определенных условиях:

1) химическая реакция протекает только за счет энергии теплового движения молекул. Если реакцию вызывают свет, электрический ток или проникающее излучение, то закон действия масс видоизменяется, скорость превращения зависит не только от  $C_A$ ,  $C_B$  и т. д., но и от характера подводимой энергии и ее количества;

2) протекание реакции не нарушает равновесное (максвелл-больцмановское) распределение энергии по степеням свободы реагирующих частиц. Это условие выполняется в тех случаях, когда скорость передачи энергии (поступательной, вращательной, колебательной) от частицы к частице много больше скорости химического превращения. Нарушения этого условия отражаются на кинетике реакции. Например, мономолекулярная реакция протекает по закону бимолекулярной реакции, если процесс лимитируется передачей энергии;

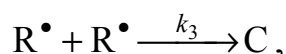
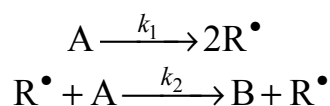
3) реагенты равномерно распределены по объему реактора;

4) изменение концентраций реагентов не меняет свойств среды и физического состояния частиц реагентов. Это условие часто нарушается для жидкофазных реакций с участием ионов и полярных молекул. Изменение концентрации реагента, диссоциирующего на ионы, может изменить ионную силу и pH раствора, что отразится на скорости реакции.

*Порядок реакции* по данному реагенту (частный порядок) равен показателю степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение для скорости реакции. Например, в реакции, скорость которой  $W = kC_A^{n_A}$ , порядок реакции по реагенту А равен  $n_A$ . Для простой реакции порядок по данному реагенту равен числу частиц реагента, участвующих в одном элементарном акте, и совпадает с молекулярностью реакции. Так, для реакции  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$  порядок реакции по  $Cl_2$  равен 1, а по NO – 2.

*Общий порядок реакции  $n$*  равен сумме показателей степеней концентраций всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение для скорости реакции. Если  $W = k \prod C_i^{n_i}$ , то  $n = \sum n_i$ . Для простой реакции общий порядок – это число всех частиц, участвующих в одном элементарном акте. Для реакции  $2NO + Cl_2$  общий порядок реакции равен 3.

Порядок реакции имеет несколько различный смысл для простых и сложных реакций. Порядок простой реакции равен числу частиц, участвующих в элементарном акте; он всегда положителен и целочисленен. Если сложная реакция представляет собой ряд последовательных стадий, из которых первая определяет скорость всего процесса, то порядок суммарной реакции обычно равен порядку этой определяющей скорости стадии. В общем случае порядок сложной реакции может быть целочисленным, дробным, переменным и даже отрицательным (для автокаталитических и цепных автоиницированных процессов). Для цепной реакции распада, протекающей по схеме,



$$W_A = k_2 C_R C_A = k_1^{1/2} k_2 k_3^{-1/2} C_A^n, \text{ где } n = 3/2.$$

Для реакции, протекающей по двум параллельным направлениям:  $A \xrightarrow{k_1} B$  и  $2A \xrightarrow{k_2} B$ ,  $W_A = k_1 C_A + 2k_2 C_A^2$ , и в зависимости от  $C_A$   $n$  меняется от 1 до 2.

### 2.3. Реакции первого и второго порядка

Скорость реакции первого порядка  $A \rightarrow Z$  прямо пропорциональна концентрации реагента:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_Z}{dt} = kC_A.$$

Кинетические кривые изменения  $C_A$  и  $C_Z$  описывают формулами

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \text{ или } \lg C_A = \lg C_{A0} - 0,43kt,$$

$$C_Z = C_{Z0} + C_{A0}(1 - e^{-kt}),$$



где  $C_A = C_{A0}$ , и  $C_Z = C_{Z0}$  при  $t = 0$ . Скорость реакции монотонно убывает в ходе реакции:  $-W_A = W_Z = C_{A0}e^{-kt}$ ,  $W = W_0$  при  $t = 0$ . Период полупревращения  $\tau_{1/2} = \ln 2/k = 0,69/k$ , т. е. не зависит от исходной концентрации реагента.

Для бимолекулярной реакции  $A + B \xrightarrow{k} Z$  возможны два случая:

1. Исходные концентрации реагентов равны,  $C_{A0} = C_{B0}$ . В этом случае

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_Z}{dt} = kC_A^2 \text{ и } C_A^{-1} - C_{A0}^{-1} = kt$$

или  $C_A = C_B = C_{A0}(1 + C_{A0}kt)^{-1}$ ,  $C_Z = C_{Z0} + C_{A0}^2kt(1 + C_{A0}kt)^{-1}$ , если при  $t = 0$ ,  $C_A = C_{A0}$ ,  $C_B = C_{B0}$  и  $C_Z = C_{Z0}$ . Скорость реакции  $W_A = W_B = W_Z = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 + 2C_{A0}kt)^{-2}$ . Период полупревращения  $\tau_{1/2} = 1/2C_{A0}k$ , т. е. тем меньше, чем больше  $C_{A0}$ .

2. Исходные концентрации реагентов разные. Пусть  $C_{B0} > C_{A0}$ , тогда

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_Z}{dt} = kC_AC_B$$

$$\ln \frac{C_AC_{B0}}{C_BC_{A0}} = -(C_{B0} - C_{A0})kt \text{ или } C_A = \frac{C_{A0}(C_{B0} - C_{A0})e^{-\tau}}{C_{B0} - C_{A0}e^{-\tau}},$$

где

$$\tau = (C_{B0} - C_{A0})kt \text{ и } C_B = \frac{C_{B0}(C_{B0} - C_{A0})}{C_{B0} - C_{A0}e^{-e\tau}}.$$

Скорость реакции

$$W = kC_AC_B = \frac{kC_{A0}C_{B0}(C_{B0} - C_{A0})^2 e^{-\tau}}{C_{B0} - C_{A0}e^{-\tau}}$$

Период полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2 - C_{A0}/C_{B0})}{kC_{B0}(1 - C_{A0}/C_{B0})},$$

т. е. зависит как от концентрации реагента В, так и от отношения концентраций реагентов А и В.

При  $C_{A0}/C_{B0} \ll 1$

$$C_A \cong C_{A0}e^{-kC_{B0}t}, \quad W \cong kC_{A0}C_{B0}e^{-kC_{B0}t} \quad \text{и} \quad \tau_{1/2} = \ln 2 / kC_{B0},$$

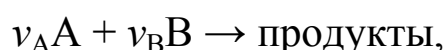
что напоминает формулы для реакции первого порядка.

## 2.4. Методы определения порядка реакции

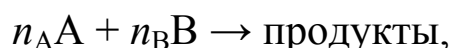
Порядок реакции  $n_A$  по данному реагенту А можно определить, взяв остальные реагенты в таком избытке, что их изменением в ходе опыта можно пренебречь. В этом случае

$$W = k' C_A^{n_A}, \quad k' = \nu_A k C_{B0}^{n_B}.$$

Чтобы найти общий порядок реакции  $n = n_A + n_B$ , целесообразно взять реагенты в стехиометрическом соотношении. Если стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



а кинетическое уравнение –



то при  $C_{A0}/C_{B0} = \nu_A/\nu_B$   $W_A = k\nu_A C_A^n (\nu_B/\nu_A)^{n_B} = k' C_A^n$ , где  $k' = k\nu_A (\nu_B/\nu_A)^{n_B}$ .

**Определение  $n$  по кинетической кривой расходования исходного вещества (метод Паулла).** В общем случае  $-dC_A/dt = k' C_A^n$ , где  $k' = \nu_A k C_{B0}^{n_B}$  (при нахождении частного порядка по А, ко-

гда остальные реагенты взяты в избытке) или  $k' = k\nu_A (\nu_B/\nu_A)^{n_B}$ , когда все реагенты взяты в стехиометрическом соотношении, и мы хотим определить общий порядок реакции. Введем безразмерные переменные:  $x = C_A/C_{A0}$ ,  $\tau = k' C_{A0}^{n-1} t$ . Тогда кинетика распада А примет вид:  $-dx/d\tau = x^n$ .

Если  $n = 1$ , то  $\ln x = -\tau$ ,  $x = e^{-\tau}$ .

Если  $n \neq 1$ , то  $x = [1 + (n-1)\tau]^{-(n-1)^{-1}}$ ,  $\tau = (x^{-(n-1)} - 1)/(n-1)$ ,  $(1-n)\lg x = -\lg[1 + (1-n)\tau]$ .

Для нахождения порядка реакции поступают следующим образом. По экспериментальным данным находят  $x = C_A/C_{A0}$ , строят график  $x = f(\lg t)$  и сопоставляют этот график с теоретическими кривыми  $x = f(\lg \tau)$ , совмещая начальные участки кривых. Такое совмещение возможно именно в координатах  $x - \lg t$ , так как  $\tau = \text{const}$  и  $\lg \tau = \text{const} + \lg t$ , где  $\text{const} = \lg k' + (n-1)\lg C_{A0}$ . Теоретическая кривая, наилучшим образом удовлетворяющая экспериментальным данным, дает порядок реакции.

Широко используют и такой прием: по экспериментальным данным строят зависимость в координатах  $f(x) - t$ , где вид  $f(x)$  соответствует конкретному  $n$ . Например, для  $n = 1$  должна выполняться линейная зависимость в координатах  $\lg x - t$ , для  $n = 2$  — в координатах  $x^{-1} - t$  и т. д. Для надежного определения порядка реакции необходимо вести реакцию на достаточную глубину. Рассмотрим для примера реакции 1-го и 2-го порядка ( $\Delta x = 1 - x$ ):

$$k_1 t = -\ln(1 - \Delta x) \text{ и } k_2 C_0 t = \Delta x(1 - \Delta x)^{-1}.$$

Порядок реакции устанавливается однозначно, когда экспериментальные данные описываются только одной из двух формул, а для этого разница между  $-\ln(1 - \Delta x)$  и  $\Delta x(1 - \Delta x)^{-1}$  должна существенно превышать ошибку измерения  $\delta$ . Этому соответствует условие  $\Delta x < \sqrt{2\delta}$ .

**По времени превращения на 1/р часть.** Время превращения вещества на 1/р часть  $t_{1/p}$  однозначно связано с  $C_0$  и  $n$ :

если  $n = 1$ , то  $t_{1/p} = 2,3k \cdot \lg[p/(p-1)]$ ;

$$\text{если } n \neq 1, \text{ то } t_{1/p} = \left[ \left( \frac{p}{p-1} \right)^{n-1} - 1 \right] C^{-(n-1)} k^{-1} / (n-1).$$

Если провести серию опытов с разными  $C_0$ , то порядок реакции находят из графика (*метод Нойса и Оствальда*)

$$\lg \frac{t_{1/p}}{t'_{1/p}} = (n-1) \lg \frac{C'_0}{C_0}.$$

Можно использовать и одно значение  $C_0$ , измерив степени превращения при разных  $t$ :

$$\frac{t_{1/p}}{t_{1/q}} = \frac{[p/(p-1)]^{n-1} - 1}{[q/(q-1)]^{n-1} - 1}.$$

**По зависимости начальной скорости реакции от исходной концентрации реагента.** Начальная скорость реакции прямо пропорциональна  $C_0$ . Проведя серию опытов с разными исходными концентрациями реагента и построив логарифмическую анаморфозу

$$\lg W_0 = \text{const} + n \cdot \lg C_{A0},$$

по наклону прямой находят порядок реакции  $n = \Delta \lg W / \lg C_0$ . Для надежного определения порядка реакции необходимо менять  $C_A$  в достаточно широком диапазоне. Например, если проведены два опыта, в которых концентрации реагента отличаются в два раза, а ошибка в измерении скорости составляет 5 %, то средняя ошибка в определении  $n$  равна 22 %.

**По зависимости изменяющейся во времени скорости реакции от концентрации реагента (метод Вант-Гоффа).** В процессе реакции расходуется реагент и уменьшается скорость реакции, причем скорость реакции в данный момент времени  $W_t$  однозначно связана с концентрацией вещества  $C_t$

$$\lg W_t = \text{const} + n \cdot \lg C_t.$$

Для нахождения порядка реакции определяют в различные моменты времени скорость реакции  $W_t$  и концентрацию реагента  $C_t$  и, построив логарифмическую анаморфозу, находят  $n$ .

**По зависимости глубины превращения от  $t$  (метод Вилькинсона).** Обозначим относительную глубину превращения через  $y = 1 - C/C_0$ . Поскольку в общем случае  $C = C_0[1 + (n - 1)\tau^{-(n-1)}]$  (см. выше),  $(1 - y)^{n-1} = 1 + (n - 1)\tau$ , где  $\tau = kC_0t$ . Разлагая степенную функцию в ряд Маклорена и ограничиваясь членами с  $y$  в первой и второй степени, получаем

$$y \cong kC_0^{n-1}t - \frac{n}{2}kC_0^{n-1}yt.$$

Разделив обе части равенства на  $ykC_0^{n-1}$ , получаем

$$\frac{t}{y} = \frac{1}{kC_0^{n-1}} + \frac{n}{2}t.$$

## 2.5. Константа скорости химической реакции

Согласно закону действия масс скорость простой реакции равна

$$W = k \prod_i C_i^{n_i}.$$

*Константа скорости реакции  $k$*  – коэффициент пропорциональности между скоростью химической реакции и произведением концентраций реагирующих веществ:  $k = W / \prod_i C_i^{n_i}$ . Константа скорости численно равна скорости химической реакции, когда концентрации всех реагентов равны единице:  $W = k$  при  $C_A = C_B = 1$ . Если реакция А с В по своему механизму сложная (в ней участвуют активные промежуточные продукты, катализатор и т. д.), подчиняется уравнению  $W = k \prod_i C_i^{n_i}$ , то  $k$  называют *эффективной константой скорости реакции*; IUPAC рекомендует называть  $k$  в этом случае *коэффициентом скорости реакции*. Нередко скорость сложной реакции не подчиняется степенному

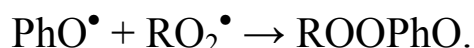
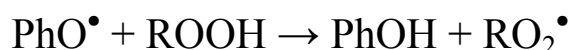
уравнению, а выражается иной зависимостью, например  $W = k_1 C_1 C_2 (1 + k_2 C_2)^{-1}$ . Тогда  $k_1$  и  $k_2$  называют *коэффициентами в уравнении для скорости реакции*.

Часто реакцию проводят в условиях, когда концентрации всех реагентов, кроме одного, взяты в избытке и в ходе опыта практически не меняются. В этом случае

$$W = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} = k_{\text{набл}} C_A^{n_A},$$

а коэффициент  $k_{\text{набл}} = k C_B^{n_B}$  называют *эффективной* или *наблюдаемой константой скорости реакции* при  $C_B \gg C_A$ . Для случая  $n_A = 1$  такой коэффициент часто называют коэффициентом скорости реакции псевдопервого порядка. Константа скорости реакции порядка  $n$  имеет размерность:  $(\text{время})^{-1} \cdot (\text{концентрация})^{-(n-1)}$ . Численное значение зависит от единиц, выбранных для измерения времени и концентрации.

При вычислении константы скорости простой реакции необходимо учитывать два обстоятельства: помнить, по какому реагенту измеряется скорость реакции и чему равен стехиометрический коэффициент и порядок реакции по этому реагенту. Например, реакция 2,4,6-триалкилфеноксильного радикала с гидропероксидом протекает в две последовательные стадии:



Стехиометрическое уравнение –  $2\text{PhO}^\bullet + \text{ROOH} = \text{PhOH} + \text{ROOPhO}$ , но поскольку первая стадия определяет скорость реакции,  $W_{\text{ROOH}} = k[\text{ROOH}][\text{PhO}^\bullet]$  и  $W_{\text{PhO}^\bullet} = 2k[\text{ROOH}][\text{PhO}^\bullet]$ .

Таким образом, здесь не совпадают коэффициенты в кинетическом и стехиометрическом уравнениях для феноксильного радикала: порядок реакции по  $\text{PhO}^\bullet$  равен 1, а стехиометрический коэффициент для  $\text{PhO}^\bullet$  равен 2.

**Методы вычисления константы скорости химической реакции.** По кинетической кривой. Если  $n = 1$ , то  $k = t^{-1} \ln 10 \cdot \lg(C_{A0}/C_A)$ . Если суммарный порядок реакции –  $n$ , а порядок реакции по данному компоненту равен 1, и все реагенты, кроме А, взяты в избытке, то

$$k = \ln 10 \lg(C_{A0}/C_A) / t \prod_{i=2}^n C_{i0}.$$

Для реакции  $A + B \rightarrow$  продукты  $k$  находят из уравнения

$$k = \frac{\ln 10}{t(C_{A0} - C_{B0})} \left( \lg \frac{C_A}{C_B} - \lg \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \right).$$

При вычислении константы скорости по интегральной кинетической кривой в общем виде ставится задача по определению  $k$  в уравнении  $f(x) = -k't$  ( $x$  – относительная концентрация реагента).

Для реакции 1-го порядка  $f(x) = \ln x$ ,  $k' = k$ ; для реакции 2-го порядка  $f(x) = x^{-1} - 1$ ,  $k' = C_0 k$  и т. д. Из эксперимента получаем ряд значений  $(t_1, x_1), (t_2, x_2), \dots, (t_n, x_n)$ . Прямая, проведенная в координатах  $f(x) - t$ , должна удовлетворять условию  $\delta_i = f(x_i) + kt_i$ ,  $\sum \delta_i = 0$ . Отсюда следует, что  $k = \sum f(x_i) / \sum t_i$ .

При вычислении  $k$  методом наименьших квадратов

$$k = \frac{n \sum t f(x) - \sum t \sum f(x)}{n \sum t^2 - (\sum t)^2}.$$

*По периоду полупревращения.* Период полупревращения однозначно связан с константой скорости и исходной концентрацией реагента, что позволяет вычислить  $k$ . Так, для реакции первого порядка  $k = \ln 2 / \tau_{1/2}$ , для реакции второго порядка  $k = C_0^{-1} \tau_{1/2}$  и т. д.

*По начальной скорости реакции.* Поскольку в начальный момент времени расходование реагентов незначительно,

$$W = k \prod_i C_{i0}^{n_i} \text{ и } k = W / \prod_i C_{i0}^{n_i}.$$

*По изменению скорости реакции во времени.* Измерив концентрации реагентов в момент времени  $t'$  и  $t''$  ( $C'$  и  $C''$ ), можно вычислить среднюю скорость реакции и найти  $k$ , при  $\nu = 1$  имеем

$$\bar{W} = \frac{C' - C''}{t'' - t'}, \quad \bar{C} = \frac{1}{2}(C' + C''), \quad k = \bar{W} / \bar{C}^n.$$

*Специальные методы обработки кинетических кривых.* Если кинетика реакции регистрируется по изменению какого-либо физического свойства системы  $D$  (оптическая плотность, электрическая проводимость и т. д.), связанного с концентрацией реагирующего вещества  $C$  так, что при  $C = C_0$ ,  $D = D_0$ , а при  $C = 0$ ,  $D = D_\infty$ , то  $k$  можно определить из кинетической кривой  $x(t)$  следующими методами:

*Метод Гуггенгейма* (для реакций первого порядка). Измеряют  $D_1$  в момент  $t_1$  и  $D_1'$  в момент  $t_1 + \Delta$  и т. д. Из графика  $\lg(D_i - D_i') - t_i$  находят  $k$ :

$$\lg(D_i - D_i') = \lg[(D_0 - D_\infty)(1 - e^{-k\Delta})] - 0,43kt_i.$$

*Метод Мангельсдорфа* (для реакций первого порядка). Измерения проводят как в методе Гуггенгейма, но график строят в координатах  $D_i' - D_i$ :

$$D_i' = D_i e^{-k\Delta} + D_\infty(1 - e^{-k\Delta}),$$

наклон прямой равен  $e^{-k\Delta}$ , отсечение на оси ординат равно  $D_\infty(1 - e^{-k\Delta})$ .

*Метод Розвери* (для реакций второго порядка). Параметр  $D$  измеряют в моменты времени  $t_1, t_2, t_3$ , разделенные постоянным интервалом времени  $\Delta$ . Константу скорости находят из уравнения:

$$k = \frac{D_0[(D_2 - D_1) - (D_3 - D_2)]}{2C_0\Delta(D_3 - D_1)(D_2 - D_1) - (D_3 - D_2)}.$$



### 3. Уравнение Аррениуса. Энергия активации

Превращение исходных частиц в продукты реакции, как правило, связано с преодолением потенциального барьера, который называют *энергией активации* химической реакции ( $E$ ). Наличие потенциального барьера обусловлено тем, что каждая частица (молекула, радикал, ион) – энергетически более или менее устойчивое образование. Перестройка реагирующих частиц требует разрыва или ослабления отдельных химических связей, на что необходимо затратить энергию. Доля частиц с энергией больше  $E$  равна  $e^{-E/RT}$  (закон Больцмана). В химическом превращении участвуют только такие частицы, энергия которых больше  $E$ , поэтому константа скорости реакции  $k \sim e^{-E/RT}$ . Впервые зависимость  $k$  от  $T$  выведена Аррениусом из экспериментальных данных. Она имеет вид

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \text{ или } \lg k = \lg A - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}.$$

В эту формулу входят два параметра: энергия активации  $E$  и предэкспоненциальный множитель (предэкспонента)  $A$ . Энергия активации есть тот минимальный избыток энергии, которым должна обладать частица (или пара реагирующих частиц), чтобы вступить в химическую реакцию. Экспонента  $e^{-E/RT}$  представляет собой долю активных частиц или активных столкновений частиц, приводящих к реакции. *Предэкспоненту*  $A$  можно рассматривать как константу скорости, с которой реагируют активные частицы. Как нетрудно видеть,  $k = A$  при  $E = 0$  и  $k \rightarrow A$  при  $T \rightarrow \infty$ . Закон Аррениуса можно вывести теоретически из термодинамики химического равновесия при следующих предположениях:

- 1) превращению молекулы  $A$  в продукты предшествует ее переход в активную модификацию, что требует затраты энергии  $E$ ;
- 2) эта активная модификация молекул  $A_{\text{акт}}$  образуется по обратимому процессу  $A \leftrightarrow A_{\text{акт}}$ ,  $K_{\text{акт}} = [A]_{\text{акт}}/[A]$ ;
- 3) концентрация активной модификации молекул  $A$  очень мала, так что их образование практически не меняет концентрацию исходных молекул, поэтому  $A_{\text{акт}} = K_{\text{акт}}[A]$ ;

4) активная модификация превращается в конечный продукт со скоростью, не зависящей от температуры, т. е. константа скорости химической реакции  $k = \text{const} \cdot [A]_{\text{акт}} = \text{const} \cdot K_{\text{акт}}[A]$ ; поскольку, согласно термодинамике,  $d \ln K_{\text{акт}} / dT = E / RT^2$ ,  $d \ln k / dT = d \ln K_{\text{акт}} / dT = E / RT^2$  или  $\ln k = -(E/RT) + \text{const}$ . Положив  $\text{const} = \ln A$ , где  $A$  – постоянная, не зависящая от температуры, имеем  $\ln k = \ln A - (E/RT)$ , или  $k = Ae^{-E/RT}$ .

Из этого вывода ясны условия, при которых простая химическая реакция следует закону Аррениуса. Во-первых, активация молекул происходит только за счет тепловой энергии. Если молекулы возбуждаются светом, заряженными частицами и т. д., то закон Аррениуса может не выполняться. Во-вторых, протекание реакции не должно нарушать равновесного распределения энергии по степеням свободы реагирующих частиц (условие 2).

Зависимость скорости реакции от температуры иногда выражают через температурный коэффициент. Температурный коэффициент  $\alpha(T)$  показывает, во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при увеличении температуры на 10 К:

$$\alpha(T) = \frac{W(T+10)}{W(T)}; \lg \alpha(T) = \frac{10E}{2,3RT(T+10)} \cong 525 \frac{E}{(T+5)^2}$$

и

$$E = 1,91 \cdot 10^{-3} (T+5)^2 \cdot \lg \alpha(T) \text{ (кДж/моль)}.$$

Для некоторых элементарных реакций, таких как рекомбинация атомов, радикалов и ионов,  $E \cong 0$ .

Для сложных реакций  $E$ , как правило, – эффективная величина и представляет собой алгебраическую сумму энергий активации отдельных стадий, влияющих на скорость суммарного превращения. В некоторых случаях  $E$  может быть переменной.

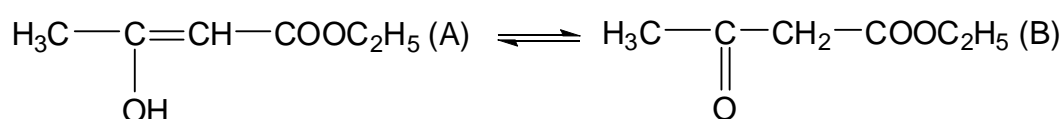
## 4. Кинетика сложных реакций

Сложная реакция состоит из нескольких (нередко из большого числа) элементарных реакций, связанных друг с другом определенным образом через исходные вещества и промежуточные продукты. Механизм сложной реакции можно представить в виде схемы элементарных процессов. В отношении сложных реакций в кинетике возникают две задачи: прямая и обратная.

В настоящей главе рассмотрены все типы сложных реакций, состоящих из двух и трех стадий. Математический анализ сложных реакций с большим числом стадий обычно проводится с использованием компьютеров.

### 4.1. Обратимые (равновесные) реакции

Обратимая реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлении, например:



Через некоторое время в замкнутой системе устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктами реакции. Это равновесие не зависит от того, достигается оно «сверху» ( $C_{A0} = 0$ ) или «снизу» ( $C_{B0} = 0$ ). Если в систему, где установилось равновесие, ввести один из реагентов, то в ней устанавливается новое, динамическое равновесие: обе реакции, прямая и обратная, протекают в состоянии равновесия с равной скоростью.

Характеристики обратимой реакции: кинетическое уравнение и константы скорости прямой и обратной реакции; исходные концентрации реагентов ( $C_A = a_0$ ,  $C_B = b_0$  и т. д.); равновесные концентрации реагирующих веществ  $C_A = a_\infty$ ,  $C_B = b_\infty$  и т. д.; константа равновесия  $K$ , энтальпия равновесного процесса  $\Delta H = RT^2 d\ln K/dT$ ,  $\Delta H = E_1 - E_{-1}$ ; энергия Гиббса  $\Delta G = -RT\ln K$ , энтропия равновесия  $\Delta S^0$ ; время релаксации  $\tau^*$ , за которое система приближается к состоянию равновесия в  $e$  раз, т. е. время, за которое  $(C_0 - C_\infty)/(C_t - C_\infty) = e$ .

Для реакции  $n_A A + n_B B \rightleftharpoons n_X X + n_Y Y$  состояние равновесия достигается, когда  $W_1 = W_{-1}$  и

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_\infty^{n_X} y_\infty^{n_Y}}{a_\infty^{n_A} b_\infty^{n_B}}.$$

### Частные случаи различных равновесных реакций

$$1. A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Z, \tau = (k_1 + k_{-1})^{-1}.$$

При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_Z = 0$ ,  $a_\infty + z_\infty = a_0$ ,

$$W_A = -k_1 C_A + k_{-1} C_Z, W_Z = k_1 C_A - k_{-1} C_Z,$$

$$a_\infty = k_{-1} a_0 \tau, z_\infty = k_1 a_0 \tau,$$

$$\ln \frac{C_A - a_\infty}{a_0 - a_\infty} = -t / \tau, \ln \frac{z_\infty - C_Z}{z_\infty} = -t / \tau,$$

$$C_A = a_0 + (a_0 - a_\infty) e^{-t/\tau}, C_Z = z_\infty (1 - e^{-t/\tau}).$$

При  $t = 0$ ,  $C_A = a_0$ ,  $C_Z = z_0$ ,  $a_\infty + z_\infty = a_0 + z_0$ ,  $a_\infty = k_{-1}(a_0 + z_0)\tau$ ,  $z_\infty = k_1(a_0 + z_0)\tau$ ,

$$\ln \frac{C_A / \tau - k_{-1}(a_0 + z_0)}{k_1 a_0 - k_{-1} z_0} = -t / \tau.$$

$$C_A = k_{-1} \tau (a_0 + z_0) - \tau (k_{-1} z_0 - k_1 a_0) e^{-t/\tau}.$$

$$2. A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} X + Y, \tau = [k_1 + k_{-1}(x_\infty + y_\infty)]^{-1}.$$

При  $t = 0$ ,  $C_A = a_0$ ,  $C_X = 0$ ,  $C_Y = 0$ .

$$W_A = -k_1 C_A + k_{-1} C_X C_Y, W_X = W_Y = k_1 C_A - k_{-1} C_X C_Y,$$

$$a_{\infty} = \frac{1}{4K}(\sqrt{K^2 + 4a_0K} - K)^2, x_{\infty} = y_{\infty} = \frac{1}{2}(\sqrt{K^2 + 4a_0K} - K).$$

$$\ln \frac{(C_A - a_{\infty})(\tau^{-1} + k_{-1}x_{\infty})}{x_{\infty}[\tau^{-1} - k_{-1}(C_A - a_{\infty})]} = -\frac{1}{\tau}, \ln \frac{(x_{\infty} - C_X)(\tau^{-1} - k_{-1}x_{\infty})}{x_{\infty}[\tau^{-1} - k_{-1}(x_{\infty} - C_X)]} = -\frac{1}{\tau}.$$

$$C_X = x_{\infty} - \frac{x_{\infty}\tau^{-1}e^{-t/\tau}}{\tau^{-1} + k_{-1}x_{\infty}(e^{-t/\tau} - 1)},$$

$$C_A = a_0 - C_X.$$

При  $t = 0$ ,  $C_A = 0$ ,  $C_X = x_0$ ,  $C_Y = y_0$ ,  $x_0 = y_0$ ,

$$a_{\infty} = \frac{1}{4K}(\sqrt{K^2 + 4Kx_0} - K)^2, x_{\infty} = y_{\infty} = \sqrt{Ka_{\infty}}.$$

$$C_X = \frac{x_0x_{\infty}}{a_{\infty} + x_{\infty}}\{1 + e^{-t'}[1 - \alpha(e^{-t'} - 1)]^{-1}\},$$

$$t' = \frac{k_{-1}x_0x_{\infty}(x_{\infty} + 2a_{\infty})}{a_{\infty}(x_{\infty} + a_{\infty})}t, \alpha = a_{\infty}^2/x_{\infty}(x_{\infty} + 2a_{\infty}).$$

При  $t = 0$ ,  $C_A = 0$ ,  $C_X = x_0$ ,  $C_Y = y_0$ ,  $x_0 \neq y_0$ ,

$$a_{\infty} = x_0 - x_{\infty}, x_{\infty} = \frac{1}{2}\left[\sqrt{(K + y_0 - x_0)^2 + 4Kx_0} - (K + y_0 - x_0)\right],$$

$$\ln\left[\frac{a_{\infty}(x_0y_0 - a_{\infty})^2}{x_0y_0(a_{\infty} - C_A)} + \frac{a_{\infty}^2}{x_0y_0}\right] = a_{\infty}^{-1}(x_0y_0 - a_{\infty}^2)k_{-1}t = t'.$$

$$C_A/a_{\infty} = 1 - e^{-t'}[1 - a_{\infty}^2(e^{-t'} - 1)/(x_0y_0 - a_{\infty}^2)].$$

$$3. 2A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} X, \tau = (4k_1a_{\infty} + k_{-1})^{-1},$$

$$W_A = -2k_1C_A^2 + 2k_{-1}C_X, W_X = k_1C_A^2 - k_{-1}C_X.$$

При  $t = 0$ ,  $C_A = a_0$ ,  $C_X = 0$ .

$$a_\infty = \frac{1}{4K} \{ \sqrt{1 + 8Ka_0} - 1 \}, \quad x_\infty = \frac{1}{2}(a_0 - a_\infty),$$

$$\ln \frac{[\tau^{-1} + 2k_1(C_A - a_\infty)](a_0 - a_\infty)}{[\tau^{-1} + 2k_1(a_0 - a_\infty)](C_A - a_\infty)} = -\frac{t}{\tau},$$

$$C_A = a_\infty + \frac{(a_0 - a_\infty)\tau^{-1}e^{-t/\tau}}{\tau^{-1} + 2k_1(a_0 - a_\infty)(1 - e^{-t/\tau})} = -\frac{t}{\tau}.$$

При  $t = 0$   $C_A = 0$ ,  $C_X = x_0$ .

$$a_\infty = \frac{1}{4K} [\sqrt{1 + 4Kx_0} - 1],$$

$$\ln \frac{(\tau^{-1} - 2k_1a_\infty)(a_\infty - C_A)}{a_\infty(\tau^{-1} - 2k_1a_\infty + 2k_1C_A)} = -\frac{t}{\tau},$$

$$C_A = a_\infty - \frac{a_\infty\tau e^{-t/\tau}}{\tau^{-1} - 2k_1a_\infty(1 - e^{-t/\tau})}.$$

$$4. \quad A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} X + Y, \quad \tau = [k_1(a_\infty + b_\infty) + k_{-1}(x_\infty + y_\infty)]^{-1},$$

$$W_A = -k_1C_AC_B + k_{-1}C_XC_Y, \quad W_X = k_1C_AC_B - k_{-1}C_XC_Y.$$

При  $t = 0$ ,  $C_A = a_0$ ,  $C_B = b_0$ ,  $a_0 = b_0$ ,  $C_X = C_Y = 0$ .

$$a_\infty = a_0(1 + \sqrt{K})^{-1}, \quad x_\infty = a_0\sqrt{K}(1 + \sqrt{K})^{-1},$$

$$\ln \frac{[\tau^{-1} - (k_1 - k_{-1})(C_A - a_\infty)](a_0 - a_\infty)}{[\tau^{-1} - (k_1 - k_{-1})(a_0 - a_\infty)](a_0 - a_\infty)} = \frac{t}{\tau},$$

$$C_A = a_\infty + \frac{(a_0 - a_\infty)e^{-t/\tau}}{1 + (a_0 - a_\infty)(k_{-1} - k_1)\tau(e^{-t/\tau} - 1)}.$$

При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_B = b_0$ ,  $a_0 \neq b_0$ ,  $C_X = C_Y = 0$ .

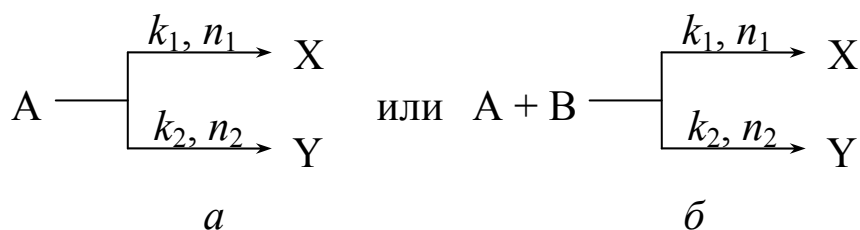
$$2(k-1)a_\infty = \sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Ka_0b_0} - [K(b_0 - a_0) + 2a_0],$$

$$C_A = a_\infty + \frac{x_\infty e^{-t'}}{1 + (a_\infty b_0 - a_0 x_\infty)(2a_\infty b_0 + b_0 x_\infty - a_0 x_\infty)(e^{-t'} - 1)},$$

$$t' = k_1(2a_\infty b_0/x_\infty + b_0 - a_\infty)t.$$

## 4.2. Параллельные реакции

В параллельных реакциях исходное вещество превращается одновременно в несколько продуктов:



При избытке реагента В схема б будет подчиняться кинетическим уравнениям схемы а.

Обозначения:  $C_{A0} = a_0$ ,  $C_X = x$ ,  $C_Y = y$ ,  $x_0 = y_0 = 0$ .

1. Общий случай ( $n_1 \neq n_2$ ).

$$W = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2} = W_1 + W_2,$$

$$-(dx/dC_A) = k_1 / (k_1 + k_2 C_A^{n_2 - n_1}),$$

$$x = \int_{a_0}^{C_A} \frac{dC_A}{1 + k_1^{-1} k_2 C_A^{n_2 - n_1}}.$$

2.  $n_1 = n_2 = n$ .

$$W = k_1 C_A^n + k_2 C_A^n = (k_1 + k_2) C_A^n.$$

При  $n = 1$   $C_A = a_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$ .

Для  $n \neq 1$   $C_A^{1-n} - a_0^{1-n} = (k_1 + k_2)(n-1)t$ ,  
 $x/y = k_1/k_2$ ,  $x/C_A = k_1/(k_1 + k_2)$ .

3.  $n_1 = 0$ ,  $n_2 = 1$ ,  $\kappa = k_1/(k_2 a_0)$ , прямая задача.

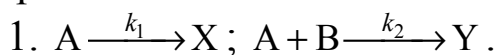
$$-(dC_A/dt) = k_1 + k_2 C_A = k_2(\kappa a_0 + C_A),$$

$$\ln \frac{1 + \kappa}{C_A / a_0 + \kappa} = k_2 t,$$

$$(C_A/a_0) = (\kappa + 1)e^{-k_2 t} - \kappa.$$

### 4.3. Конкурирующие реакции

В конкурирующих реакциях одно вещество реагирует параллельно с несколькими реагентами, которые таким образом конкурируют друг с другом. Такие реакции широко используются для измерения отношений констант скорости реакций.

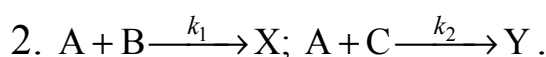


При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_B = b_0$ ,  $C_{X0} = C_{Y0} = 0$ .

$$W_1/W_2 = dC_X/dC_Y = k_1/k_2(b_0 - C_Y),$$

$$k_1/k_2 = C_X/[\ln b_0 - \ln(b_0 - C_Y)].$$

Значения  $k_1$  и  $k_2$  надежнее всего вычислить по начальным скоростям накопления  $X$  и  $Y$ . При  $a_0 \ll b_0$   $C_A = a_0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2 b_0)t]$  и  $k_{\text{эксп}} = \Delta \ln C_A / \Delta t = k_1 + k_2 b_0$ . Если расходом  $B$  можно пренебречь, то  $C_X/C_Y = k_1/k_2 b_0$  и  $k_2/k_1 = C_Y/C_X b_0$ .



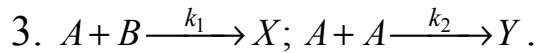


$$\frac{dC_X}{dC_Y} = \frac{k_1 C_B}{k_2 C_C} = \frac{k_1 (b_0 - C_X)}{k_2 (c_0 - C_Y)}.$$

Если  $b_0 \gg C_X$ ,  $c_0 \gg C_Y$ , то  $k_1/k_2 = c_0 C_X / b_0 C_Y$ .

В общем случае

$$\ln \frac{b_0}{b_0 - C_X} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{c_0}{c_0 - C_Y} \quad \text{или} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{\lg[b_0 / (b_0 - C_X)]}{\lg[c_0 / (c_0 - C_Y)]}.$$



Если А – лабильный продукт, который образуется с постоянной скоростью  $W_A$  и вступает только в реакции 1 и 2, то в ходе опыта его концентрация квазистационарна,  $W_A = W_X + 2W_Y$ ,

$$C_A = \frac{k_1 C_B}{4k_2} \left( \sqrt{1 + \frac{8W_A k_2}{k_1^2 C_B}} - 1 \right)$$

и при малой глубине превращения, когда  $C_B \cong C_{B0} = b_0$ ,

$$C_X / C_Y = k_1 b_0 / 2k_2 C_A = 2(\sqrt{1 + 8k_2 W_A / k_1^2 b_0} - 1)^{-1}.$$

Если  $W_X \gg W_Y$ , то  $C_X / C_Y \cong k_1^2 b_0 / 2k_2 W_A$ .

При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_B = b_0$ ,  $C_X = C_Y = 0$ .

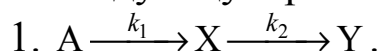
$$\frac{dC_X}{dC_Y} = \frac{\kappa C_B}{4C_A} = \frac{\kappa (b_0 - C_X)}{4(a_0 - C_X - 2C_Y)}, \quad \kappa = 2k_1/k_2.$$

При  $\kappa \neq 1$

$$C_Y = \frac{1}{2} \left\{ (a_0 - b_0) + \frac{\kappa}{\kappa - 1} (b_0 - C_X) - a_0 \left[ 1 - \frac{b_0}{a_0} + (\kappa - 1)^{-1} \right] \left( \frac{b_0}{a_0} \right)^{-\kappa} \left( \frac{b_0}{a_0} - \frac{C_X}{a_0} \right)^{\kappa} \right\}.$$

## 4.4. Последовательные реакции

В последовательных реакциях продукт одной реакции вступает в следующую реакцию и т. д.



Прямая задача (рис. 1).

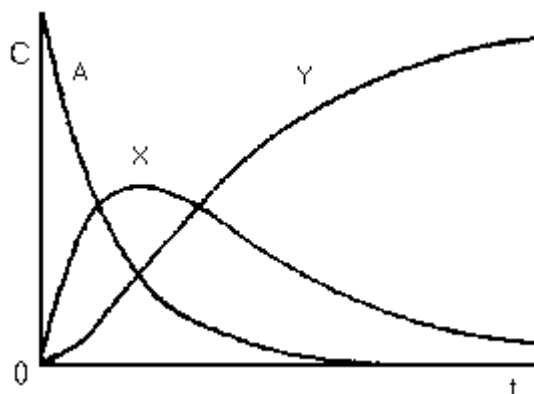


Рис. 1. Кинетические кривые продуктов в простой последовательной реакции  $A \rightarrow X \rightarrow Y$

$$-dC_A/dt = kC_A, C_A = a_0 e^{-k_1 t},$$

$$dC_X/dt = k_1 C_A - k_2 C_X,$$

$$C_X = \frac{k_1 C_A}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

$$\text{При } t = t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

$$C_{X\max} = a_0 (k_2 / k_1)^{k_2 / (k_1 - k_2)} \text{ и}$$

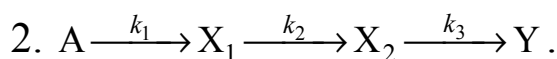
$$C_Y = a_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right).$$

**Обратная задача.** Константа скорости  $k_1$  может быть найдена из кинетической кривой расходования A, а отношение  $\kappa = k_2/k_1$

вычислено из величины  $C_{X_{\max}}$  путем решения трансцендентного уравнения  $\lg(C_{X_{\max}}/a_0) = \kappa \cdot \lg[\kappa/(1 - \kappa)]$ .

Константу скорости  $k_2$  можно найти как отношение

$$k_2 = W_{X_{\max}}/C_{X_{\max}}.$$

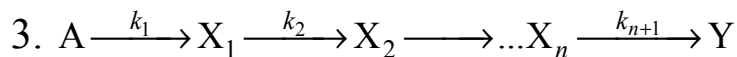


Начальные условия:  $t = 0$ ,  $C_A = a_0$ ,  $C_{X_1} = C_{X_2} = C_Y = 0$ .

$$C_A = a_0 e^{-k_1 t}, \quad C_{X_1} = a_0 k_1 (k_2 - k_1)^{-1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}),$$

$$C_{X_2} = k_1 k_2 a_0 \left( \frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right),$$

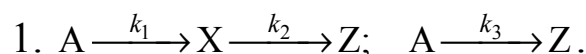
$$C_Y = a_0 \left( 1 - \frac{k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{k_1 k_3 e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right).$$



При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_{X_1} = C_{X_2} = \dots = C_Y = 0$ ,

$$C_{X_j} = a_0 \prod_{i=1}^j k_i \sum_{i=1}^{i=j} e^{-k_j t} \bigg/ \prod_{i=1}^{i \neq j+1} (k_{j+2} - k_j).$$

## 4.5. Последовательно-параллельные реакции



При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_X = C_Z = 0$ .

$$-dC_A/dt = (k_1 + k_3)C_A, \quad dC_Z/dt = k_3 C_A + k_2 C_X,$$

$$C_X = \frac{a_0(k_1 + k_3)}{k_2 - k_1 - k_3} (e^{-(k_1 + k_3)t} - e^{-k_2 t}),$$

$$\frac{dC_Z}{d\Delta C_A} = \frac{k_3}{k_1 + k_3} + \frac{k_2}{k_1 + k_3} \frac{C_X}{C_A}.$$

Когда  $k_2 C_X \ll k_1 C_A$ ,  $\frac{dC_Z}{d\Delta C_A} = \frac{k_3}{k_1 + k_3}$ ,  $C_X \cong \frac{k_1 C_A}{k_1 + k_3}$ ,

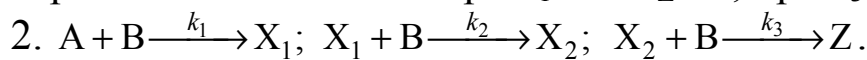
$$-\frac{dC_Z}{d\Delta C_A} \cong \frac{k_3}{k_1 + k_3} + \frac{k_2}{(k_1 + k_3)^2} \frac{a_0 - C_A}{C_A};$$

при  $a_0 - C_A \ll a_0$

$$-\frac{C_Z}{\Delta C_A} \cong \frac{k_3}{k_1 + k_3} + \frac{1}{2a_0} \frac{k_1 k_2}{(k_1 + k_3)^2} \Delta C_A = a + b \Delta C_A,$$

где  $a = \frac{k_3}{k_1 + k_3}$ ,  $b = \frac{1}{2a_0} \frac{k_1 k_2}{(k_1 + k_3)^2}$ .

Это соотношение можно использовать и для того, чтобы различать случаи последовательного (через X) и параллельного превращения A в Z: если A превращается последовательно в X, а затем в Z, то  $a = 0$ ,  $b \neq 0$ , при прямом превращении A в Z  $a \neq 0$ ,  $b = 0$ , при последовательно-параллельном превращении  $a \neq 0$ ,  $b \neq 0$ . Можно использовать и временную зависимость кинетической кривой накопления Z: при  $k_1 = 0$   $C_Z \sim t$ ; при  $k_3 = 0$   $C_Z \sim t^2$ .



Начальные участки кинетических кривых описываются уравнениями:

$$dC_{X_1}/dt = k_1 C_A C_B, \quad C_{X_1} \cong k_1 a_0 b_0 t;$$

$$dC_{X_2}/dt = k_2 C_B C_{X_1}, \quad C_{X_2} \cong \frac{1}{2} k_1 k_2 a_0 b_0^2 t^2.$$

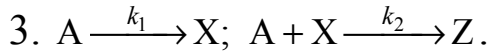
Соотношение между концентрациями – уравнениями:

$$-\frac{dC_{X_1}}{dC_A} = \frac{k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_{X_1}}{k_1 C_A C_B} = \frac{k_1 C_A - C_{X_1}}{k C_A},$$

$$C_{X_1} = \frac{\kappa_1}{1-\kappa_2} C_A + \frac{\kappa_1}{\kappa_2-1} \left( \frac{C_A}{a_0} \right)^{1/\kappa_1} a_0,$$

$$\frac{C_{X_1}}{a_0} = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{(1-\kappa_2)(\kappa_1-1)} \left( \frac{C_A}{a_0} \right)^{1/\kappa_1} + \frac{\kappa_1 \kappa_2 C_A a_0^{-1}}{(1-\kappa_1)(1-\kappa_1 \kappa_2)} + \frac{\kappa_1 \kappa_2^2}{(1-\kappa_1)(1-\kappa_1 \kappa_2)} \left( \frac{C_A}{a_0} \right)^{1/\kappa_1 \kappa_2},$$

где  $\kappa_1 = k_1/k_2$ ;  $\kappa_2 = k_2/k_3$ .

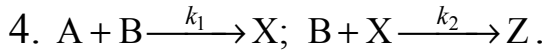


При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_X = C_Z = 0$ .

$$-dC_A/dt = k_1 C_A + k_2 C_A C_X,$$

$$dC_X/dt = k_1 C_A - k_2 C_A C_X,$$

$$\frac{C_X}{\kappa} + 2 \ln \left( 1 - \frac{C_X}{\kappa} \right) = \frac{a_0}{\kappa} \left( 1 - \frac{C_A}{a_0} \right).$$



При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_B = b_0$ ,  $C_X = C_Z = 0$ ,  $\kappa = k_2/k_1$ .

$$W_A = -dC_A/dt = k_1 C_A C_B,$$

$$W_B = -dC_B/dt = (k_1 C_A + k_2 C_X) C_B,$$

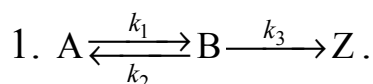
$$dC_X/dt = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_X = 2W_A - W_B,$$

$$C_X/C_A = (\kappa - 1)^{-1} [1 - (C_A/a_0)^{\kappa(1-\kappa)}]$$

$$C_{X_{\max}} = a_0 \kappa^{\kappa/(1-\kappa)} \text{ для } \kappa \neq 1,$$

$$C_{X_{\max}} = a_0 e^{-1} \text{ для } \kappa = 1.$$

## 4.6. Последовательные реакции с равновесными стадиями



При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_B = C_Z = 0$ .

$$-dC_A/dt = k_1 C_A - k_2 C_B,$$

$$dC_B/dt = k_1 C_A - (k_2 + k_3) C_B,$$

$$dC_Z/dt = k_3 C_B,$$

$$C_A = \frac{a_0}{r_2 - r_1} \left[ (r_2 - k_1) e^{-r_1 t} - (r_1 - k_1) e^{-r_2 t} \right],$$

$$C_B = \frac{a_0 k_1}{r_2 - r_1} (e^{-r_1 t} - e^{-r_2 t}),$$

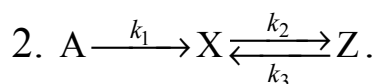
$$C_Z = a_0 \left( 1 - \frac{r_2}{r_2 - r_1} e^{-r_1 t} + \frac{r_1}{r_2 - r_1} e^{-r_2 t} \right),$$

где  $r_1 = \frac{1}{2}(\alpha - \beta)$ ;  $r_2 = \frac{1}{2}(\alpha + \beta)$ ;  $\alpha = k_1 + k_2 + k_3$ ;  $\beta = \sqrt{\alpha^2 - 4k_1 k_3}$ .

Максимальная концентрация продукта В достигается при

$$t_{\max} = \frac{k_1}{r_2 - r_1} \ln \frac{r_2}{r_1}.$$

Если  $k_1 \gg k_2$ , то достаточно быстро (за время  $t \approx k_2^{-1}$ ) устанавливается равновесие и реакция протекает со скоростью, близкой к  $W = k_3 \frac{k_1}{k_2} C_A$ , т. е. по закону псевдомономолекулярной реакции.



При  $t = 0$   $C_A = a_0$ ,  $C_X = C_Z = 0$ .

При  $t \rightarrow \infty$   $C_X \rightarrow C_{X\infty}$ ,  $C_Z \rightarrow C_{Z\infty}$ .

$$-dC_A/dt = k_1 C_A,$$

$$dC_X/dt = k_1 C_A + k_3 C_Z - k_2 C_X,$$

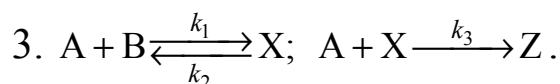
$$C_A = a_0 e^{-k_1 t},$$

$$C_X = C_{X\infty} (k_2 + k_3 - k_1)^{-1} \{a_0 (k_1 - k_2) e^{-k_1 t} - [k_2 C_{X\infty} - C_{Z\infty} (k_3 - k_1)] e^{-(k_2 + k_3)t}\},$$

$$C_Z = C_{Z\infty} - (k_2 + k_3 - k_1)^{-1} \{a_0 k_2 e^{-k_1 t} - [k_2 C_{X\infty} - C_{Z\infty} (k_3 - k_1)] e^{-(k_2 + k_3)t}\}.$$

Максимальная концентрация продукта X достигается при

$$t_{\max} = [k_1^2 / (k_2 + k_3 - k_1)] \cdot \ln[k_2 / (k_1 - k_3)].$$



При  $t = 0$ ,  $C_A = a_0$ ,  $C_B = b_0$ ,  $C_X = C_Z = 0$ .

$$-dC_A/dt = k_1 C_A C_B - k_2 C_X + k_3 C_A C_X,$$

$$-dC_B/dt = k_1 C_A C_B - k_2 C_X,$$

$$dC_X/dt = k_1 C_A C_B - k_2 C_X - k_3 C_A C_X.$$

Если равновесие устанавливается быстро, т. е.  $k_2 \gg k_3 C_A$ , то можно считать  $C_X = K C_A C_B$ , где  $K = k_1 / k_2$  и

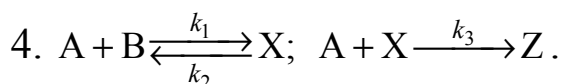
$$-2 \frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_3 K C_A^2 C_B.$$

Наоборот, если  $k_2 < k_3 C_A$ , то реакцию можно рассматривать как последовательную.

Если при  $t = 0$   $C_X = x_\infty$ , а концентрации остальных продуктов равны нулю и в ходе реакции быстро устанавливается равновесная концентрация А:  $C_A = k_2 C_X / (k_1 C_B + k_3 C_X)$ , то

$$\frac{dC_X}{dt} = \frac{2k_2 k_3 C_X^2}{k_1 C_B + k_3 C_X} \quad \text{и} \quad \frac{C_X}{W_X} = \frac{1}{2k_2} + \frac{k_1}{2k_2 k_3} \frac{C_B}{C_X}.$$

Последняя зависимость позволяет найти  $k_2$  и  $k_3$ .



Предположим, что в системе быстро достигается стационарная концентрация X:

$$C_X = k_1 C_A C_B / (k_2 + k_4 C_D),$$

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_4 C_A C_B C_D}{k_2 + k_4 C_D} + k_3 C_A C_D,$$

$$k_{\text{эксп}} = \frac{W}{C_A} = \frac{\Delta \ln C_A}{\Delta t} = \left( \frac{k_1 k_4 C_B}{k_2 + k_4 C_D} + k_3 \right) C_D = k' C_D,$$

$$\lim_{C_B \rightarrow 0} k_1 = k_3, \quad \lim_{C_B \rightarrow 0} k' = \frac{k_1 k_4}{k_2} C_B.$$

## 4.7. Метод квазистационарных концентраций

Широко распространены реакции, в которых образуются и реагируют активные промежуточные частицы: атомы, свободные радикалы, лабильные комплексы, химически активные ионы и ионы-радикалы. Эти частицы настолько активно вступают в реакцию, что в системе очень быстро устанавливается динамическое равновесие. Начиная с некоторого времени – времени установления динамического равновесия – концентрация таких активных частиц квазистационарна, т. е. очень близка к



концентрации, которая определяется равенством скоростей образования и расходования этих частиц.

**Стационарная концентрация.** При протекании в системе обратимой реакции, например,  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Z$ , концентрации реагентов стремятся к своим равновесным значениям:  $C_A \rightarrow a_\infty$ ,  $C_Z \rightarrow z_\infty$ , которые при постоянных условиях сохраняются постоянными (стационарными). Концентрацию А можно рассматривать как стационарную и практически равную  $a_\infty$ , если  $(C_A - a_\infty) < \delta a_\infty$ , где  $\delta a_\infty$  – относительная погрешность в измерении  $C_A$ . Поскольку разность  $C_A - a_\infty$  убывает экспоненциально во времени  $(C_A - a_\infty)/a_\infty = e^{-t/\tau^*}$ , то  $C_A \approx a_\infty$  при  $t > -\tau^* \ln \delta a_\infty = 7(k_1 + k_{-1})^{-1}_\infty$ , если  $\delta a_\infty = 0,001$ . Таким образом, когда в системе протекают только обратимые реакции, стационарная концентрация реагентов устанавливается за время порядка  $10\tau^*$ .

**Квазистационарная концентрация.** Если промежуточный продукт Х образуется со скоростью  $W_1$ , а расходуется с константой скорости  $k_2$  (это может быть и сумма удельных скоростей его расходования), то его концентрация близка к квазиравновесной  $\tilde{C} = W_1/k_2$  для  $t > k_2^{-1}$  и при условии  $dC_X/dt \ll dW_1/dt$ .

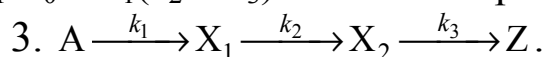
### Примеры.

1.  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} X \xrightarrow{k_3} Y$ , равновесие устанавливается быстро.

Пусть  $k_1 > k_2 > k_3$ . Тогда приближенно можно считать концентрацию Х такой же, как в обратимой реакции  $A \rightleftharpoons X$ , т. е.  $\tilde{C}_X = k_1 k_2^{-1} C_A$ , а  $W_Y = k_3 \tilde{C}_X = k_1 k_2^{-1} k_3 C_A$ . Превращение А в Y в такой системе подобно реакции  $A \xrightarrow{k} Y$ , где  $k = k_1 k_2^{-1} k_3$  и  $C_Y = (1 - e^{-kt})$ . Погрешность в вычислении  $C_Y$  при таком приближении равна концентрации Х. При строгом решении задачи  $\Delta C_Y / a_0 = k_1 k_2^{-1} e^{-k_3 t}$  и при  $t = t_{1/2} = k^{-1} \ln 2$  (период полупревращения А) относительная погрешность  $\Delta C_Y / a_0 = k_1 k_2^{-1} 2^{k_1 k_2} \approx k_1 k_2^{-1}$ . При допустимой погрешности в 1 % квазистационарное приближение можно использовать для случаев с  $k_2 \geq 100 k_1$ .

2.  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} X \xrightarrow{k_3} Y$ , общий случай ( $k_1 > k_2$  и  $k_1 > k_3$ ).

Приближенно считаем равными скорости образования и распада X:  $k_1 C_A = (k_2 + k_3) \tilde{C}_X$ ,  $\tilde{C}_X = k_1(k_2 + k_3)^{-1} C_A$ , а  $W_Y = -W_A = k_3 \tilde{C}_X = k_1 k_3 (k_2 + k_3)^{-1} C_A$  и  $C_Y = a_0(1 - e^{-kt})$ , где  $k = k_1(k_2 + k_3)^{-1}$ . Погрешность в вычислении  $C_Y$  равна  $\Delta C_Y/a_0 = k_1(k_2 + k_3)^{-1} e^{(k_2 + k_3)t}$  и при  $t = t_{1/2}$   $\Delta C_Y/a_0 \cong k_1(k_2 + k_3)^{-1}$ .



Квазистационарные концентрации  $X_1$  и  $X_2$  равны  $\tilde{C}_{X_1} = k_1 k_2^{-1} C_A$ ,  $\tilde{C}_{X_2} = k_1 k_3^{-1} C_A$ . В квазистационарном приближении реакция протекает подобно реакции  $A \xrightarrow{k_1} Z$ ,  $C_Z = a_0(1 - e^{-k_1 t})$ . Погрешность в вычислении  $C_Z$  в квазистационарном приближении  $\Delta C_Z/C_A \cong k_1(k_2^{-1} + k_3^{-1})$ . При допустимой погрешности в 1 % приближение применимо, когда  $(k_2^{-1} + k_3^{-1}) \leq 0,01 k_1^{-1}$ .

Из рассмотренных примеров видно, что в квазистационарном режиме скорости образования и распада промежуточного продукта очень близки (почти равны), но во времени соотношение этих скоростей изменяется. В этом изменении и заключается отличие стационарного приближения от квазистационарного: концентрация  $C \rightarrow C_\infty \neq 0$  ( $C_\infty = \text{const}$ ) и квазистационарна, если при  $t \rightarrow \infty$   $C \rightarrow \tilde{C}$ , но квазиравновесная концентрация  $\tilde{C}$  меняется во времени, так как изменяются условия динамического равновесия. Метод квазистационарных концентраций широко используют при анализе механизмов цепных, каталитических и ферментативных реакций.

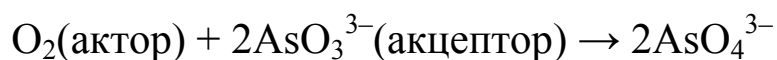
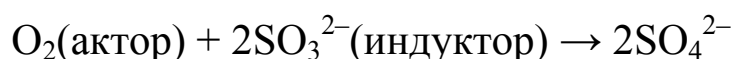
## 4.8. Сопряженные реакции

Химическая индукция – явление, когда одна химическая реакция вызывает (индуцирует) протекание в системе другой химической реакции, не осуществимой в отсутствие первой. Две реакции, из которых одна индуцирует протекание другой, называют сопряженными. Примером сопряженной реакции может служить совместное окисление молекулярным кислородом сульфит- и арсенит-ионов. Сульфит-ион в водном растворе окисляется кислородом; арсенит-ион не окисляется. Однако если в водном растворе присутствуют и сульфит- и арсенит-ионы, то происходит их

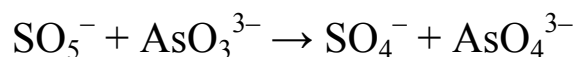
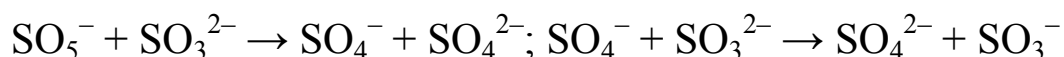
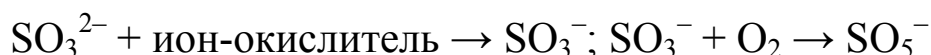
совместное окисление, т. е. окисление сульфит-иона индуцирует окисление арсенит-иона.

Вещество, которое, реагируя с одним из исходных веществ, индуцирует превращение другого, называют *индуктором* (I); исходное вещество, самопроизвольно реагирующее с индуктором, – *актором* (A), а вещество, вступающее в реакцию с актором только в присутствии индуктора, – *акцептором* (C).

В приведенном примере эти роли распределяются следующим образом:

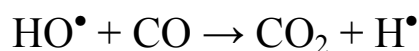


Причина химической индукции – возникновение в процессе реакции активных частиц (R), которые взаимодействуют как с индуктором, так и с акцептором, вызывая расхождение последнего. Такими активными промежуточными продуктами могут быть свободные радикалы, промежуточные окисленные формы ионов, лабильные комплексы и т. д. В приведенном примере в качестве такого активного промежуточного продукта выступает ион-радикал:



Последняя реакция и обуславливает индукцию.

Реакция  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  идет только при достаточно высоких температурах. В системе, где протекает реакция  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , окисляется и CO. Здесь  $\text{O}_2$  – актор;  $\text{H}_2$  – индуктор; CO – акцептор. Индукция обусловлена образованием радикала гидроксила в цепной реакции окисления водорода, который окисляет CO:



Количественной мерой химической индукции служит *фактор индукции*  $\Phi$ , представляющий собой отношение скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора:  $\Phi = W_A/W_I$ .

Сопряженные реакции имеют огромное значение в биологии. Биосинтез белков и нуклеиновых кислот в клетке идет с увеличением изобарного потенциала потому, что сопряженно с синтезом происходит гидролиз одной из пиррофосфатных связей молекулы аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), который сопровождается, наоборот, уменьшением изобарного потенциала. В свою очередь, образование АТФ приводит к росту  $\Delta G$  и идет как сопряженная реакция с процессами окисления.

## Список литературы

1. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1974. – 463 с.
2. Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1998. – 391 с.
3. Денисов, Е. Т. Химическая кинетика / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
4. Бенсон, С. Основы химической кинетики / С. Бенсон. – М.: Мир, 1964. – 572 с.

## Оглавление

<b>1. Основные понятия химической кинетики.....</b>	<b>3</b>
1.1. Предмет химической кинетики.....	3
1.2. Основные понятия химической кинетики .....	5
1.3. Кинетическая классификация химических реакций .....	10
1.4. Кинетическая кривая.....	19
<b>2. Закон действия масс .....</b>	<b>20</b>
2.1. Скорость химической реакции .....	20
2.2. Формулировка закона.....	22
2.3. Реакции первого и второго порядка.....	24
2.4. Методы определения порядка реакции.....	26
2.5. Константа скорости химической реакции .....	29
<b>3. Уравнение Аррениуса. Энергия активации .....</b>	<b>33</b>
<b>4. Кинетика сложных реакций .....</b>	<b>35</b>
4.1. Обратимые (равновесные) реакции .....	35
4.2. Параллельные реакции .....	39
4.3. Конкурирующие реакции.....	40
4.4. Последовательные реакции.....	42
4.5. Последовательно-параллельные реакции .....	43
4.6. Последовательные реакции с равновесными стадиями .....	46
4.7. Метод квазистационарных концентраций.....	48
4.8. Сопряженные реакции.....	50
<b>Список литературы.....</b>	<b>53</b>

Учебное издание

# Формальная кинетика

## *Методические указания*

Составители:

**Плисс Евгений Моисеевич**

**Гробов Алексей Михайлович**

**Сирик Андрей Владимирович**

**Тихонов Иван Викторович**

**Русаков Александр Ильич**

Редактор, корректор И. В. Бунакова

Верстка Е. Л. Шелехова

Подписано в печать 26.10.2009. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бум. офсетная. Гарнитура "Times New Roman".

Усл. печ. л. 3,25. Уч.-изд. л. 2,01.

Тираж 50 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен  
в редакционно-издательском отделе Ярославского  
государственного университета им. П. Г. Демидова.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет  
им. П. Г. Демидова.

150000, Ярославль, ул. Советская, 14.







# **Формальная кинетика**