

Министерство образования и науки Российской Федерации

Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности

Л.И. Холохонова
Е.В. Короткая

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие для студентов вузов

Кемерово 2004

УДК 541.18 (075)
ББК 24.5
Х 73

Печатается по решению редакционно-издательского совета Кемеровского технологического института пищевой промышленности в авторской редакции

Рецензенты: зав. кафедрой общей и неорганической химии КемГТУ,
профессор **Т.Г. Черкасова**;

зав. кафедрой химии Кемеровского государственного
сельскохозяйственного института, к.х.н., доцент
М.М. Колосова.

Холохонова Л.И., Короткая Е.В. Кинетика химических реакций:
Учебное пособие. – / Кемеровский технологический институт пище-
вой промышленности. – Кемерово, 2004. – 80 с.

ISBN – 5–89289–225–5

Пособие освещает основные разделы формальной и теоретиче-
ской кинетики, рассматривает методы решения типичных задач.
Учебное пособие составлено в соответствии с программой дисципли-
ны «Физическая химия» и предназначено для студентов технологиче-
ских специальностей всех форм обучения.

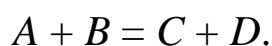
«Читай внимательно,
понимай правильно,
запоминай надолго».

Старинное заклинание. (Предохраняет от неудач на экзаменах, произносить 3 раза перед каждым прочтением научного текста).

Глава 1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

1.1. Термодинамический и кинетический критерии реакционной способности системы

Оценивая возможность получения неких веществ (C и D), из заданных исходных продуктов (A и B), исследователь в первую очередь анализирует реакционную систему с точки зрения термодинамики. Отрицательное изменение свободной энергии ($\Delta G < 0$) – есть необходимое условие протекания в реакционной смеси при постоянных P и T , интересующей нас реакции:



Стандартный изобарный потенциал этой реакции (ΔG^0) позволит оценить насколько глубоко пройдет процесс, как много исходных веществ превратится в продукты, прежде чем наступит равновесие.

Однако, даже, если термодинамический прогноз окажется благоприятным; т.е. реакция способна самопроизвольно протекать в данных условиях ($\Delta G < 0$) и константа равновесия достаточно велика, ($\Delta G^0 \ll 0$, $K_p \gg 1$), чтобы обеспечить значительный выход продукта, остается ещё вопрос о времени, в течение которого установится равновесие. Только, если скорость реакции окажется подходящей, можно считать систему достаточно «реакционноспособной».

Интересно заметить, что свободная энергия системы, стремление которой к минимуму – есть движущая сила химического процесса, не находится в какой либо прямой связи с его скоростью. Реакция, очень выгодная с точки зрения термодинамики, может, тем не менее, протекать медленно, и наоборот, некоторые не очень выгодные процессы протекают весьма быстро.

Область химии, занимающаяся изучением скоростей химических реакций, называется химической кинетикой.

Исследователю важно уметь пользоваться как термодинамическим, так и кинетическим критериями реакционной способности системы.

Изучение кинетики химических процессов имеет большое тео-

ретическое и практическое значение, так как позволяет выяснить механизм реакций, открывая пути для сознательного управления процессом; появляется возможность ускорять желательные и замедлять нежелательные химические реакции.

Химическая кинетика, как и термодинамика, является теоретической базой химической технологии. Поэтому состояние и достижения науки в области кинетики и катализа в значительной степени определяют технический уровень производства в химической промышленности.

Для разработки высокоэффективных процессов необходимо, прежде всего, найти кинетические уравнения, описывающие процесс, константы скоростей и зависимости их от различных факторов. Нужны высокоэффективные селективные катализаторы. Решение этих задач осуществляется на базе законов химической кинетики. На современном этапе развития теории химической кинетики центральной является проблема зависимости реакционных свойств химической системы от строения молекул реагирующих веществ. В этом направлении за последние десятилетия на базе квантовой теории химической связи достигнуты важные для науки и практики результаты.

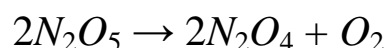
Раздел химической кинетики, который математически описывает зависимость скорости реакций от концентрации реагентов, называется формальной кинетикой. Аппарат формальной кинетики позволяет рассчитать количество всех участников реакции в любой момент времени.

Теоретическая кинетика ставит задачу вычислить скорости химических процессов, исходя из строения реагирующих молекул, и предсказать основные кинетические закономерности.

1.2. Основные понятия. Скорость реакции

Механизм реакции, по которому исходные реагенты превращаются в конечные продукты, обычно состоит из ряда последовательных и (или) параллельных стадий, которые считают **элементарными реакциями**.

Например, тщательное изучение механизма реакции разложения оксида азота (V):



показывает, что в реакционной смеси идут несколько процессов, протекающих с разными скоростями:

1	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$	мономолекулярная элементарная реакция (медленная)
1	$N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$	мономолекулярная элементарная реакция (быстрая)
1	$NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$	бимолекулярная элементарная реакция (быстрая)
2	$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$	бимолекулярная элементарная реакция (быстрая)
<hr/>		
	$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$	суммарное уравнение сложной реакции*

В любом элементарном акте участвует одна, две или (очень редко) три частицы. Таким образом, для каждой элементарной реакции можно указать её **молекулярность**.

В **мономолекулярных** реакциях участвует **одна** молекула, которая либо распадается на две части, либо перегруппировывает свои атомы.

В **бимолекулярном** процессе происходит столкновение **двух** частиц, что приводит к их химическому превращению.

Тримолекулярные элементарные реакции, в которых происходит одновременное столкновение **трёх** частиц с последующим образованием продуктов, обнаруживаются редко. Вероятность истинной тримолекулярной стадии в газовой фазе очень мала: тройные столкновения происходят гораздо реже (1:1000), чем двойные.

Если речь пойдет о кинетике элементарных реакций, мы будем пользоваться термином **«скорость элементарной химической реакции»**.

Под термином **«скорость элементарной реакции»** понимают **число молекул (или молей) исходного вещества, реагирующих за единицу времени в единице объема реакционной смеси**.

Скорости элементарных реакций определяются строением массой реагирующих молекул и могут быть рассчитаны теоретически, например, с помощью теории активных столкновений или активированного комплекса, о которых подробно пойдет речь во 2^{ой} главе настоящего пособия.

В случае сложных (многостадийных) химических реакций (или тех, механизм которых неизвестен) под термином **«скорость химической реакции»** понимают скорость процесса, описываемого определенным **суммарным уравнением** химической реакции.

* Суммирование уравнений отдельных стадий реакции с многостадийным механизмом должно всегда приводить к химическому уравнению полной реакции

вещества вступающего в реакцию, уменьшается, т.е. $n_{A_i}(\text{в момент } t_2) < n_{A_i}(\text{в момент } t_1)$, значит выражение dn_{A_i}/dt — отрицательно, чтобы не исказить физический смысл понятия «скорости химического превращения», следует в математическое выражение скорости исчезновения исходных веществ ставить знак «-».

Обратите
внимание!

Оценивая скорость исчезновения (или появления) реагента в системе, следует указывать, по какому именно веществу определена скорость.

Например, изучая реакцию: $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$, можно измерять скорость исчезновения HJ , либо скорость образования продуктов H_2 или J_2 . Так как из 2 молей HJ образуется по одному молю H_2 или J_2 (см. уравнение реакции), то, скорость исчезновения HJ вдвое больше скорости образования H_2 или J_2 .

$$-\frac{dn_{HJ}}{dt \cdot V} = 2 \frac{dn_{H_2}}{dt \cdot V} = 2 \frac{dn_{J_2}}{dt \cdot V}$$

Упражнение

Начальная скорость реакции $A + 2B = 3C + D$ по веществу A составила $0,4$ моль/дм³·час. Какими будут численные значения начальной скорости данной реакции по веществу B , веществу C , веществу D ?

Математическое выражение скорости реакции в системе постоянного объема ($V = \text{const}$)

Если объем реакционной смеси остается неизменным ($V = \text{const}$), то выражение (1.1) можно преобразовать:

$$-\frac{dn_{A_i}}{dt} \frac{1}{V} = -\frac{d \frac{n_{A_i}}{V}}{dt} = -\frac{dc_{A_i}}{dt}$$

где $c_{A_i} = n_{A_i}/V$ — количество молей вещества A_i в единице объема смеси, т.е. концентрация вещества A_i .

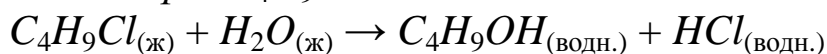
Таким образом, если объем реакционной смеси не меняется ($V = \text{const}$), то

скорость превращения вещества A_i есть изменение концентрации этого вещества в единицу времени:

$$\boxed{v_{no A_i} = -\frac{dc_{A_i}}{dt}} \quad (1.3)$$

Упражнение

При смешении бутилхлорида C_4H_9Cl с водой образуется бутиловый спирт C_4H_9OH и соляная кислота:



В начальный момент концентрация C_4H_9Cl в смеси составляла $0,1000$ моль/дм³. Экспериментально измерена концентрация C_4H_9Cl в различные моменты времени после смешения бутилхлорида и воды, и получены данные, приведенные в таблице (1.1):

Таблица 1.1

Время, сек	Концентрация C_4H_9Cl , моль/дм ³	Средняя скорость, моль/дм ³ ·сек
0	0,1000	$1,90 \cdot 10^{-4}$
50	0,0905	$1,70 \cdot 10^{-4}$
100	0,0820	?
150	0,0741	?
200	0,0671	?
300	0,05490	?
400	0,0448	?
500	0,0368	?
800	0,0200	?
1000	0	

Экспериментальные данные позволяют определить среднюю скорость превращения C_4H_9Cl в различные промежутки времени. Из таблицы (1.1) видно, что за промежуток времени, равный 50 сек, концентрация уменьшилась с $0,1000$ моль/л до $0,0905$ моль/дм³. Следовательно, средняя скорость реакции за этот 50-секундный промежуток времени составляет:

$$v_{cp} = -\frac{(0,0905 - 0,1000)}{(50 - 0)} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{сек}$$

Аналогичным образом можно вычислить среднюю скорость за другие промежутки времени.

Задание

Пользуясь данными таблицы (1.1), вычислить среднюю скорость превращения C_4H_9Cl за промежутки времени, начиная с 50 до 100 сек с момента начала реакции; со 100 до 150 сек; со 150 до 200 сек; с 200 до 300 сек; с 300

до 400 сек; с 400 до 500 сек; с 500 до 800 сек. Как меняется (увеличивается или уменьшается) скорость реакции с течением времени? Почему?

Экспериментальные данные, приведенные в таблице 1.1, можно представить в графическом виде, как сделано на рис. 1.1.

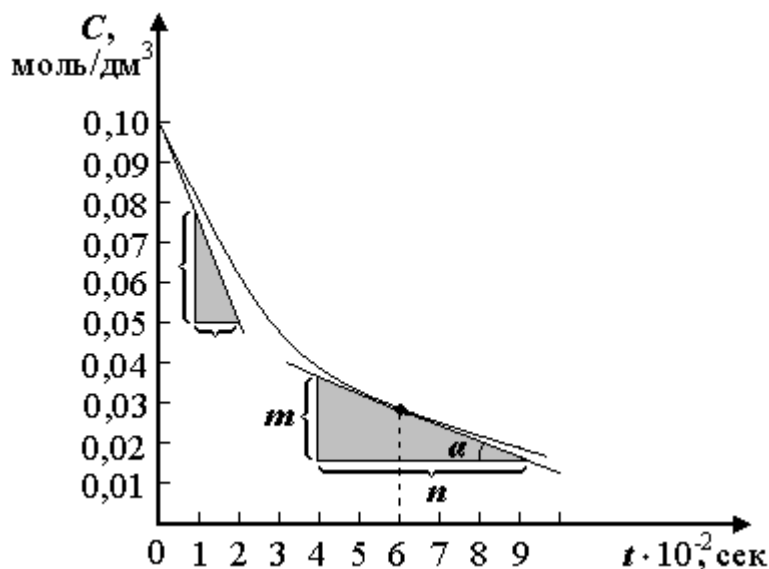


Рис. 1.1. Зависимость концентрации бутилхлорида от времени.

С помощью кривой, описывающей зависимость концентрации C_4H_9Cl от времени, можно определить мгновенную скорость реакции, т.е. её скорость в конкретный момент времени, а не среднюю скорость за соответствующий промежуток времени.

Мгновенная скорость определяется наклоном касательной к кривой $C = f(t)$ в интересующий нас момент времени t_i . На рис. 1.1 изображены две такие касательные: одна при $t = 0$, другая при $t = 600$ сек. Тангенс угла наклона этих касательных дает значение мгновенной скорости в указанные моменты времени. Например, для $t = 600$ сек имеем:

$$\text{мгновенная скорость} = -\frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{m}{n} \quad (1.4)$$

Задание

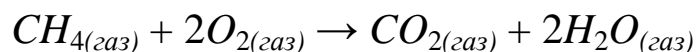
По данным таблицы 1.1 построить график $C = f(t)$ и оценить мгновенную скорость превращения C_4H_9Cl в момент времени $t=0$ (начальная скорость реакции) и $t=500$ сек. Как связана скорость превращения C_4H_9Cl со скоростью образования C_4H_9OH ?

1.3. Классификация химических реакций

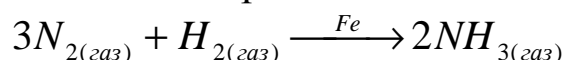
Химические реакции можно условно разделить на некоторые группы, отличающиеся с точки зрения их кинетики рядом специфических особенностей.

По агрегатному состоянию реакционной среды различают:

1) газодые реакции; 2) реакции в растворах; 3) реакции в твердых средах (твердофазные). Если исходные вещества, продукты и среда образуют одну фазу (жидкую или газообразную), то реакцию называют **гомогенной**. Если реагенты находятся в разных агрегатных состояниях, или химическое превращение происходит на фазовой границе, то это – **гетерогенная** реакция. Например, реакция горения метана:



– гомогенная реакция, протекающая в газовой фазе, а реакция синтеза аммиака на железном катализаторе:



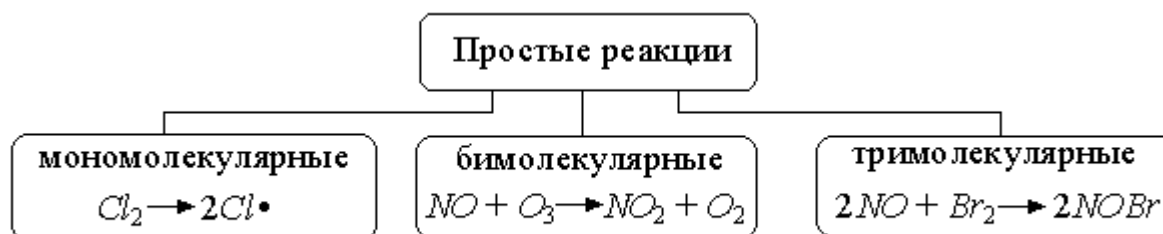
– гетерогенная реакция, идущая на границе твердое тело – газ.

С учетом особенностей элементарных актов реакции могут быть отнесены к следующим группам:

1) каталитические, 2) фотохимические, 3) цепные, 4) электрохимические. Это многостадийные процессы, протекающие по сложным механизмам, но они выделяются в самостоятельные группы, так как имеют специфические особенности и подчиняются некоторым общим закономерностям.

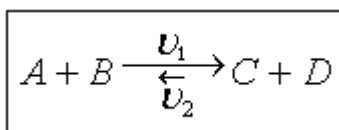
По сложности механизма химического превращения реакции разбивают на **простые** и **сложные**.

Простыми называют реакции, протекающие в одну стадию.



Реакции, протекающие в несколько стадий, называют **сложными**. Различают несколько видов сложных химических реакций.

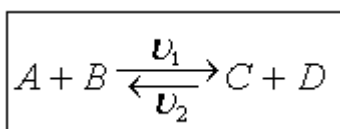
1. Кинетически обратимые (двусторонние) и кинетически необратимые (односторонние) реакции:



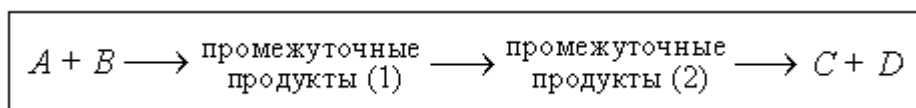
Каждая химическая реакция, протекающая слева направо, сопровождается обратной реакцией, протекающей справа налево. Общая скорость определяется разностью скоростей прямой и обратной реакции.

Если скорость прямой реакции во много раз больше обратной, то общая скорость процесса будет определяться скоростью прямой реакции. Такие реакции называют **кинетически необратимыми** или односторонними.

Реакции, в которых скорости прямой и обратной реакции соизмеримы, называют **кинетически обратимыми** или двусторонними реакциями.

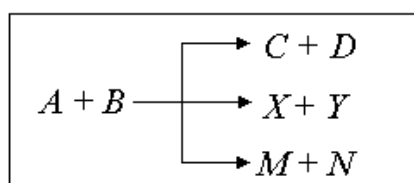


2. Последовательные реакции:



Большинство реальных химических процессов протекает через ряд последовательных химических реакций. Каждая из этих последовательных реакций может быть простой или кинетически обратимой.

3. Параллельные реакции:



Параллельные реакции часто встречаются в органическом синтезе (реакции нитрования, сульфирования органических соединений, крекинг нефти и др.). Обычно, если одна из реакций протекает с большей скоростью по сравнению с другими, эту реакцию называют главной, остальные реакции – побочными.

1.4. Кинетическое уравнение элементарной реакции.

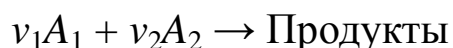
Закон действующих масс

Скорость элементарной химической реакции зависит от строения реагирующих молекул, их концентрации и температуры. **Кинетическое уравнение** (уравнение скорости), описывающее зависимость скорости элементарной реакции от концентрации реагирующих частиц, можно записать, основываясь на сформулированном в 1867 г. Гульбергом и Вааге **законе действующих масс**. Согласно этому закону

скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов, участвующих в химическом акте, возведенных в степени равные числу реагирующих частиц, (т.е. стехиометрическим коэффициентам реакции).

Следовательно,

скорость элементарной химической реакции



определяется уравнением

$$v_{\text{ элем. реакции}} = k \cdot c_{A_1}^{v_1} \cdot c_{A_2}^{v_2}, \quad (1.5)$$

где k – величина постоянная во времени и не зависящая от концентрации частиц. k называют константой скорости элементарной реакции.

Уравнение (1.5) является основным законом кинетики. Значение константы скорости элементарной реакции (k) определяется строением реагирующих молекул, экспоненциально растет с температурой и может быть теоретически рассчитано. Теории, позволяющие выполнить такие расчеты, изложены в разделе: «Теоретическая кинетика».

Константа скорости любой элементарной реакции не зависит от других процессов, протекающих в реакционной смеси. Это важнейшее утверждение вытекает из **принципа независимости скоростей элементарных реакций**:

каждая элементарная реакция независимо от других реакций будет протекать со скоростью, определяемой своим кинетическим уравнением и своей константой скорости

Принцип независимости скоростей элементарных реакций один из основных законов формальной кинетики. Он позволяет составить

дифференциальное уравнение сложной реакции, если известен её механизм. Действительно, если в системе протекает несколько независимых элементарных реакций, в результате которых исчезает или появляется какой-то реагент, то общая скорость реакции по этому реагенту будет равна алгебраической сумме скоростей отдельных элементарных стадий.

1.5. Факторы, влияющие на скорость сложной химической реакции

Главнейшими факторами, определяющими скорость **сложной** химической реакции, являются природа реагирующих веществ и их концентрация, температура, катализаторы, среда. Для цепных и фотохимических реакций появляются и другие факторы – наличие инициатора или посторонних инертных газов, характер и интенсивность облучения. В случае гетерогенных реакций велико влияние площади поверхности контактирующих фаз. Вещества, находящиеся в мелко-раздробленном состоянии (порошки, пыль и т.п.), с точки зрения кинетики гораздо более реакционноспособны.

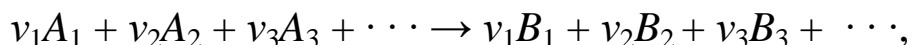
1.5.1. Основной постулат химической кинетики

Скорость любой реакции зависит от концентрации веществ, участвующих в химическом процессе.

В простейших случаях, если одна из элементарных реакций протекает значительно медленнее остальных, наблюдаемый кинетический закон будет соответствовать именно этой реакции. Медленную стадию в таких случаях называют **лимитирующей реакцией**. Если скорости отдельных элементарных реакций сравнимы – все сложнее, и кинетическая закономерность не соответствует ни одной из стадий. Кинетическое уравнение сложной реакции обычно записывают, основываясь на **основном постулате химической кинетики**, утверждающем, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в некоторых степенях, значения которых подбираются эмпирически так, чтобы это соответствовало эксперименту.

Основной постулат химической кинетики

Скорость сложной химической реакции:



определяется уравнением вида:

$$v_{\text{сложной реакции}} = k \cdot c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot c_{A_3}^{n_3} \cdot \dots, \quad (1.6)$$

где $c_{A_1}, c_{A_2}, c_{A_3} \dots$ – концентрации реагирующих веществ;

k – константа скорости, которая зависит от природы реагентов, температуры, растворителя и других факторов, влияющих на механизм реакции, но не зависит от концентрации реагентов и от времени;

n_1 – порядок реакции по веществу A_1 ;

n_2 – порядок реакции по веществу A_2 ;

n_3 – порядок реакции по веществу A_3 .

Значения n_1, n_2, n_3 могут оказаться любыми целыми или дробными, но небольшими, числами их совпадение со стехиометрическими коэффициентами может быть только случайным.

Порядок реакции

$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ – называется порядком реакции.

Известны реакции 1^{ого}, 2^{ого}, 3^{его} и дробных порядков; реакции, порядок которых выше трех не встречаются.

Обратите внимание

Кинетическое уравнение каждой химической реакции: порядок и константу скорости, приходится определять экспериментально; его нельзя предсказать по виду химического уравнения реакции.

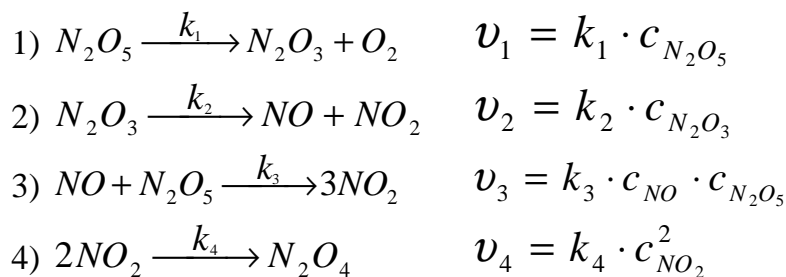
Пример

В таблице 1.2 приведены кинетические уравнения некоторых реакций, полученные опытным путем.

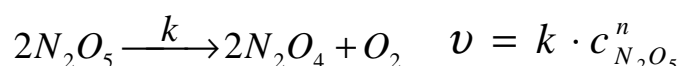
Таблица 1.2

Сложная реакция	Кинетическое уравнение	Порядок реакции
$2N_2O_5(r) \xrightarrow{k_1} 4NO_2(r) + O_2$	$v_1 = k_1 \cdot c_{N_2O_5}$	$n=1$
$CHCl_3(r) + Cl_2(r) \xrightarrow{k_2} CCl_4(r) + HCl(r)$	$v_2 = k_2 c_{CHCl_3} c_{Cl_2}^{0,5}$	$n=1+0,5=1,5$
$H_2(r) + J_2(r) \xrightarrow{k_3} 2HJ(r)$	$v_3 = k_3 c_{H_2} c_{J_2}$	$n=1+1=2$

Упражнение | Проверьте, верно ли написаны кинетические уравнения отдельных элементарных стадий и суммарного процесса разложения оксида азота (v), если в реакционной смеси протекают следующие элементарные реакции:



Суммарное уравнение реакции:



Ответ

Да, верно.

Зависимость скорости элементарных реакций от концентрации подчиняется закону действующих масс. Скорость сложной химической реакции, суммарное уравнение которой $2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$, определяется основным постулатом химической кинетики.

1.5.2. Влияние температуры на скорость реакции.

Уравнение Аррениуса

Скорости большинства химических реакций повышаются с ростом температуры. Для некоторых реакций в области умеренных температур выполняется эмпирическое **правило Вант-Гоффа**, согласно которому:

Правило Вант-Гоффа

при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза:

$$\frac{K_{T+m \cdot 10}}{K_T} = \gamma^m$$

где K_T , $K_{T+m \cdot 10}$ – константы скорости при температуре T и повышенной в m раз на 10 градусов температуре $T + 10 \cdot m$,

γ – температурный коэффициент реакции ($\gamma \approx 2 \div 4$).

Более обоснованную зависимость скорости реакции от температуры предложил Аррениус.

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме

Зависимость константы скорости от температуры в нешироком интервале температур в большинстве случаев подчиняется уравнению:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (1.7)$$

где k – константа скорости химической реакции;
 T – температура, К;

E – константа, которая называется **энергией активации** химической реакции, Дж/моль.

Уравнение Аррениуса в интегральной форме

После интегрирования (при условии, что $E = const$) уравнение легко привести к виду :

$$\underbrace{\ln k}_y = -\underbrace{\frac{E}{R}}_a \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{B}_b \quad (1.8) \quad k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (1.9)$$

где B – константа интегрирования,

A – предэкспоненциальный множитель ($\ln A = B$).

Графическая интерпретация уравнения Аррениуса

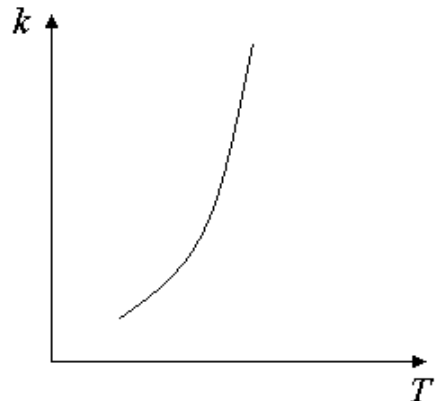
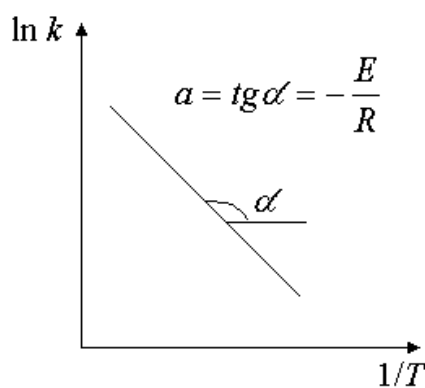


Рис. 1.2. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ является линейной функцией

Рис. 1.3. Зависимость k от T описывается уравнением $k = A \cdot e^{-E/RT}$, т.е. k экспоненциально растет с температурой.

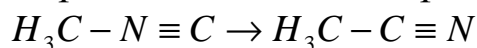
Экспериментальное определение энергии активации

Если известны (из экспериментальных данных) константы скорости при нескольких температурах, можно вычислить значения констант E и B (A). Для этого необходимо построить график зависимости $\ln k$ от $1/T$. Если экспериментальные данные подчиняются уравнению Аррениуса, зависимость окажется линейной (см. рис. 1.2.), причем тангенс угла наклона прямой к оси ox равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R} \quad (1.10)$$

Упражнение

При разных температурах была измерена скорость реакции перегруппировки метилизонитрила:



В таблице 1.3. приведены константы скорости этой реакции при различных температурах:

Таблица 1.3.

$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{сек}^{-1}$	$\ln k$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$
189,7	$2,52\cdot 10^{-5}$			
198,9	$5,25\cdot 10^{-5}$			
230,3	$6,30\cdot 10^{-4}$			
251,2	$3,16\cdot 10^{-3}$			

Задание

1. Построить график зависимости константы скорости этой реакции от температуры.
2. Как меняется константа скорости в зависимости от температуры? Является ли $k = f(T)$ линейной функцией?
3. Построить график $\ln k$ от $1/T$. Определить энергию активации реакции.

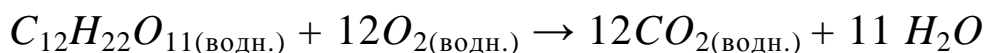
1.5.3. Катализаторы и ингибиторы химических реакций

Большое влияние на скорость химических реакций оказывают некоторые вещества – **катализаторы**. Катализаторы, образуя с реагентами промежуточные продукты, **повышают скорости реакций во много раз, выделяясь в конце реакции в неизменном химическом состоянии**. Катализаторы участвуют в очень многих химических процессах; в большинстве реакций, протекающих в живом организме, земной атмосфере, океанах и в промышленных химических процессах. Многие прикладные химические исследования посвящены поиску новых более эффективных катализаторов для реакций, имеющих промышленное значение. Значительные усилия исследователей направлены также на отыскание способов удаления катализаторов, способствующих нежелательным реакциям, например реакциям, протекающим при коррозии металлов, при процессах старения и т.п. Учение о катализе – важнейший раздел физической химии^{***}. Несколько подробнее о каталитических реакциях пойдет речь в разделе: «Теоретическая

(см. "Физическая химия" под ред. Краснова. М. 1982, гл. XXVIII).

кинетика». Сейчас ограничимся некоторыми примерами.

Пример 1. Известно, что кусочек сахара, растворенный в воде при 37°C , не подвергается окислению со сколько-нибудь значительной скоростью. Однако, попадая в человеческий организм, сахар быстро окисляется и скоро превращается в CO_2 и H_2O :

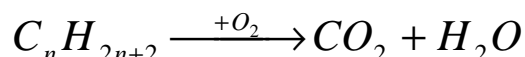


Окисление сахара в биохимической системе сильно ускоряется присутствующими в ней катализаторами – **ферментами**.

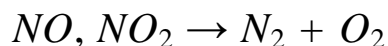
Пример 2. Ионы Mn^{2+} , Cu^{2+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , в незначительных количествах присутствующие в системе, каталитически ускоряют некоторые окислительно-восстановительные реакции. Известно, что **окисление пищевых жиров значительно ускоряется в присутствии ионов меди, железа, марганца**. Достаточно присутствия в 1 кг жира 10^{-7} г меди или 10^{-6} г железа, чтобы его стойкость к окислению снизилась более чем наполовину.

Пример 3. Катализаторы применяют в борьбе с загрязнением городского воздуха. Выхлопные газы автомобилей содержат большое количество несгоревших углеводородов, оксидов азота, CO . Поэтому, прежде чем они попадут в воздух, их необходимо было бы удалять из выхлопных газов. Для этого предназначены **каталитические преобразователи**. Каталитический преобразователь должен выполнять две функции:

1) окислять CO и углеводороды до CO_2 и H_2O :



2) восстанавливать оксиды азота до N_2 и O_2 :



Катализаторами, которые ускоряют окисление CO и углеводородов, являются как правило, оксиды переходных и благородных металлов (CuO , Cr_2O_3 и др.). Эти вещества наносят на специальный носи-

тель, обеспечивающий оптимальный контакт между выхлопными газами и поверхностью катализатора. На практике с этой целью используют гранулы, изготовленные из глинозема Al_2O_3 и пропитанные катализаторами. Создание успешно действующей каталитической системы является трудной задачей. Катализаторы должны иметь высокую эффективность, быть устойчивыми к отравлению различными примесями, содержащимися в бензине, обладать механической прочностью. Тем не менее каталитические преобразователи созданы и успешно работают.

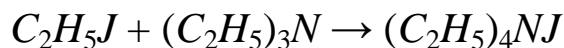
Пример 4. Вещества, замедляющие химические реакции, называются **ингибиторами**.

Ингибиторы, тормозящие процесс окисления, называют **антиокислителями** или **антиоксидантами**. Антиокислители используют для предотвращения окислительной порчи жиров и жиросодержащих продуктов и увеличения сроков их хранения. В состав животных и растительных жиров входят природные антиокислители. Наиболее активными из них являются **токоферолы (витамины группы E)**. В процессе производства и очистки жиров эти антиокислители могут частично удаляться, что резко снижает стойкость пищевых жиров к окислению. Животные жиры, как правило, очень бедны токоферолами и поэтому добавление к ним антиокислителей резко повышает стойкость к прогорканию.

К настоящему времени синтезирован ряд веществ, обладающих антиокислительным действием. Это, в основном, производные фенолов. Фенолы к их производные в достаточно больших количествах содержатся в древесном дыме и в коптильной жидкости. Этим и объясняется стойкость против прогоркания и бактериальной порчи копченых продуктов.

1.5.4. Влияние некоторых других факторов на скорости химических реакций

1. На скорость реакций, протекающих в растворах, влияет **природа растворителя**. Например, скорость реакции



в нитробензоле почти в 3000 раз больше, чем в гексане. Реакции в растворе могут ускоряться или замедляться при изменении *pH* среды, при добавлении в растворитель электролитов или других растворенных веществ.

2. Многие химические процессы идут быстрее при воздействии **электромагнитного излучения (видимого или ультрафиолетового света)** (см. фотохимические реакции).

3. На скорость некоторых газовых реакций влияет **присутствие** в реакционной смеси **инертного газа** и даже форма сосуда. Это влияние объясняется особым механизмом этих реакций (цепные, радикальные реакции).

4. Скорость гетерогенных химических реакций зависит от площади контакта реагирующих веществ. Поэтому на их скорость влияет **степень размельчения реагентов, скорость перемешивания** и т.п.

1.6. Главная задача формальной кинетики

Формальная кинетика описывает зависимость скоростей реакции от концентрации реагирующих веществ. В основе математических выводов и расчетов формальной кинетики лежат три основных принципа:

1. принцип независимости скоростей химических реакций, протекающих в реакционной смеси;
2. условие материального баланса;
3. основной закон химической кинетики.

Основным законом кинетики **элементарных** реакций является закон действующих масс.

Основным законом кинетики **сложных** реакций считают основной постулат химической кинетики.

Нелишне ещё раз вспомнить:

Закон действующих масс:	Основной постулат химической кинетики:
<p>скорость элементарной реакции: $v_1A + v_2B \rightarrow \text{Продукты}$ описывается уравнением: $v = k \cdot c_A^{v_1} \cdot c_B^{v_2},$ где v_1 и v_2 – стехиометрические коэффициенты реакции</p>	<p>скорость сложной реакции $v_1A + v_2B + \dots + v_iD \rightarrow \text{Продукты}$ описывается уравнением: $v = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \cdot \dots \cdot c_D^{n_i},$ где n_1, n_2, n_i – порядок реакции по реагентам</p>

Аппарат формальной кинетики позволяет:

- 1) вычислить **количество** (или концентрации) реагентов и продуктов реакции в реакционной смеси в **любой момент** времени;
- 2) вычислить **время, в течение которого прореагирует заданная доля исходного вещества**, если известны **начальные количества** (начальные концентрации) реагентов и кинетические параметры реакции, т.е. **порядок** реакции и ее **константа скорости**.

Для решения этой задачи в общем случае необходимо выполнить три операции:

- 1) составить кинетическое уравнение в дифференциальной форме;
- 2) проинтегрировать дифференциальное уравнение и получить кинетическое уравнение в интегральной форме;
- 3) решить интегральное уравнение относительно той переменной величины (c или t), которая нас интересует и подставить численные значения заданных величин (k, c_0).

В одних случаях, например для систем, где протекают односторонние реакции 1^{го} или 2^{го} порядков, дифференциальные кинетические уравнения легко интегрируются и соответствующие расчеты выполнить нетрудно. Сложные кинетические уравнения «решают», принимая определенные механизмы химических процессов и сравнивая следующие из них дифференциальные кинетические уравнения с уравнениями полученными экспериментально. Если дифференциальные уравнения слишком сложны для того, чтобы их интегрировать, можно использовать численные методы их решения.

Продемонстрируем это на некоторых примерах.

1.7. Кинетика односторонних реакций 1^{го} порядка

Постановка задачи

Пусть известно, что реакция

$$A \rightarrow B + C$$

является реакцией 1^{го} порядка с известной константой скорости k . Нам необходимо:

- 1) получить уравнение, описывающее зависимость количества (или концентрации) исходного вещества A от времени, и уравнение, описывающее зависимость количества (концентрации) продуктов реакции (B и C) от времени;
- 2) определить время, в течение которого прореагирует определенная доля, например, половина исходного вещества A . (Время, в течение которого прореагирует половина исходного вещества, называется **периодом полупревращения** или **периодом полураспада** вещества. Эту величину часто используют для количественной оценки того, насколько быстро протекает наблюдаемая реакция.)

Решение задачи

Введем обозначения

Пусть V , дм³ – объем реакционной смеси,
 a , моль – начальное количество вещества A ,
 x , моль – количество A , прореагировавшее за время t , (а также количество B и C , образовавшихся к моменту t),
 $(a-x)$, моль – количество A , присутствующее в смеси в момент t ,
 $\frac{a-x}{V}$, $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ – концентрация A в реакционной смеси в момент t .

Обозначения удобно изобразить в виде следующей схемы:

количество веществ в начальный момент $t = 0$	A	\rightarrow	B	+	C
	a моль		0 моль		0 моль
количество веществ в момент t	$(a-x)$ моль		x моль		x моль
концентрация в момент t	$\frac{(a-x)}{V}$ $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$		$\frac{x}{V}$ $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$		$\frac{x}{V}$ $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$

Запишем
дифференци-
альное
кинетическое
уравнение

По условию данная реакция 1^{ого} порядка, т.е.

$$v = k \cdot c_A^1 \quad (1.11)$$

Учитывая, что по определению (1.1) скорость исчезновения вещества А можно выразить, как

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} \cdot \frac{1}{V}$$

получаем

$$\boxed{-\frac{d(a-x)}{dt} \cdot \frac{1}{V} = k \cdot \frac{a-x}{V}} \quad (1.12) \quad \text{или} \quad \boxed{-\frac{dc}{dt} = kc} \quad (1.13),$$

где c – концентрация исходного вещества А.

Решаем
дифференци-
альное
уравнение

Проинтегрируем (1.12) и получим кинетическое уравнение реакции первого порядка в интегральной форме:

$$1) -\frac{d(a-x)}{dt} = k \cdot (a-x)$$

$$2) -\frac{d(a-x)}{(a-x)} = k \cdot dt \quad \text{разделяем переменные}$$

$$3) \int \frac{d(a-x)}{(a-x)} = -\int k \cdot dt \quad \text{берем неопределенный интеграл}$$

$$4) \ln(a-x) = -kt + const$$

Находим константу интегрирования. Считая, что в начальный момент $t = 0$, $x = 0$ и подставляя начальные условия в 4) получаем $\ln(a-0) = -k \cdot 0 + const$, т.е. $const = \ln a$.

Тогда окончательный результат:

Интеграль-
ные
кинетические
уравнения
реакции
1^{го} порядка

$$\boxed{\ln(a-x) = \ln a - kt} \quad (1.14) \quad \text{или} \quad \boxed{\ln c = \ln c_0 - kt} \quad (1.14a)$$

(уравнение 1.14а получается тем же способом из 1.13).

Из уравнения (1.14) следует

$$\ln \frac{(a-x)}{a} = -kt \quad \text{или} \quad \frac{(a-x)}{a} = e^{-kt} \quad \text{или}$$

$$\boxed{a-x = a \cdot e^{-kt}} \quad (1.15) \quad \boxed{x = a \cdot (1 - e^{-kt})} \quad (1.16)$$

**Графическая
интерпрета-
ция**

Итак, получены уравнения, позволяющие определить количество исходного вещества ($a - x$) и продуктов реакции (x) в любой момент времени.

Можно изобразить полученный результат графически.

На рисунках (1.4) и (1.5) показано, как меняется количество **исходного вещества** с течением времени.

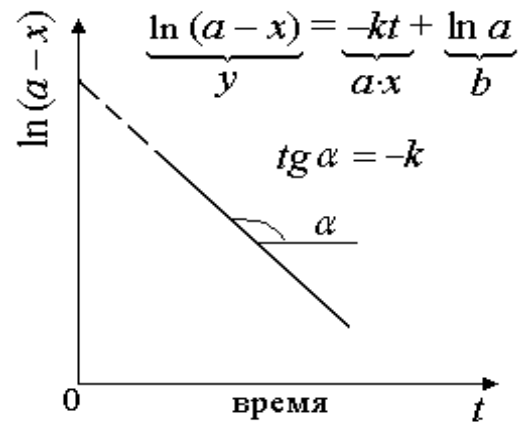
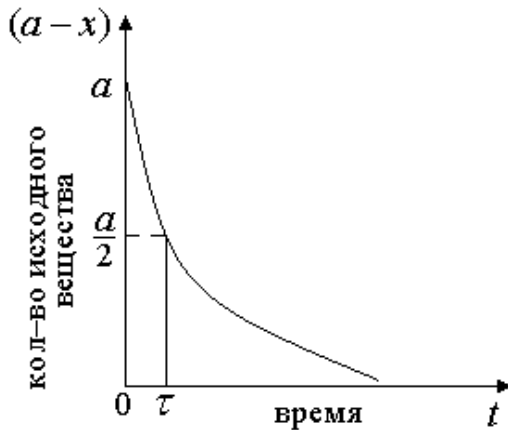


Рис. 1.4. Кинетическая кривая, описывающая изменением исходного вещества A со временем

Рис. 1.5. Линейная зависимость $\ln(a-x)$ от времени

На рисунке 1.6 показано, как изменяется количество **продукта реакции** (B или C) с течением времени для двух реакций 1^{ого} порядка, причем константа скорости первой реакции k_1 , меньше, чем константа скорости второй реакции k_2 .

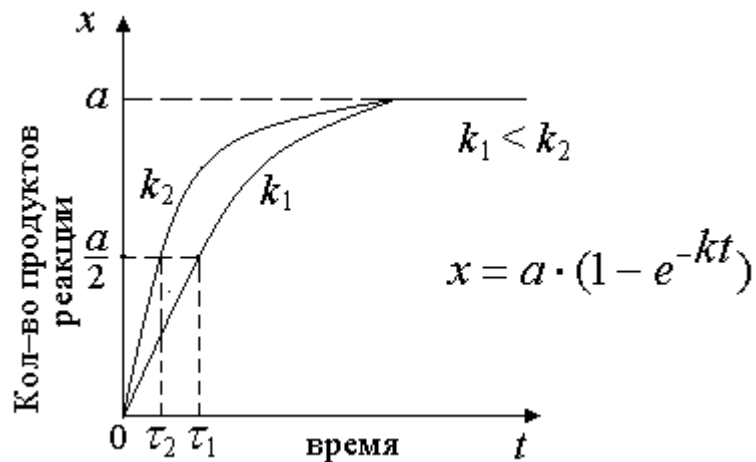


Рис. 1.6. Кинетические кривые, описывающие изменение количества продуктов реакции со временем; τ_1 , τ_2 – периоды полупревращения вещества A .

**Вычисление
периода
полураспада**

Пользуясь уравнениями (1.15) и (1.16), нетрудно вычислить **время**, необходимое для того, чтобы прореагировала заданная доля вещества. Посчитаем, например, **период полураспада исходного вещества**.

Известно, что для реакции первого порядка количество исходного вещества в любой момент времени определяется уравнением:

$$a - x = a \cdot e^{-kt} \quad (1.15)$$

Пусть τ – время, в течение которого прореагирует половина вещества,

т.е. при $t = \tau$, $a - x = a/2$, $a/2 = a \cdot e^{-k\tau}$, тогда после математических преобразований имеем:

$$\boxed{\tau = \frac{\ln 2}{k}} \quad (1.17)$$

**Анализ
результата**

Получился интересный результат!
Оказалось, что

для реакции 1-го порядка период полураспада
не зависит от концентрации вещества.

Пример:

Пусть для некоторой реакции 1-го порядка период полураспада $\tau = 5$ мин. Это означает, что спустя 5 минут концентрация реагента уменьшится вдвое. Так как период полураспада не зависит от концентрации, то ещё через 5 минут концентрация уменьшится вновь ровно вдвое, т.е. до $1/4$ своего начального значения.

Таким образом, каждые 5 минут концентрация реагента будет уменьшаться ровно в 2 раза.

Задание

Решить задачу.

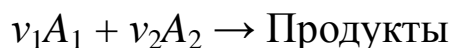
Гидролиз некоторого инсектицида (средства для борьбы с насекомыми) в воде при 12°C протекает как реакция первого порядка с константой скорости $k = 1,45 \text{ год}^{-1}$. В результате летнего ливня некоторое количество этого инсектицида было смыто с полей в озеро, где установи-

лась средняя его концентрация $5,0 \cdot 10^{-7}$ г/см³. Считая, что температура озера 12 °С, вычислить:

- а) концентрацию инсектицида в озере спустя ровно год;
 б) время, необходимое для уменьшения концентрации ядохимиката в озере до $3,0 \cdot 10^{-7}$ г/см³.

1.8. Кинетика односторонних реакций 2^{го} порядка

Пусть известно, что реакция:



протекает как реакция 2^{го} порядка с константой скорости k . Необходимо:

Постановка задачи

- 1) получить уравнение, описывающее зависимость концентрации исходных веществ от времени;
- 2) определить период полупревращения исходного вещества A_1 .

Решение задачи

Примем, что начальные количества исходных веществ A_1 и A_2 были равны и составляли a молей и $\nu_1 = \nu_2$ (это допущение избавляет нас от громоздких математических преобразований, которые придется проводить, если количества A_1 и A_2 в начальный момент неодинаковы).

Введем обозначения

Пусть V , дм³ – объем реакционной смеси,
 $c_0 = a/V$, моль/дм³ – начальная концентрация исходных веществ A_1 и A_2 , т.е. концентрация A_1 и A_2 при $t = 0$,
 $(a-x)$, моль – количество веществ A_1 и A_2 , присутствующих в смеси в момент времени t ,
 $c = (a-x)/V$, моль/дм³ – концентрация исходных веществ A_1 и A_2 , в момент времени t .

Запишем дифференциальное кинетическое уравнение

Так как по условию данная реакция протекает как реакция 2^{го} порядка, имеем:

$$v = k \cdot c_{A_1} \cdot c_{A_2} \quad (1.18)$$

или
$$-\frac{d(a-x)}{dt} \cdot \frac{1}{V} = k \cdot \frac{a-x}{V} \cdot \frac{a-x}{V} \quad (1.19)$$

или
$$-\frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{V} = k \cdot c^2 \quad (1.20)$$

Решаем
дифференциальное
уравнение

интегрируя (1.20), получаем:

$$1) \quad -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$$

$$2) \quad -\frac{dc}{c^2} = k \cdot dt \quad \Leftarrow \text{разделили переменные}$$

$$3) \quad -\int \frac{dc}{c^2} = \int k \cdot dt$$

$$4) \quad \frac{1}{c} = kt + const \quad \Leftarrow \text{решили простейшее дифференциальное уравнение}$$

Находим
константу
интегрирования

Учитывая, что при $t = 0$, $c = c_0$ имеем:

$$\frac{1}{c_0} = k \cdot 0 + const, \quad \text{т.е.} \quad const = \frac{1}{c_0}.$$

Интегральное
кинетическое
уравнение
реакции
 $2^{\text{го}}$ порядка

Тогда окончательный результат:

$$\boxed{\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt} \quad (1.21)$$

Графическая
интерпретация

Выражение (1.21) можно представить графически в виде прямой линии, если по оси ординат откладывать $1/c$, а по оси абсцисс время t . Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен k (рис.1.7).

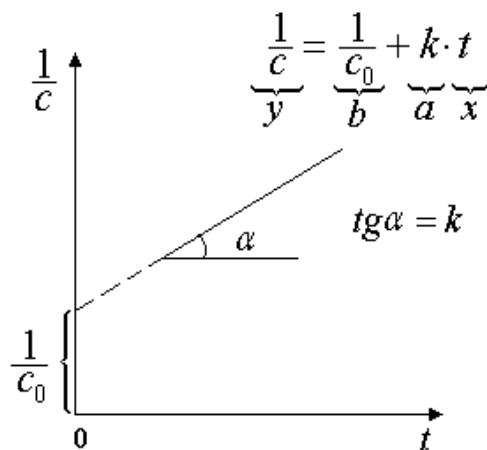


Рис. 1.7. Линейная зависимость концентрации исходного вещества от времени в координатах $1/c - t$

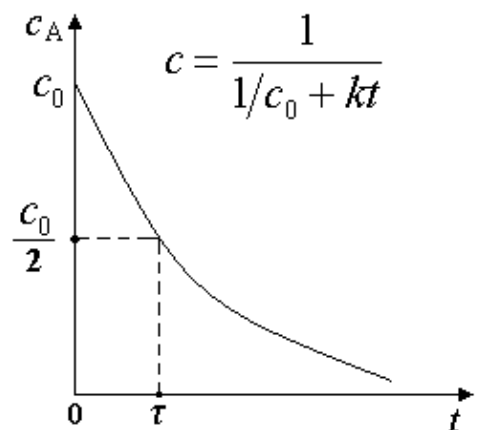


Рис. 1.8. Кинетическая кривая реакции $2^{\text{го}}$ порядка; τ — период полупревращения исходного вещества А.

Вычисление
периода
полураспада

Интегральное кинетическое уравнение (1.21) позволяет определить концентрацию исходных веществ A_1 и A_2 в любой момент времени t_1 и время, в течение которого концентрация исходных веществ примет любое заданное значение.

Например, нас интересует **время** (τ), в течение которого концентрация исходных веществ **уменьшится вдвое**, т.е. **период полупревращения** веществ A_1 и A_2 . Тогда при $t = \tau$, $c = c_0/2$, подставляя эти величины в (1.21) имеем:

$$\frac{1}{c_0/2} = \frac{1}{c_0} + k\tau \quad \text{или} \quad \frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} = k\tau, \quad \text{откуда}$$

$$\boxed{\tau = \frac{1}{c_0 k}} \quad (1.22)$$

Анализ
результата

Обратите внимание! Оказалось, что

период полураспада веществ для реакции 2^{го} порядка зависит от начальной концентрации веществ

В соответствии с (1.22) время, требуемое для превращения веществ от 50% до 75% вдвое больше, чем от 0 до 50%.

Задание

Решить задачу.

Константа скорости разложения некоторого антибиотика в воде, протекающего по уравнению 2^{го} порядка, при 20 °С равна 12,0 год⁻¹·дм³/моль. Предположим, что раствор, концентрация антибиотика в котором была равна $c_0 = 0,5$ моль/дм³, хранился в течение трех месяцев.

а) Какова концентрация антибиотика в растворе по прошествии этого времени?

б) Через какое время концентрация антибиотика в растворе достигнет значения 0,01 моль/дм³?

Задание

Проинтегрировать дифференциальное кинетическое уравнение 3^{его} порядка:

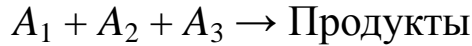
$$-\frac{dc}{dt} = kc^3$$

и получить кинетическое уравнение в форме:

$$-\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt$$

1.9. Кинетика односторонних реакций $n^{\text{ого}}$ порядка

Пусть реакция:



протекает как реакция $n^{\text{ого}}$ порядка (n может быть целым или дробным числом) с константой скорости k . Пусть (для простоты) исходные количества веществ A_1, A_2, A_3 были одинаковыми и равными c_0 . Тогда

Дифференциальное
кинетическое
уравнение

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n, \quad (1.23)$$

где c – концентрация веществ A_1, A_2, A_3 в реакционной смеси.

Интегральное
кинетическое
уравнение

Решая уравнение (1.23) с учетом начальных условий (при $t = 0, c = c_0$), получим:

$$\frac{1}{c^{(n-1)}} = \frac{1}{c_0^{(n-1)}} + k \cdot (n-1)t \quad (1.24)$$

Период
полупревращения

Для времени полупревращения (τ) из (1.24) имеем:

$$\tau = \frac{2^{(n-1)} - 1}{k(n-1) \cdot c_0^{(n-1)}} \quad (1.25)$$

Уравнение (1.25), выраженное в форме:

$$\lg \tau = \lg \frac{2^{(n-1)} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg c_0 \quad (1.26)$$

можно представить графически в виде прямой линии (см. рис. 1.9), угол наклона прямой зависит от порядка реакции.

Графическая
интерпретация

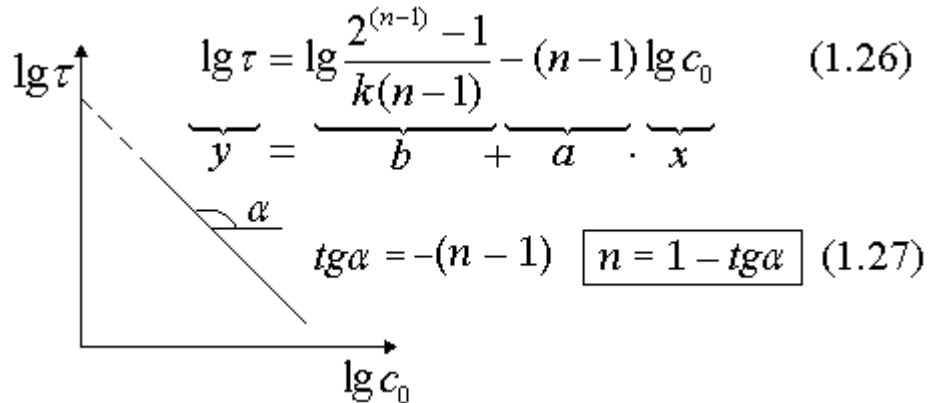


Рис. 1.9. Линейная зависимость периода полупревращения от начальной концентрации исходного вещества в координатах $\lg \tau - \lg c_0$

Определение порядка реакции по периоду полупревращения	Уравнение (1.26) можно применить для определения порядка реакции. Для этого следует: 1. провести несколько опытов с различными начальными концентрациями исходных веществ и определить во всех случаях период полупревращения τ . 2. построить график зависимости $\lg \tau$ от $\lg c_0$ и определить порядок реакции из соотношения (1.27).
---	---

1.10. Экспериментальные исследования кинетики реакций

Методы, избираемые для изучения скоростей химических реакций, в значительной степени определяются временем их протекания.

Исследования относительно медленных реакций, период полупревращения реагентов которых более 1 мин, обычно осуществляют **статическим методом**. Наиболее общий подход здесь заключается в следующем: реакционную смесь помещают в стеклянный или металлический сосуд, находящийся в термостате, и через подходящие промежутки времени определяют состав смеси, регистрируя изменение концентрации реагентов. Поскольку скорости реакций зависят от температуры реакционной смеси, необходимо уделять большое внимание обеспечению постоянства температуры в пространстве и во времени. Если этого не сделать, измеряемая скорость будет некоторой сравнительно бессмысленной средней величиной. Трудности в термостатировании связаны еще и с тем, что многие реакции протекают с весьма значительными тепловыми эффектами.

Еще сложнее изучать реакции с периодами полупревращения менее 1 минуты. Для этого разработаны специальные методы: поточный (или струевой), метод остановленной струи, импульсный фотолиз. Открытие и применение импульсного фотолиза для исследования кинетики очень быстрых реакций принесло в 1967 г Нобелевскую премию по химии Портеру и Норришу.

1.10.1. Методы определения порядка реакции

I. Если дифференциальное кинетическое уравнение реакции

имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n \quad (1.23)$$

(что справедливо для протекающих при постоянном объеме односторонних реакций: $\nu_1 A \rightarrow \text{Продукты}$ или $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \text{Продукты}$ при одинаковых начальных концентрациях реагирующих веществ: $c_{0A_1} = c_{0A_2} = \dots$).

то порядок реакции (n) можно определить по результатам кинетического опыта:

концентрация реагента	c_0	c_1	c_2	c_3	...
время	0	t_1	t_2	t_3	...

одним из следующих способов:

- 1. метод подстановки** (применяют, если есть основания полагать, что порядок реакции целый: $n = 1, 2$, или 3). По опытным значениям концентраций в различные моменты времени рассчитывают величину константы скорости по уравнениям первого (1.14), второго (1.21) и третьего порядка. Можно считать, что процесс описывает то уравнение, для которого рассчитанные значения константы колеблются около некоторой средней величины с отклонениями в пределах возможной ошибки эксперимента.
- 2. графический метод.** Зависимость концентрации реагентов от времени для реакций различных порядков может быть изображена прямой линией, если выбрать соответствующую систему координат. Так для реакций 1^{го} порядка прямая получается в координатах $\ln c - t$ (рис. 1.5), для второго порядка при $c_{0A_1} = c_{0A_2}$ в координатах $1/c - t$ (рис. 1.7) и для третьего порядка в системе координат $1/c^2 - t$. Если прямая получается в какой-то из указанных систем координат, становится ясным порядок реакции, а по наклону прямой к оси абсцисс можно определить и её константу.
- 3. по периоду полураспада.** Чтобы определить порядок реакции этим методом следует выяснить, как зависит время полупревращения исходного вещества A от его начальной концентрации c_0 . Как уже было показано (см. уравнение (1.25)), время полупревращения (τ) обратно пропорционально начальной концентрации исходного вещества (c_0) в степени на единицу меньшей, чем порядок реакции. Если построить график в координатах $\lg \tau$ от $\lg c_0$, то порядок реакции можно определить по углу наклона прямой к оси абсцисс: $\operatorname{tg} \alpha = n - 1$. Чтобы получить необходимые для построения прямой данные:

Начальная концентрация исходного вещества c_0	c_{0_1}	c_{0_2}	c_{0_3}	...
Период полураспада τ	τ_1	τ_2	τ_3	...

нужно провести несколько опытов с различной начальной кон-

центрацией реагента (c_0) или проанализировать результаты одного опыта, принимая каждый из последующих моментов времени за нулевой, а концентрацию в этот момент за начальную концентрацию (см. рис. 1.10)

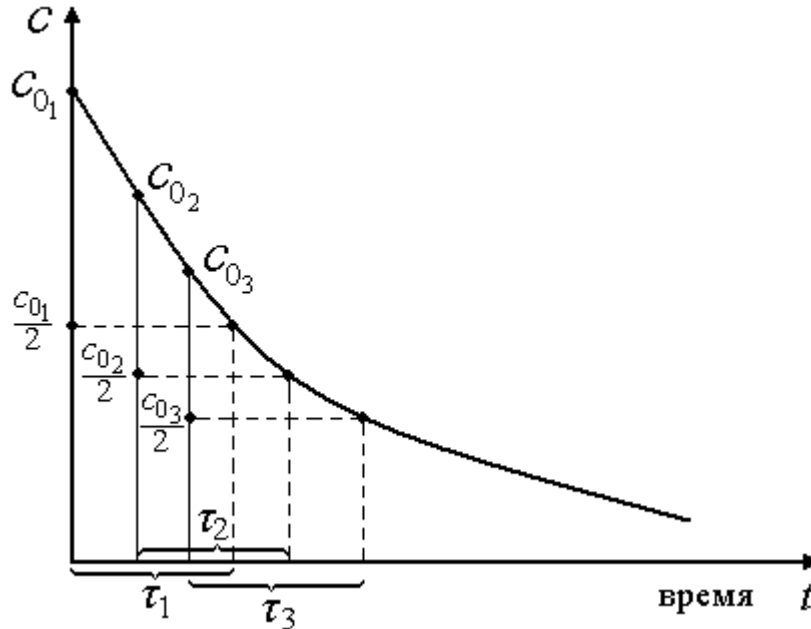


Рис. 1.10. Определение по кинетической кривой периода полупревращения вещества, полагая, что начальная концентрация его составляла:

1) c_{01} , 2) c_{02} , 3) c_{03}

4. **метод начальных концентраций.** По этому методу нужно исследовать зависимость начальной скорости реакции (т.е. скорости при $t = 0$) от исходной концентрации реагента (c_0).

Поскольку

$$v_0 = k \cdot c_0^n, \quad \text{то} \quad \lg v_0 = \lg k + n \lg c_0 \quad (1.28)$$

и в координатах $\lg v_0 - \lg c_0$ должна получиться прямая линия, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс будет равен порядку реакции n ($\operatorname{tg} \alpha = n$). Начальную скорость v_0 можно определить по кинетической кривой, как описано на стр. 7., или используя выражение для средней скорости реакции за небольшой начальный период времени:

$$v_0 = \bar{v} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}, \quad (1.29)$$

где Δt – небольшой интервал времени после начала реакции;

Δc – изменение концентрации за время Δt .

Реакцию, как и в предыдущем случае, необязательно начинать каждый раз сначала. Можно принять любой момент времени за нулевой и определить в этот момент скорость реакции.

II. Если начальные концентрации реагентов неодинаковы, то для протекающей при постоянном объеме реакции:



дифференциальное кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \cdot c_C^{n_3} \quad (1.30)$$

где $n = n_1 + n_2 + n_3$ – порядок реакции.

Для определения порядка реакции в целом (n) необходимо сначала установить порядок реакции по каждому из реагирующих веществ (n_1, n_2, n_3). Сумма порядков по каждому веществу и дает порядок реакции в целом. В таких случаях обычно применяют

метод понижения порядка реакции.

Чтобы определить порядок реакции по веществу A , нужно при проведении кинетического опыта создать такие условия, при которых в процессе реакции менялась бы только концентрация вещества A , а концентрации остальных реагентов оставались бы практически постоянными, для этого все реагирующие вещества, кроме A , берут в таком большом избытке, чтобы изменением их концентрации во времени можно было бы пренебречь. Поскольку концентрации веществ B и C остаются постоянными ($C_B = const, C_C = const$), дифференциальное уравнение (1.30) можно переписать в виде:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \underbrace{k \cdot c_B^{n_2} \cdot c_C^{n_3}}_{k'} \cdot c_A^{n_1} \quad -\frac{dc_A}{dt} = k' \cdot c_A^{n_1} \quad (1.31)$$

и определить n_1 одним из четырех описанных выше методов.

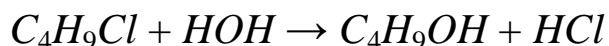
Затем проводят кинетический опыт так, чтобы A и C были в большом избытке по сравнению с B и определяют n_2 в уравнении:

$$-\frac{dc_B}{dt} = \underbrace{k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_C^{n_3}}_{k''} \cdot c_B^{n_2} \quad -\frac{dc_B}{dt} = k'' \cdot c_B^{n_2} \quad (1.32)$$

И, наконец, для определения порядка реакции по веществу C (n_3) проводят опыт при большом избытке A и B .

$$-\frac{dc_C}{dt} = \underbrace{k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}}_{k'''} \cdot c_C^{n_3} \quad -\frac{dc_C}{dt} = k''' \cdot c_C^{n_3} \quad (1.33)$$

Задание По результатам кинетического опыта, представленного в таблице 1.1 (стр. 6), определить порядок реакции:



каждым из 4-х описанных способов. Считать, что HOH в реакционной смеси в большом избытке, поэтому скорость реакции зависит только от концентрации C_4H_9Cl :

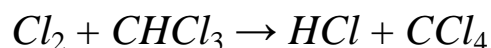
$$v = k \cdot c_{C_4H_9Cl}^n$$

1.11. Вывод механизма реакции из кинетических экспериментов

На основании экспериментально установленного кинетического уравнения можно сделать определенные выводы о возможном механизме реакции. При этом нужно помнить, что кинетические данные не могут служить окончательным доказательством справедливости того или иного механизма. Единственное, что можно с полной определенностью сделать на основании кинетических исследований – это отбросить некоторые формально допустимые механизмы, вполне приемлемые из общих соображений, но не удовлетворяющие экспериментальному кинетическому уравнению. Даже, если предложенный механизм во всех деталях согласуется с опытными данными, то это ещё не доказывает его правильности. Может существовать и другой, неизвестный механизм, также хорошо согласующийся с экспериментом. Более существенное доказательство именно данного механизма получают с помощью спектроскопических наблюдений предполагаемых промежуточных соединений и неустойчивых частиц.

В любом случае первое, что следует делать, чтобы отвергнуть или принять в качестве возможного тот или иной механизм, это сравнить кинетическое уравнение, вытекающее из предложенного механизма, с экспериментальными кинетическими данными.

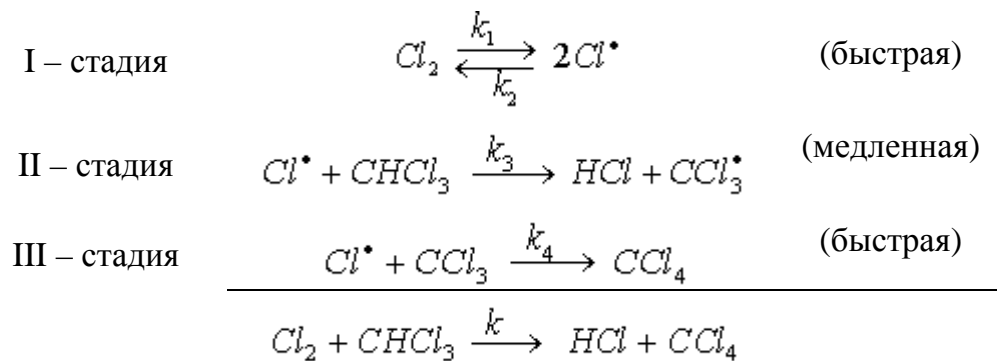
Пример 1. Для реакции, протекающей в газовой фазе между хлором и хлороформом:



экспериментально получено следующее кинетическое уравнение:

$$v = k \cdot c_{Cl_2}^{1/2} \cdot c_{CHCl_3} \quad (1.34) \quad (\text{порядок реакции } n = 1,5)$$

Для описания реакции предложен такой механизм:



Легко видеть, что общая скорость процесса будет определяться скоростью медленной стадии:

$$v = k \cdot c_{\text{Cl}^\bullet} \cdot c_{\text{CHCl}_3} \quad (1.35)$$

Чтобы выразить скорость реакции через концентрацию молекул Cl_2 , а не концентрацию атомов Cl^\bullet , воспользуемся соотношением

$$K_c = \frac{(c_{\text{Cl}^\bullet})^2}{c_{\text{Cl}_2}}, \quad (1.36)$$

где K_c – константа равновесия первой стадии реакции.

Тогда из (1.36)

$$c_{\text{Cl}^\bullet} = (K_c \cdot c_{\text{Cl}_2})^{1/2} \quad (1.37)$$

И для скорости реакции с учетом (1.35 и 1.37) получим:

$$v = k_3 \cdot K_c^{1/2} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot c_{\text{CHCl}_3} \quad (1.38)$$

или $v = k \cdot c_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot c_{\text{CHCl}_3}$ (1.39), где $k = k_3 \cdot K_c^{1/2}$

Таким образом предложенный механизм полностью соответствует экспериментальному уравнению скорости и объясняет, почему порядок этой реакции оказался равным 1,5 ($n = 1 + 1/2 = 1,5$).

МЕТОД СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Очень полезным для составления дифференциального кинетического уравнения сложной реакции, протекающей при участии неустойчивых промежуточных соединений (атомов, радикалов, непрочных молекул и т.п.), является **метод стационарных концентраций**.

Идея стационарного состояния, предложенная в 1913 г М.Боденштейном, заключается в предположении, что для реакций, протекающих с обычными невысокими скоростями, устанавливаются постоянные во времени квазиравновесные концентрации промежуточных веществ, поскольку скорость их образования за счет одних элементарных реакций и скорость исчезновения в результате других становятся одинаковыми. Следовательно, для промежуточных соединений выполняется условие:

$$\boxed{\frac{dc_{\text{промежут. продукта}}}{dt} = 0} \quad (1.40)$$

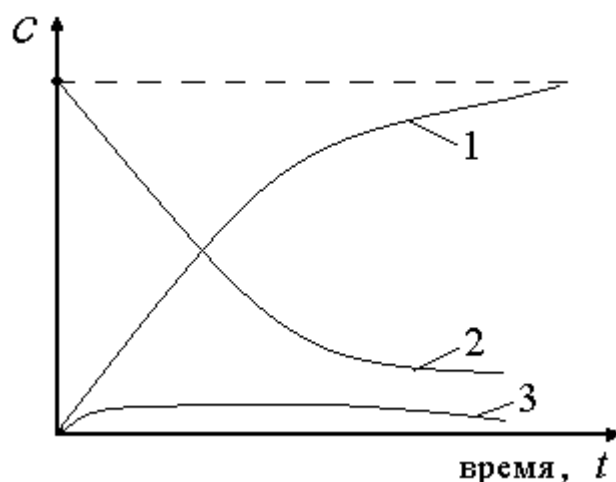
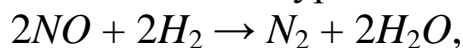
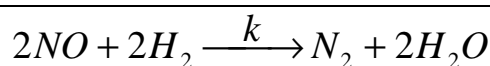
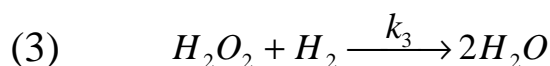
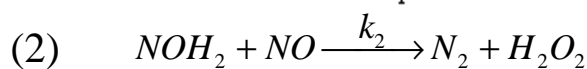
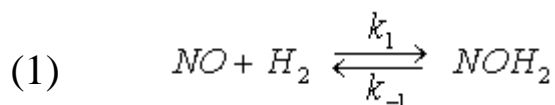


Рис. 1.11. Графическое изображение основ метода стационарных концентраций: 1 – продукты реакции, 2 – исходные вещества, 3 – промежуточные неустойчивые соединения ($c = const, dc/dt = 0$)

Пример 2. Применим метод стационарных концентраций, чтобы получить кинетическое уравнение реакции:



для которой предложен следующий механизм:



Последовательность реакций (1), (2) и (3) дает наблюдаемую общую стехиометрию и включает промежуточные соединения NOH_2 и H_2O_2 , для которых можно применить условие стационарной концентрации (1.40).

Выражение для изменения концентрации H_2O_2 получим, вычитая скорость расходования H_2O_2 по реакции (3) из скорости её образования по реакции (2).

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = k_2 \cdot c_{NOH_2} \cdot c_{NO} - k_3 \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{H_2} \quad (1.41)$$

Аналогично для NOH_2 :

$$\frac{dc_{NOH_2}}{dt} = k_1 \cdot c_{NO} \cdot c_{H_2} - k_{-1} \cdot c_{NOH_2} - k_2 \cdot c_{NOH_2} \cdot c_{NO} \quad (1.42)$$

В стационарном состоянии

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dc_{NOH_2}}{dt} = 0,$$

следовательно,

$$k_2 c_{NOH_2} c_{NO} - k_3 c_{H_2O_2} c_{H_2} = 0 \quad (1.43)$$

$$k_1 c_{NO} c_{H_2} - k_{-1} c_{NOH_2} - k_2 c_{NOH_2} c_{NO} = 0 \quad (1.44)$$

Скорость суммарной реакции можно выразить как скорость образования продукта реакции N_2 (или H_2O):

$$\frac{dc_{N_2}}{dt} = k_2 \cdot c_{NOH_2} \cdot c_{NO} \quad (1.45)$$

или

$$\frac{dc_{H_2O}}{dt} = 2 \cdot k_3 \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{H_2} \quad (1.46)$$

Решая совместно уравнения (1.44) и (1.45) или (1.43), (1.44) и (1.46) получим:

$$\frac{dc_{N_2}}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{H_2}}{k_{-1} + k_2 \cdot c_{NO}} \quad (1.47)$$

или

$$\frac{dc_{H_2O}}{dt} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{H_2}}{k_{-1} + k_2 \cdot c_{NO}} \quad (1.48)$$

Если принять, что $k_2 \ll k_{-1}$, т.е. реакция (2) медленная по сравнению с обратной реакцией (1), то

$$k_{-1} + k_2 \cdot c_{NO} \approx k_{-1} \quad (1.49)$$

и уравнения (1.47, 1.48) приобретают вид:

$$\frac{dc_{N_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{H_2O}}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{H_2}, \quad (1.50)$$

т.е. скорость реакции определяется уравнением:

$$v = k \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{H_2}, \quad (1.51) \quad \text{где } k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}$$

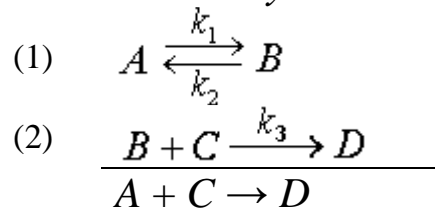
Уравнение (1.51), составленное на основе предложенного механизма, полностью согласуется с экспериментальными данными, согласно которым порядок реакции по NO равен двум, а по H_2 – одному.

Задание

Написать выражение для скорости образования вещества D (dc_D/dt) по реакции:



идущей по механизму:



Показать, что эта реакция может иметь первый порядок при высоких концентрациях и второй при низких.

Глава 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

2.1. Теоретические представления кинетики элементарных реакций

2.1.1. Теория активных столкновений

Теория активных столкновений ставит задачу рассчитать скорость бимолекулярной элементарной реакции, протекающей в газовой фазе, опираясь на представления и математический аппарат молекулярно-кинетической теории идеальных газов. Поскольку химическое взаимодействие между молекулами возможно только при их столкновении, то скорость химической реакции должна определяться числом столкновений молекул в единицу времени. Однако, для любой реакции, протекающей в газовой среде, число таких столкновений настолько велико, что если бы каждое из них приводило к химическому акту, реакции заканчивались бы за очень короткое время, практически мгновенно. Поскольку это не так, можно предположить, что не всякое столкновение молекул реагирующих веществ, приводит к акту химического превращения. Так появилась гипотеза Аррениуса о возможности химических превращений только «быстрых» молекул, обладающих при столкновении энергией достаточной для разрыва межатомных связей. Гипотеза Аррениуса легла в основу теории активных столкновений.

Основные положения теории

1. При протекании в газовой среде бимолекулярной реакции:



химическое превращение происходит при столкновении молекул A и B , причем, только в том случае, если энергия сталкивающихся молекул, превышает некоторую критическую величину E_a , именуемую в дальнейшем энергией активации данной реакции.

2. Не все активные столкновения приводят к химическим превращениям. Вероятность химического акта, даже если сталкиваются молекулы с достаточной энергией, равна не единице, а величине P , называемой стерическим фактором. Известны реакции, для которых $P = 1$, однако, для многих других реакций $P < 1$. Причин этого может быть несколько. Одна из них в том, что для сложных молекул активное соударение должно осуществиться так, чтобы расположение реакционноспособных групп могло обеспечить образование продуктов реакции (рис. 2.1). Вероятность соответствующей геометрической конфигурации при столкновении и выражает величина P .

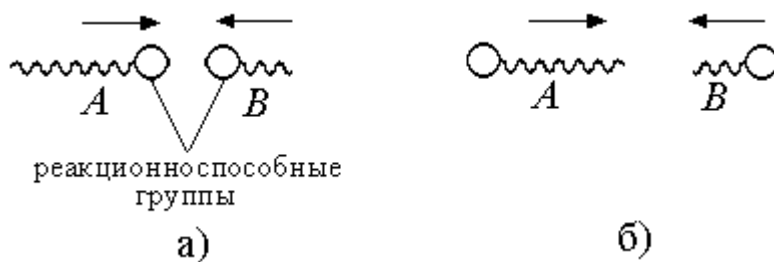
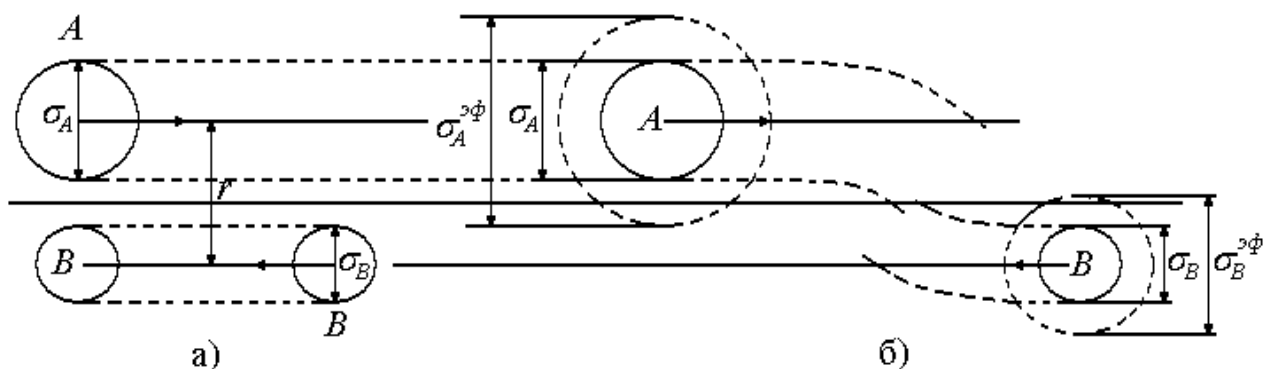


Рис. 2.1. «Удачная» (а) и «неудачная» (б) ориентация сталкивающихся молекул. Если $P > 1$, это объясняют особым квантово–механическим эффектом, позволяющим осуществить химическое превращение, не преодолевая энергетического барьера (E_a) (туннельный эффект).

3. Поведение молекул в реакционной смеси подчиняется молекулярно–кинетической теории идеальных газов, которая рассматривает молекулы газа как упругие шарики определенного диаметра, хаотически движущиеся, сталкивающиеся и обменивающиеся таким путем кинетической энергией. Молекулярно–кинетическая теория идеальных газов считает, что молекулы не испытывают межмолекулярных притяжений, однако, в реальной реакционной газовой смеси взаимным притяжением сближающихся молекул пренебречь нельзя.

Действительно, из рис. 2.2 видно: если притяжения нет, то движущиеся навстречу друг другу молекулы столкнутся только, если минимальное расстояние между их центрами (r) будет меньше полусуммы диаметров $\left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)$, молекулы реальных газов в тех же условиях будут сталкиваться чаще из–за искривления траекторий при их сближении.



а) идеальные молекулы не сталкиваются если $r > \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)$ б) реальные молекулы сталкиваются, так как из–за взаимного притяжения их траектории искривляются

Рис. 2.2. Траектории движения идеальных (а) и реальных (б) молекул

Чтобы иметь возможность пользоваться моделью идеальных газов и, тем не менее, учесть межмолекулярные притяжения, молекулам A и B приписывают больший, чем на самом деле, так называемый эффективный диаметр* ($\sigma_A^{\text{эф}}$ и $\sigma_B^{\text{эф}}$). Другими словами, реальные молекулы заменяют некими идеальными, размеры которых больше, но которые будут сталкиваться также часто, как реальные молекулы в исследуемой газовой смеси. Эффективные диаметры ($\sigma^{\text{эф}}$) можно определить независимым способом, например, измеряя вязкость газа.

Вывод основного уравнения

Молекулярно–кинетическая теория позволяет посчитать число столкновений молекул A и B (Z_0), случившихся за единицу времени в единице объема газовой смеси при данной температуре T :

$$Z_0 = \sigma_{\text{эф}AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} n_A n_B, \quad (2.1)$$

где $\sigma_{\text{эф}AB} = \frac{\sigma_A^{\text{эф}} + \sigma_B^{\text{эф}}}{2}$ – полусумма эффективных диаметров молекул A и B ;

k – константа Больцмана ($k = R/N_A$);

T – температура;

m_A, m_B – массы молекул A и B ;

n_A, n_B – число молекул A и B в единице объёма.

Распределение молекул идеальной газовой смеси по энергиям (скоростям) подчиняется классической статистике Максвелла–Больцмана, согласно которой число частиц (N), обладающих энергией, большей некоторой величины E , пропорционально множителю Больцмана ($e^{-E/RT}$):

$$N = N_0 e^{-E/RT}, \quad (2.2)$$

где N_0 – общее число частиц.

Таким образом, можно рассчитать не только общее число парных столкновений (Z_0), но и число «активных» столкновений ($Z_{\text{акт}}$), при которых энергия сталкивающихся молекул больше величины E_a , соответствующей энергии активации реакции:

$$Z_{\text{акт}} = Z_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.3)$$

Поскольку все «неактивные» столкновения нерезультативны, а

* Эффективный диаметр – минимальное расстояние, на которое сближаются молекулы при столкновении.

при «активных» столкновениях химические превращения происходят с вероятностью, равной некоторой величине P , то скорость реакции (в $\left[\frac{\text{молекул}}{\text{см}^3 \text{сек}} \right]$) может быть записана так:

$$-\frac{dn_A}{dt} = PZ_{\text{акт}} = PZ_0 e^{-E/RT} = P\sigma_{\text{эф}AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} n_A n_B \quad (2.4)$$

Если концентрации реагирующих молекул выразить в моль/см³:

$$c_A = \frac{n_A}{N_A}, \quad c_B = \frac{n_B}{N_A},$$

где N_A – число Авогадро,

то уравнение (2.4) будет иметь вид:

$$-\frac{d\frac{n_A}{N_A}}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = P \frac{Z_{\text{акт}}}{N_A} = P\sigma_{\text{эф}AB}^2 N_A \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} c_A c_B \quad (2.5)$$

Это соотношение является основным математическим выражением теории активных столкновений для бимолекулярных реакций.

Уравнение (2.5) показывает, что скорость элементарной реакции



как это и следует из закона действующих масс, пропорциональна концентрациям реагирующих веществ:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A c_B, \quad (2.6)$$

а константа скорости может быть вычислена по формуле:

$$k = P\sigma_{\text{эф}AB}^2 N_A \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.7)$$

Как видно из (2.7) константа скорости реакции определяется размерами молекул ($\sigma_A^{\text{эф}}$, $\sigma_B^{\text{эф}}$) и их массой (m_A , m_B).

Чтобы выявить зависимость константы скорости k от температуры, объединим постоянные величины в предэкспоненциальный множитель, не зависящий от T :

$$\sigma_{\text{эф}AB}^2 N_A \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} = \text{const}, \quad (2.8)$$

тогда

$$k = P \text{const} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.9)$$

После логарифмирования уравнения (2.9):

$$\ln k = \ln(P \cdot \text{const}) + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_a}{RT} \quad (2.10)$$

и дифференцирования уравнение (2.10), будем иметь:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_a}{RT^2}; \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a + \frac{1}{2} RT}{RT^2} \quad (2.11)$$

Если реакции идут с не слишком большими скоростями и при не слишком высоких температурах ($T < 1000\text{K}$), то $E_a \gg \frac{1}{2} RT$, и выражение (2.11) можно записать в виде:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2.12) \quad \text{или} \quad k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (2.13)$$

где A , E_a – константы, практически не зависящие от температуры.

Уравнения 2.12 и 2.13 блестяще подтверждают уже известный нам закон Аррениуса (см. стр. 14). Из сказанного также ясно, что использование уравнения (2.12) оправдано, когда энергии активации достаточно высоки $E_a \gg RT$. Если это условие не соблюдается, следует использовать более точное уравнение (2.11).

Достоинства теории

Теория активных столкновений с её сравнительно простой трактовкой процессов химических превращений оказалась довольно плодотворной.

Теория объяснила ряд экспериментальных фактов, в частности экспоненциальную зависимость константы скорости от температуры, подтвердила справедливость в области невысоких температур закона Аррениуса, прояснив физический смысл «энергии активации».

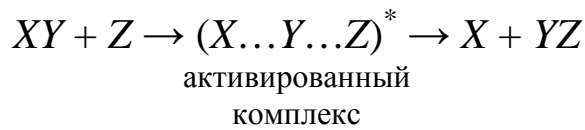
Недостатки теории

Главным недостатком является то, что теория не предлагает никакого пути, позволяющего рассчитать энергию активации реакции E_a и стерический фактор P .

2.1.2. Теория активированного комплекса

Несколько иной метод расчета скоростей элементарных реакций предлагает **теория активированного комплекса** (1935, Эйринг, Поляни и Эванс).

Пусть в газовой фазе протекает бимолекулярная реакция между двухатомной молекулой XU и одноатомной молекулой Z . Теория полагает, что элементарный акт химического превращения заключатся в сближении молекулы XU и атома Z , образовании на какое-то время системы, состоящей из трёх атомов (активированного комплекса) и, наконец, разрушении этого комплекса с образованием продуктов X и YZ .



При сближении молекулы XU и атома Z , меняются расстояния между атомами X и Y ($d_{X\dots Y}$) и атомами Y и Z ($d_{Y\dots Z}$) и соответственно меняется потенциальная энергия трехатомной системы $X - Y - Z$. Чтобы проследить за её изменением строят трёхмерную диаграмму: на одной координатной оси откладывают расстояние между X и Y ($d_{X\dots Y}$), на другой расстояние между Y и Z ($d_{Y\dots Z}$), а отвечающую им потенциальную энергию U на третьей координате (рис.2.3).

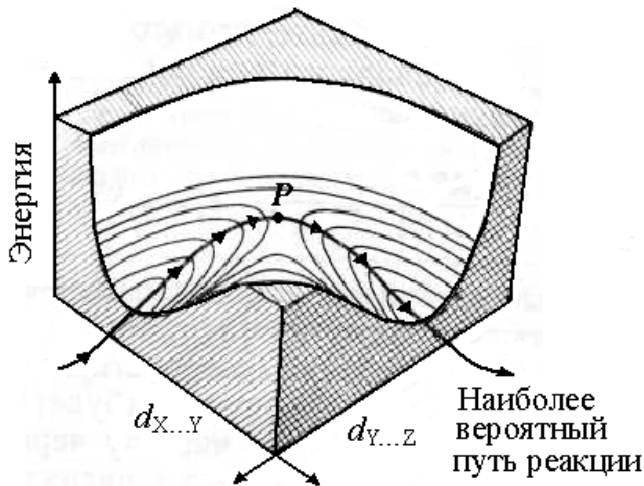


Рис. 2.3. Зависимость от межатомных расстояний d_{X-Y} и d_{Y-Z}

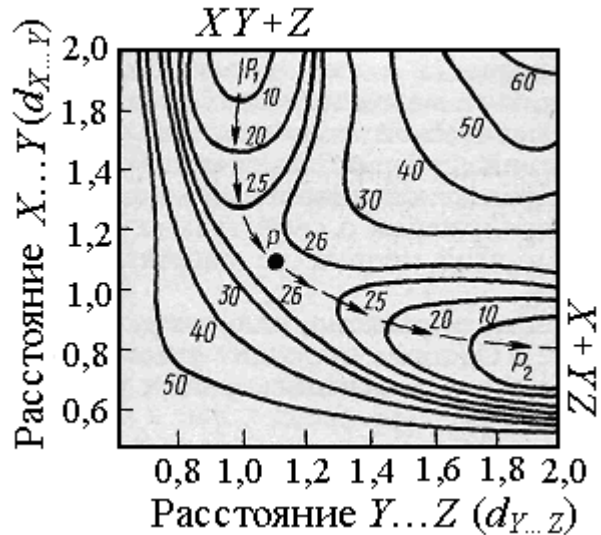


Рис. 2.4. Изменение потенциальной энергии системы при превращении: $XU + Z \rightarrow X + YZ$ (энергетическая карта)

Трёхмерную диаграмму можно заменить плоской подобно тому, как это делают на топографических картах (рис. 2.4).

Наиболее вероятные состояния, реализующиеся при «перестройке» трёхатомной системы $X - Y - Z$ из начального состояния ($XY + Z$) в конечное ($X + YZ$), должны отвечать минимальным энергиям, что на диаграмме (рис. 2.3) соответствует энергетической «ложбине», имеющей, однако, свою «перевальную» точку, отмеченную «*». Эта совокупность наиболее вероятных состояний системы при её «перестройке» носит название пути (или координаты) реакции (на рис. 2.3 и 2.4 отмечена пунктирной линией). Если сделать перпендикулярный разрез потенциальной поверхности вдоль пути реакции, и развернуть поверхность разреза в одну плоскость, получится кривая (рис. 2.5), являющаяся энергетическим профилем пути реакции.

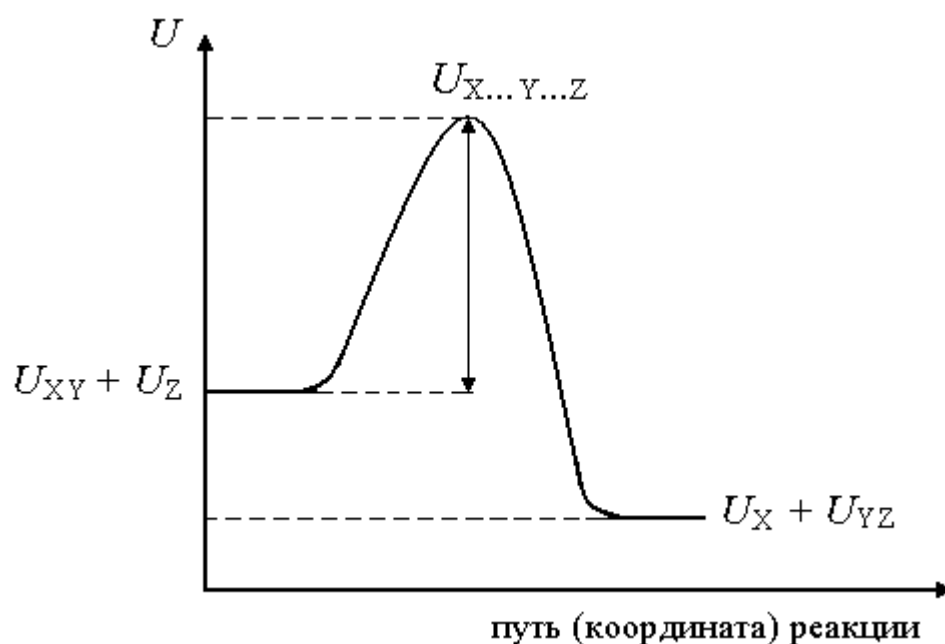


Рис. 2.5. Энергетический профиль реакции: $XY + Z \rightarrow (X...Y...Z)^* \rightarrow X + YZ$

Из рисунка 2.5 ясно, что **разность между энергией активированного комплекса $U_{X...Y...Z}$ (т.е. энергией на вершине «перевала») и потенциальной энергией начальных веществ ($U_{XY} + U_Z$) есть энергия активации реакции ($E_{\text{акт}}$)**. Сталкивающиеся частицы XY и Z должны обладать энергией не меньшей, чем $E_{\text{акт}}$, чтобы преодолеть энергетический барьер и превратиться в продукты. Таким образом, теория активированного комплекса дает принципиальную возможность определить энергию активации бимолекулярной реакции, используя соотношение:

$$E_{\text{акт}} = U_{X...Y...Z} - (U_{XY} + U_Z) \quad (2.14)$$

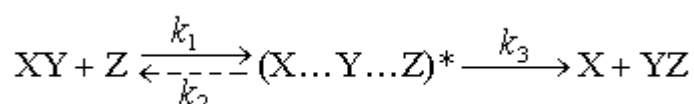
Правда, рассчитывать потенциальную энергию многоатомной системы и строить «энергетические» карты в общем случае весьма сложно, для этого необходимо решить уравнение Шредингера для системы

частиц, образующих активированный комплекс; это сделано лишь для небольшого числа очень простых реакций, и то весьма приближенно.

Детализация процесса столкновения введением состояния промежуточного между исходным и конечным позволила применить для расчета скорости реакции **аппарат статистической термодинамики**.

Основное допущение теории активированного комплекса, позволяющее использовать для вывода кинетического уравнения аппарат статистической термодинамики, состоит **в предположении существования равновесия между реагентами и активированными комплексами, равновесная концентрация которых может быть рассчитана в соответствии с этим равновесием даже при отсутствии обратной реакции**.

Рассматривая с этой точки зрения реакцию:



Предполагают, что достигнув переходного состояния $(X...Y...Z)^*$ реагенты всегда превращаются в продукты, а активированные комплексы находятся в «равновесной» концентрации, если скорости их образования и превращения в продукты равны. Допуская такое «равновесие»^{***}, имеем:

$$\frac{dc_{X...Y...Z}}{dt} = k_1 \cdot c_{XY} \cdot c_Z - k_3 \cdot c_{X...Y...Z} = 0 \quad (2.15)$$

Следовательно:

$$\frac{dc_{X...Y...Z}}{dt} = \frac{k_1}{k_3} = K^\ddagger, \quad (2.16)$$

где K^\ddagger – константа равновесия между активным комплексом и исходными веществами, и хотя в действительности такого равновесия нет, K^\ddagger может быть рассчитана как обычная константа равновесия.

В рамках этого допущения скорость бимолекулярной реакции можно отождествить со скоростью образования активированных комплексов, которой соответствует константа k_1 .

$$k_1 = k_3 K^\ddagger \quad (2.17)$$

Следуя несколько упрощенной схеме Лейдлера^{***}, константу k_3 можно определить, исходя из следующих соображений. Активированный

^{***} см. стр. 34, где тот же прием применяется в методе стационарных концентраций.

комплекс $(X...Y...Z)^*$, состоящий из трёх атомов, отличается от обычной трёхатомной молекулы тем, что одно из нормальных колебаний в этой системе, а именно колебание вдоль валентной связи $X - Y$ происходит намного «слабее», чем остальные и приводит к распаду комплекса на продукты. Энергия этого колебания ($h\nu$) при распаде равна тепловой энергии kT .

$$h\nu = kT \quad (2.18),$$

следовательно
$$\nu = \frac{kT}{h}, \quad (2.19)$$

где h – постоянная Планка,
 ν – частота колебания.

Частота колебаний ν (число колебаний в единицу времени) представляет по существу константу скорости k_3 распада активированных комплексов на продукты, т.к. по условию 2.18 каждое такое колебание приводит к распаду $(X...Y...Z)^*$ на X и YZ .

$$\nu = k_3 \quad (2.20)$$

Таким образом, учитывая (2.17), (2.20) и (2.19), имеем:

$$k_1 = k_3 \cdot K^\ddagger = \nu \cdot K^\ddagger = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (2.21)$$

При более строгом выводе в выражении константы скорости реакции появляется множитель \mathfrak{K} , так называемый **трансмиссионный коэффициент**, учитывающий некоторую возможность распада активированного комплекса вновь на молекулы исходных веществ. В большинстве химических реакций \mathfrak{K} близок к единице. Итак наиболее общее выражение для константы скорости бимолекулярной реакции

$$k_1 = \mathfrak{K} \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (2.22)$$

Величину константы равновесия K^\ddagger можно рассчитать с помощью статистической термодинамики через статистические суммы по состояниям соответствующих веществ (Q_{XY} , Q_Z , $Q_{X...Y...Z}^*$).

$$k^\ddagger = \frac{Q_{X...Y...Z}^*}{Q_{XY} \cdot Q_Z} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.23)$$

где величина E^0 по своему физическому смыслу соответствует энергии активации реакции при абсолютном нуле, величины Q_{XY} , Q_Z и

$Q_{X...Y...Z}^*$ могут быть рассчитаны по известным формулам статистической термодинамики, если заданы межъядерные расстояния в исходных молекулах и активированном комплексе и массы атомов X , Y и Z . Строение реагирующих молекул может быть достаточно хорошо изучено и величины сумм по состояниям (Q_{XY} , Q_Z) для них рассчитываются с достаточной точностью. Сложнее проблема с активированным комплексом. Его наиболее вероятное строение приходится предполагать, опираясь на положения квантовой теории химической связи, других методов определения строения и свойств активированного комплекса в настоящее время не существует.

После подстановки 2.23 в 2.22 получается выражение для константы скорости элементарной реакции (k)

$$k = k_1 = \underbrace{\kappa \frac{kT}{h} \frac{Q_{X...Y...Z}^*}{Q_{XY} \cdot Q_Z}}_{\substack{\text{предэкспоненциальный} \\ \text{множитель } A}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.24)$$

Важно отметить, что теория активированного комплекса в отличие от теории активных столкновений не только подтвердила закон Аррениуса ($k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$), но и **предложила принципиальную возможность рассчитать энергию активации (2.14) и предэкспоненциальный множитель A** , если известно строение исходных молекул XY и Z и активированного комплекса ($X...Y...Z$)*.

Задание

Ответить на вопросы:

1. *Что такое энергия активации элементарной реакции*
 - a) *с точки зрения теории активных столкновений,*
 - б) *с точки зрения теории активированного комплекса?*
2. *Может ли энергия активации элементарной химической реакции быть отрицательной?*
3. *Может ли энергия активации сложной многостадийной реакции оказаться отрицательной?*
4. *Какая теория элементарных реакций Вам понравилась больше и почему?*

2.2 Цепные реакции

Химические процессы, протекающие через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций с участием радикалов, атомов или ионов, называются цепными реакциями.

Несмотря на то что процесс образования свободного атома или радикала требует большой затраты энергии, легкость взаимодействия свободного радикала с молекулами и регенерация при этом новых свободных радикалов приводит к тому, что скорость цепного процесса может оказаться больше скорости не цепного. Этим можно объяснить большую распространенность цепных химических процессов. По цепному механизму протекают процессы горения, многие фотохимические реакции, некоторые реакции полимеризации и поликонденсации, распад радиоактивных элементов.

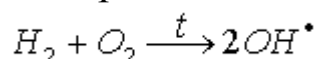
Во всякой цепной реакции выделяют **три стадии**:

1. **реакции зарождения цепи,**
2. **реакции развития цепи,**
3. **обрыв цепи.**

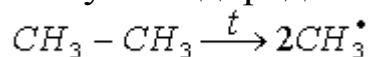
1. **Зарождение цепи** – элементарный химический акт, в результате которого в системе появляются частицы со свободными валентностями – радикалы (R^\bullet), атомы или ионы, обладающие высокой реакционной способностью и способные начать цепную реакцию.

Такие частицы могут появиться:

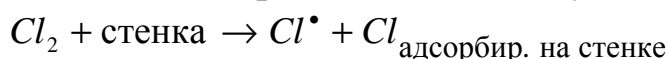
- 1) в результате бимолекулярного элементарного акта, т. е. при столкновении двух молекул, как это происходит при горении водорода в кислороде:



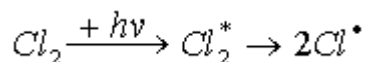
- 2) в результате термической диссоциации молекулы, например, при крекинге углеводородов:



- 3) при столкновении молекулы с твердыми поверхностями, в том числе стенками реакционных сосудов:

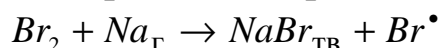


- 4) в результате облучения системы светом или другим излучением:

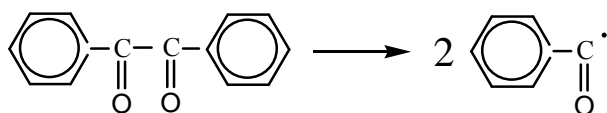


- 5) под воздействием специальных веществ, которые называются инициаторами реакций.

Так при взаимодействии водорода с галогенами в газовой фазе инициатором может быть газообразный натрий.



При получении полимеров в качестве инициатора часто пероксид бензоила, легко распадающийся на радикалы, способные начать цепной процесс.



Инициаторами могут быть пары ртути, ионы металлов переменной степени окисления и другие.

2. **Реакции развития цепи** выражаются уравнениями элементарных реакций, чередование которых осуществляет цепной процесс; эти элементарные реакции называются **звеном цепи**. Число звеньев, приходящихся в среднем на один первичный радикал, называется **длиной цепи**. Иногда рост цепей по тем или иным причинам прекращается уже через несколько сотен звеньев, но во многих случаях длина цепи достигает сотен тысяч и даже миллионов звеньев.

По особенностям стадии развития цепи цепные реакции бывают **неразветвленными** (в процессе развития цепи число радикалов остается неизменным) и **разветвленными** (число радикалов в процессе развития цепи растет) (рис. 2.6).

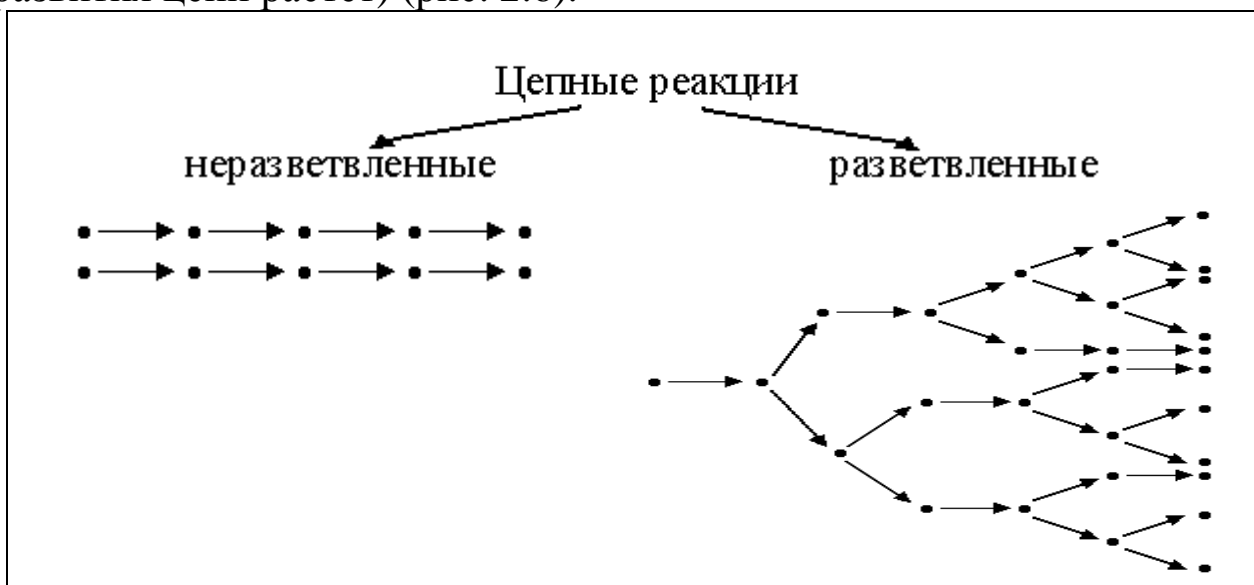
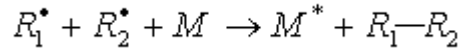


Рис. 2.6. Схема цепного процесса

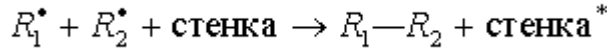
3. **Обрыв цепи** – это реакции, в результате которых уничтожаются радикалы. Процесс исчезновения радикалов может происходить гомогенно в объеме реакционного сосуда, или гетерогенно на его стенках.

В первом случае необходимо столкновение двух радикалов и

третьей посторонней частицы (M), которой будет передан излишек энергии (тройное столкновение):

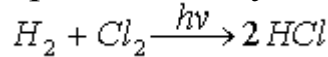


Во втором случае радикал, адсорбированный на стенке, соединяется с другим радикалом, атакующем его из газовой фазы, излишек энергии передается в таком случае стенке.



Гетерогенный процесс преобладает при низком давлении, когда вероятность столкновения радикалов на стенке выше, чем вероятность тройных столкновений.

Примером **неразветвленной цепной реакции** может служить реакция хлорирования водорода на свету:



Примером **разветвленного процесса**, механизм которого достаточно исследован, служит реакция горения водорода:

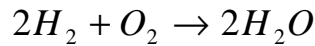
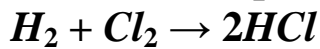
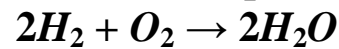


Схема 2.1

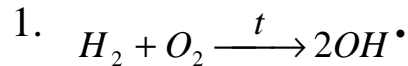
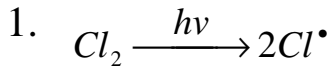
неразветвленная реакция



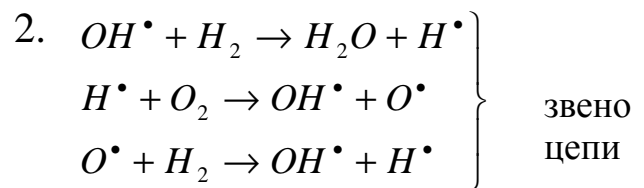
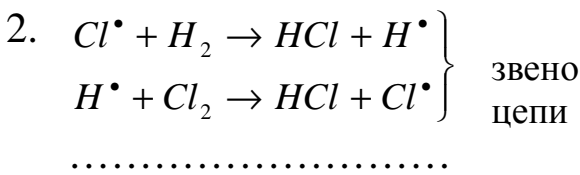
разветвленная реакция



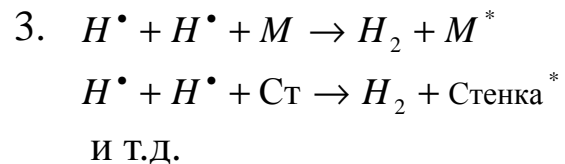
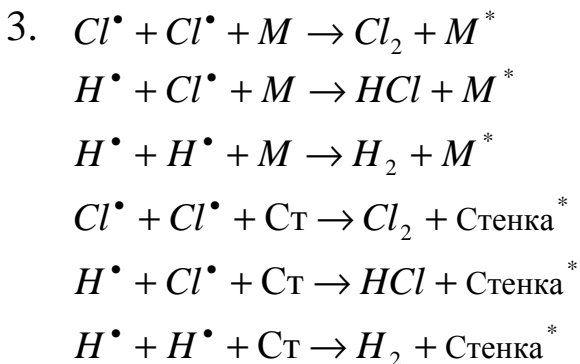
зарождение цепи



развитие цепи



обрыв цепи



Теория кинетики цепных реакций разработана Н. Н. Семеновым, получившим за это Нобелевскую премию. Применяв аппарат теории вероятностей, Н. Н. Семенов получил для разветвленной реакции, протекающей при постоянных концентрациях реагирующих веществ, уравнение, описывающее зависимость её скорости (ω) от времени (t).

$$\omega = \frac{\omega_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right), \quad (2.23)$$

где ω – скорость реакции в открытой системе, где концентрации исходных веществ поддерживаются постоянными,

ω_0 – скорость образования первичных активных частиц,

β – вероятность обрыва цепи (т.е. гибели радикала),

δ – вероятность разветвления цепи,

τ – время, в течение которого последовательно протекают реакции, составляющие звено цепи (время жизни звена),

t – время.

Анализ уравнения (2.23) позволяет сделать следующие выводы:

1. **если $\delta < \beta$** , т.е. вероятность разветвления цепи меньше, чем вероятность её обрыва, то, как видно из уравнения (2.23) **при постоянных концентрациях реагирующих веществ, скорость реакции будет меняться от 0 до $\frac{\omega_0}{\beta - \delta}$, после чего процесс протекает в стационарном режиме с постоянной скоростью** (рис. 2.7а)
2. **если $\delta > \beta$** , т.е. вероятность разветвления больше вероятности обрыва, то представив для удобства уравнение (2.23) в виде (2.24)

$$\omega = \frac{\omega_0}{\beta - \delta} \left(e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1 \right) \quad (2.24)$$

видим, что

при постоянных концентрациях исходных веществ скорость реакции непрерывно возрастает по экспоненциальному закону (рис.2.7б), что приводит к воспламенению смеси или её взрыву.

В замкнутых системах, когда концентрации реагентов будут уменьшаться со временем, кинетика цепного процесса более сложная.

Характерная особенность разветвленных цепных реакций – наличие в начале их некоторого времени (**индукционного периода**), в течение которого нет видимых признаков химического процесса, так

как скорость реакции неизмеримо мала. Кинетическая кривая таких реакций в замкнутых системах имеет S – образный вид: (рис. 2.8).

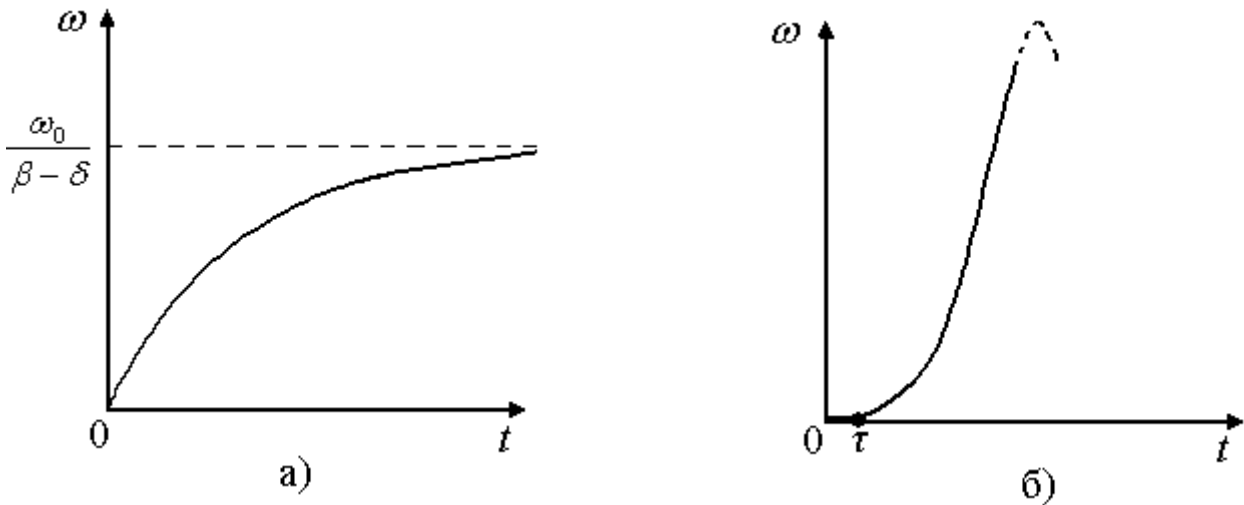


Рис. 2.7. Зависимость скорости разветвленной цепной реакции от времени
а) если $\delta < \beta$, б) $\delta > \beta$.

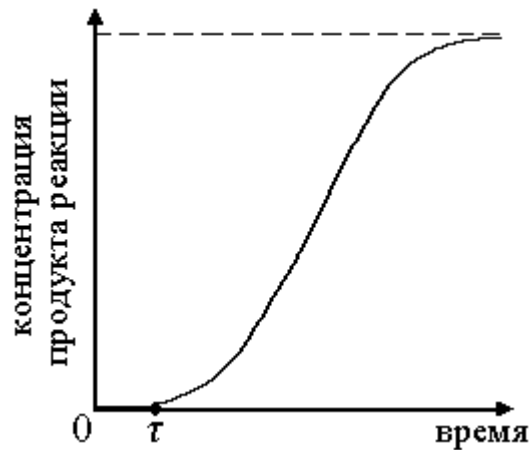


Рис. 2.8. Кинетическая кривая разветвленной цепной реакции,
 τ – индукционный период

Для сокращения индукционного периода нужно увеличить скорость зарождения первичных радикалов (ω_0). Этого можно достичь, облучая реакционную смесь γ – лучами, добавляя нестойкие соединения, распадающиеся с образованием свободных радикалов, или соли металлов переменной степени окисления (например, соли кобальта или железа), возбуждающие реакции образования радикалов. На рисунке 2.9 показано, как увеличивается концентрация продуктов окисления парафина (жирной кислоты) без добавок и с добавками инициаторов – NO_2 , O_3 и при облучении γ – лучами. Во всех случаях воздействия индукционный период сокращается с сотен часов до 10 – 15.

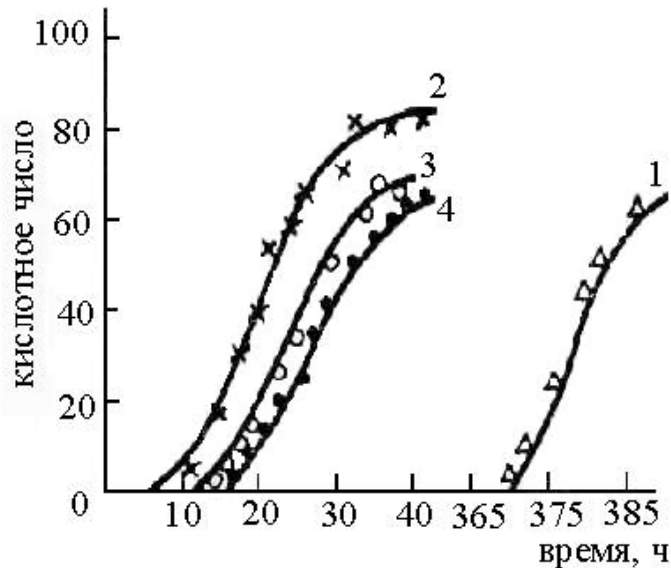


Рис. 2.9. Кинетика образования жирных кислот при окислении парафинов кислородом воздуха: 1.– без инициатора, 2.– при иницировании 0,5% NO_2 в течении 7 час., 3.– то же при 2% озона в течении 3мин, 4.– под действием излучения Co^{60} .

Уравнения (2.23) и (2.24) объясняют возникновение так называемого «полуострова воспламенения» горючих смесей.

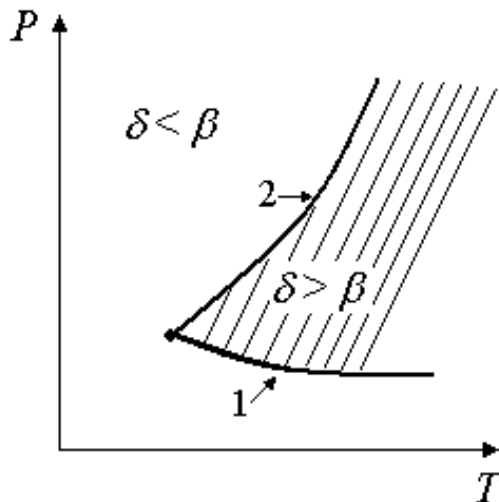


Рис. 2.10. Полуостров воспламенения (область воспламенения заштрихована)

На рисунке 2.10 область воспламенения, т.е. значения давлений и температур реакционной смеси, при которых она воспламеняется, заключена между кривыми 1 и 2. В соответствии с уравнением (2.23) область воспламенения – это область, где вероятность разветвления цепи больше вероятности обрыва ($\delta > \beta$). Ниже кривой 1 (при низких давлениях) вероятность обрыва цепи (β) увеличивается из-за большой вероятности гибели радикалов на стенках, и δ становится меньше β . Выше кривой 2 (при высоких давлениях) растет число тройных столкновений, за счет чего увеличивается вероятность гибели радика-

лов в объеме смеси и опять оказывается, что $\delta < \beta$ и воспламенение невозможно.

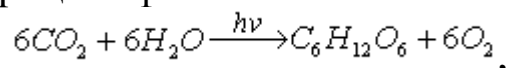
Задание *Ответить на вопросы:*

1. Как объяснить, что скорость некоторых реакций зависит от формы реакционного сосуда?
2. Почему, чтобы предотвратить взрыв реакционной смеси, в нее добавляют посторонний газ, инертный по отношению к реагентам, или заполняют реактор керамическими катушками? Какая величина в уравнении 2.23 от этого зависит?

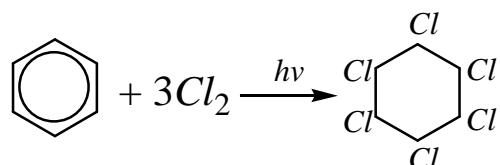
2.3 Фотохимические реакции

Фотохимическими называются реакции, которые протекают под действием света (электромагнитного излучения с частотами видимого и ультрафиолетового участков спектра). Закономерности влияния электромагнитных колебаний на реакционную способность химических систем изучает раздел физической химии, называемый **фотохимией**.

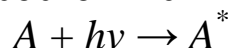
Фотохимические процессы широко распространены в природе, достаточно назвать процесс фотосинтеза:



который протекает под действием солнечного излучения в зеленых листьях растений; благодаря чему осуществляется круговорот кислорода и углерода в природе и существует жизнь на Земле. Фотохимические процессы лежат в основе технологических процессов в кинофотопромышленности; под действием света идут многие реакции промышленного синтеза, например, получение гексагена:



Всякая фотохимическая реакция – сложный многостадийный процесс, первой стадией которого является поглощение молекулой кванта электромагнитной энергии ($h\nu$), в результате чего молекула переходит в электронно-возбужденное состояние



Затем возбужденная молекула участвует в том или ином химическом

или физическом акте (вторичные процессы).

Электромагнитное излучение влияет не только на скорость химической реакции, снижая её энергию активации, но и на химическое равновесие в реакционной смеси (см. рис. 2.11).

Поскольку за счет поглощения квантов света запас свободной энергии системы изменяется, то стандартные изобарные потенциалы реакции в темноте ($\Delta G^0_{\text{в темноте}}$) и на свету ($\Delta G^0_{\text{на свету}}$), отличаются, а следовательно различаются и константы равновесия (K и K^*), связанные с ними известным соотношением:

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{\text{в темноте}} &= -RT \ln K && \text{(система в темноте)} \\ \Delta G^0_{\text{на свету}} &= -RT \ln K^* && \text{(система освещается светом)} \end{aligned}$$

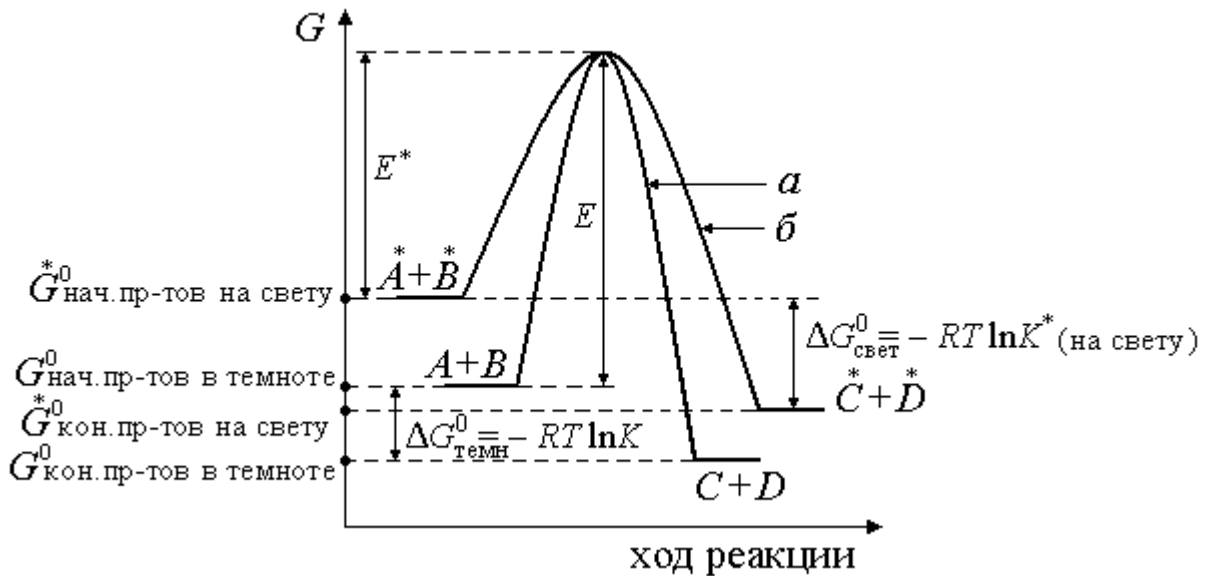


Рис.2.11. Энергетический профиль реакции $A + B \rightarrow C + D$

а) в темноте,

б) на свету (энергия активации уменьшается, ΔG^0 и K изменяются).

Влияние электромагнитного излучения на ΔG^0 объясняет, почему под действием света возможен синтез веществ, получение которых в других условиях невозможно.

Так для реакции $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ $\Delta G^0_{298} = 2860 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \gg 0$

В соответствии со вторым законом термодинамики такая реакция чрезвычайно маловероятна и синтез органического вещества $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ из углекислого газа и воды в темноте невозможен. Однако под действием света изобарный потенциал реакции меняется и становится меньше нуля ($\Delta G^0 < 0$), что и делает реакцию фотосинтеза возможной в земных условиях.

Закономерности фотохимических реакций описываются не-

сколькими законами фотохимии.

Закон Гротгуса–Дрепера:

только поглощенное средой световое излучение может произвести её химическое изменение.

Этот закон очевиден и не имеет исключений.

Поглощение света в полупрозрачных средах (рис. 2.12) описывается законом Ламберта–Бера:

$$J = J_0 e^{-k \cdot n \cdot l}, \quad (2.25)$$

где J_0 – интенсивность падающего света,

J – интенсивность прошедшего света,

l – толщина слоя.

n – число поглощающих свет частиц в единице объема,

k – молекулярный коэффициент поглощения.

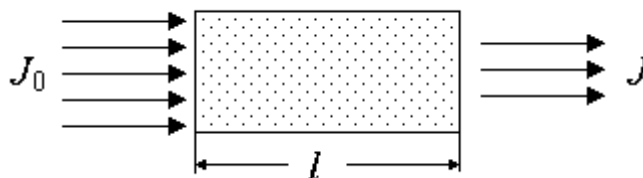


Рис. 2.12. Поглощение света слоем вещества толщиной l .

Закон Вант–Гоффа:

количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству поглощенной веществом световой энергии.

Количество энергии Q , поглощенной в единицу времени, может быть найдено из закона Ламберта–Бера. Из уравнения 2.25 имеем:

$$Q = J_0 - J = J_0 (1 - e^{-k \cdot n \cdot l}) \quad (2.26)$$

Тогда согласно закону Вант–Гоффа скорость фотохимической реакции $\left(-\frac{dn}{dt}\right)$ пропорциональна количеству энергии поглощенной веществом в единицу времени (Q):

$$-\frac{dn}{dt} = K \cdot J_0 (1 - e^{-k \cdot n \cdot l}), \quad (2.27)$$

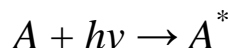
где K – коэффициент пропорциональности.

Эйнштейн и Штарк на основе представлений о квантовой природе света и строения молекул установили **закон фотохимической эквивалентности:**

каждому поглощенному кванту энергии ($h\nu$) соответствует одна измененная молекула.

Под изменением молекулы понимают её переход в возбужденное со-

стояние:

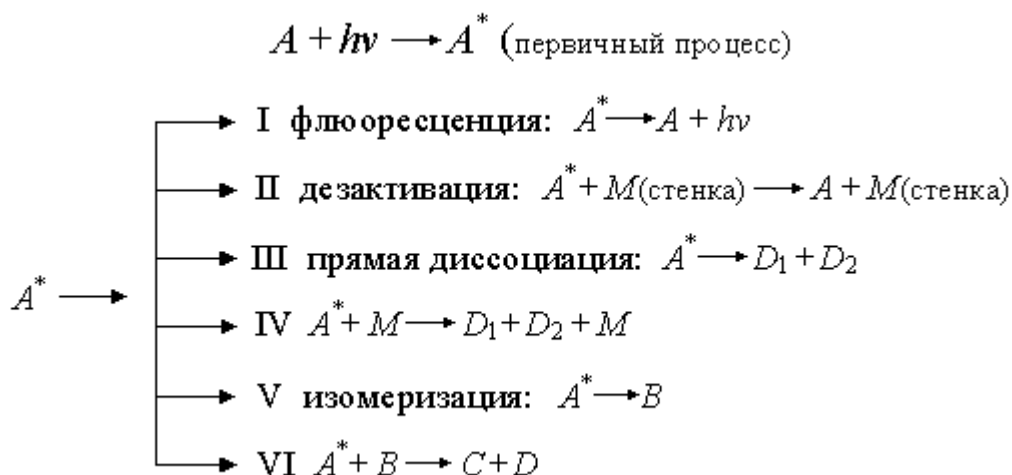


Число квантов, поглощенных в единицу времени (n_a) легко посчитать:

$$n_a = \frac{Q}{h\nu} \quad (2.28)$$

следовательно, изменению под действием света должны подвергнуться $Q/h\nu$ молекул.

Не все возбужденные молекулы A^* превратятся в другие вещества, т.е. окажутся химически измененными; некоторые потеряют приобретенный квант энергии в результате столкновения со стенкой или другой частицей M (дезактивация), некоторые за счет его излучения (флюоресценция). Возможные элементарные процессы с участием возбужденных молекул приведены на схеме:



Химическому изменению молекулы A^* соответствуют лишь элементарные акты с III по VI. Поскольку число химически измененных молекул не обязательно равно числу поглощенных квантов энергии (n_a), для характеристики фотохимической реакции вводят понятие квантового выхода (γ).

Квантовым выходом реакции называется отношение числа химически измененных молекул к числу поглощенных квантов световой энергии.

$$\gamma = \frac{n_{\text{хим}}}{n_a} = \frac{n_{\text{хим}}}{Q/h\nu}, \quad (2.29)$$

где $n_{\text{хим}}$ – число химически измененных (прореагировавших) молекул.

Скорость фотохимической реакции есть число молекул, прореагировавших в единицу времени, следовательно

$$v = -\frac{dn}{dt} = n_{\text{хим}} \quad (2.30)$$

Учитывая (2.30), (2.29) и (2.28), имеем:

$$-\frac{dn}{dt} = n_{\text{хим}} = \gamma \cdot n_a = \gamma \frac{J_0 - J}{h\nu} \quad (2.31)$$

Подставляя в (2.31) выражение (2.25), получаем основное уравнение скорости фотохимической реакции:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{\gamma}{h\nu} J_0 (1 - e^{-knl}) \quad (2.32)$$

Все фотохимические реакции в зависимости от величины квантового выхода (см. таблица 2.1) можно разделить на четыре группы:

- 1) реакции, в которых квантовый выход $\gamma = 1$ (например, образование пероксида водорода),
- 2) реакции, в которых $\gamma < 1$ (например, реакция разложения аммиака),
- 3) реакции, в которых квантовый выход $\gamma > 1$ (например, при образовании озона из кислорода $\gamma = 3$),
- 4) реакции, в которых квантовый выход $\gamma \gg 1$ (например, при хлорировании водорода на свету $\gamma = 10^4 - 10^6$).

Ясно, что $\gamma \gg 1$, если возбужденные светом молекулы A^* распадаются на активные частицы, способные начать цепную реакцию.

Во всех фотохимических реакциях первичный фотохимический процесс подчиняется закону эквивалентности Эйнштейна, а величина квантового выхода позволяет разобраться во вторичных нефотохимических процессах.

Таблица 2.1.

Параметры некоторых фотохимических газовых реакций

Реакция	Поглощающее свет вещество	Квантовый выход, γ
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	Cl_2	$10^4 - 10^6$
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	Cl_2	10^3
$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	Cl_2	2 – 3
$Br_2 + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}Br + HBr$	Br_2	1
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	Br_2	2
$3O_2 \rightarrow 2O_3$	O_2	3
$O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2$	O_2	1
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	NH_3	0,14 – 0,2
$CH_3J \rightarrow (CH_4, C_2H_6, J_2)$	CH_3J	0,01

В некоторых реакциях поглощают свет не те молекулы, которые в ней участвуют, а соседние молекулы (сенсibilизаторы), которые затем передают энергию молекулам–реагентам. Такие реакции называются **сенсibilизированными**. Сенсibilизаторами могут быть пары

ртути, ионы железа и др.

Задание *Ответить на вопросы:*

1. *Почему лекарственные препараты рекомендуют хранить в темном месте?*
2. *Какие химические процессы лежат в основе фотографии?*

2.4 Каталитические реакции

Скорость реакции может сильно зависеть от присутствия в реакционной смеси **катализаторов**.

Катализаторы – это вещества, которые на отдельных стадиях вступают во взаимодействие с реагирующими молекулами, резко изменяют скорость реакции и выделяются на последующих стадиях в химически неизменном виде. Катализаторы могут повысить скорость реакции в сотни раз. Вещества, замедляющие реакции, называют **отрицательными катализаторами** или **ингибиторами**. Каталитические процессы широко распространены в природе, в частности многие биологические реакции катализируются специальными веществами – **ферментами**. Катализаторы используют в различных отраслях химической промышленности и в технике. Об их практической значимости говорит тот факт, что, используя искусственно созданные гетерогенные катализаторы, в мире ежегодно производят на сотни миллиардов долларов веществ, получение которых иначе было бы невозможно. Каталитические процессы являются объектом интенсивных научных исследований. В принципе для любой реакции может быть создан катализатор, но чтобы вести поиски целенаправленно, нужны теории катализа, раскрывающие закономерности элементарного каталитического акта. Объем данного пособия, не позволяет подробно обсудить проблемы и теории катализа. Ограничимся некоторыми общими закономерностями каталитических процессов.

1. Катализаторы ускоряют реакции, т.е. увеличивают её константу скорости ($k = A \cdot e^{-E/RT}$), либо уменьшая энергию активации реакции E , либо увеличивая предэкспоненциальный множитель A .

В первом случае катализатор вступает во взаимодействие с одним или обоими реагирующими веществами, образует промежуточные соединения, входит в состав активированного комплекса и при этом снижает энергию активации процесса. Таким образом катализа-

тор направляет реакцию по другому – энергетически более выгодному пути, который отличается от некаталитического числом и природой промежуточных соединений, составом и строением переходных активированных комплексов (рис. 2.13).

Во втором случае, катализатор, адсорбируя молекулу реагента на своей поверхности или каким-то другим способом, ориентирует молекулы так, что вероятность их химического взаимодействия становится выше, что приводит к повышению стерического фактора (P) (стр. 40) и предэкспоненциального множителя A .

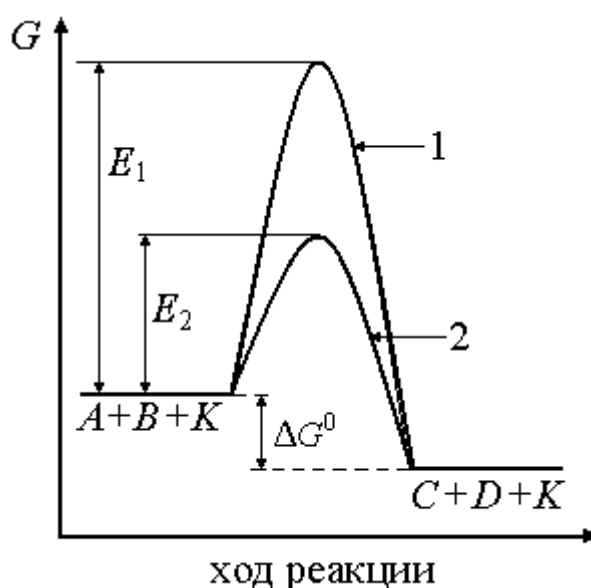


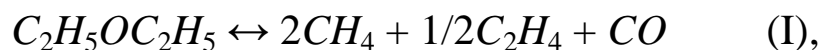
Рис. 2.13. Энергетический профиль реакции $A + B \rightarrow C + D$:

- 1) без катализатора,
- 2) при участии катализатора K .

2. Катализатор изменяет скорость реакции, но не влияет на химическое равновесие. Константы равновесия каталитической и некаталитической реакции одинаковы, если одинаковы их исходные вещества и конечные продукты. Это видно из рисунка 2.13: катализатор не изменяет значение ΔG^0 , а значит и константу равновесия, поскольку из известного термодинамического соотношения $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$.

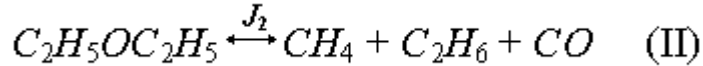
Следует не забывать, что под влиянием катализатора иногда меняются не только промежуточные вещества, но и конечные продукты реакции. В этом случае выход продукта каталитической и некаталитической реакции может оказаться различным.

Например, разложение диэтилового эфира идет по реакции:



Однако в присутствии паров J_2 разложение $C_2H_5OC_2H_5$ идет не только

в 100000 раз быстрее, но и с образованием иных продуктов:



В этом случае стандартный изобарный потенциал (ΔG^0) и константа равновесия (K_p) этих реакций будут различаться (рис.2.14).

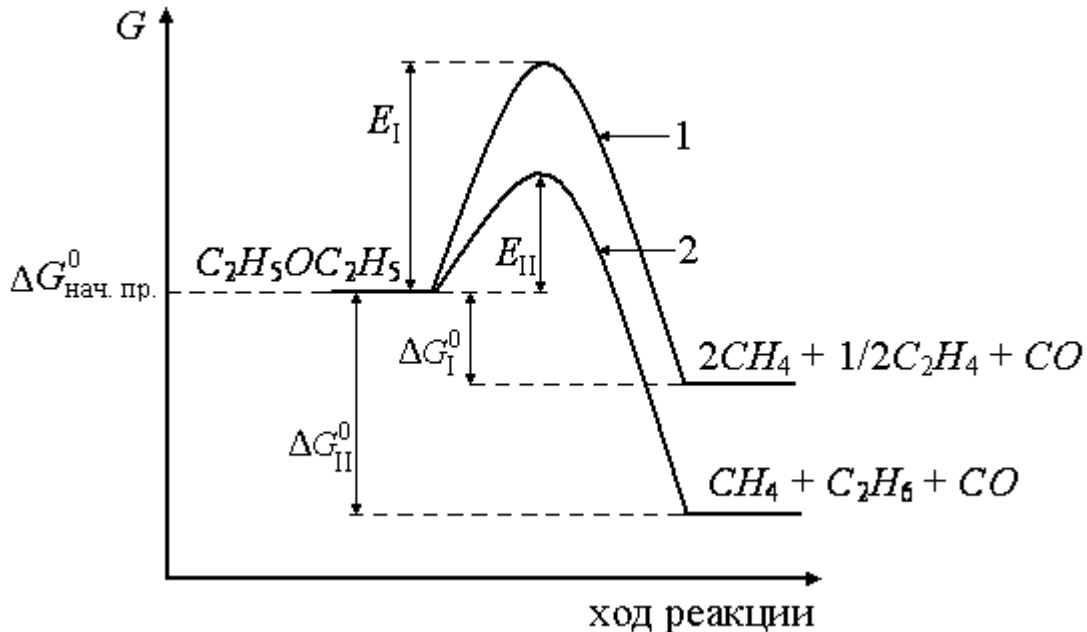


Рис. 2.14. Энергетический профиль

1. некаталитической реакции $C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow 2CH_4 + C_2H_4 + CO$
2. катализируемой парами J_2 реакции $C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_6 + CO$

3. Катализаторы со временем теряют свою активность. Это происходит, если в результате побочных химических процессов каталитически активный центр блокируется, и выводится из сферы реакции. Иногда активность катализатора резко уменьшается в присутствии незначительных количеств некоторых веществ. Это явление называют **отравлением катализаторов**, а вещества, резко снижающие активность катализатора, **каталитическими ядами**.

КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Катализ бывает гетерогенным и гомогенным.

В **гетерогенных** каталитических процессах каталитическая реакция протекает на поверхности раздела фаз: твердое тело – газ, твердое тело – жидкость или жидкость – газ. Катализаторами в таких случаях могут быть твердые вещества (металлы, оксиды и т.п.) или вещества, нанесенные на твердые носители. В гетерогенном химическом

процессе можно выделить несколько стадий:

1. доставка реагирующих молекул к поверхности катализатора,
2. адсорбция реагирующих молекул,
3. каталитическая реакция – превращения исходных молекул в продукты,
4. десорбция продуктов с поверхности катализатора,
5. диффузия продуктов в объем.

Энергии активации каждой стадии различны (рис. 2.15) и в определенных условиях любая из стадий может оказаться самой медленной.

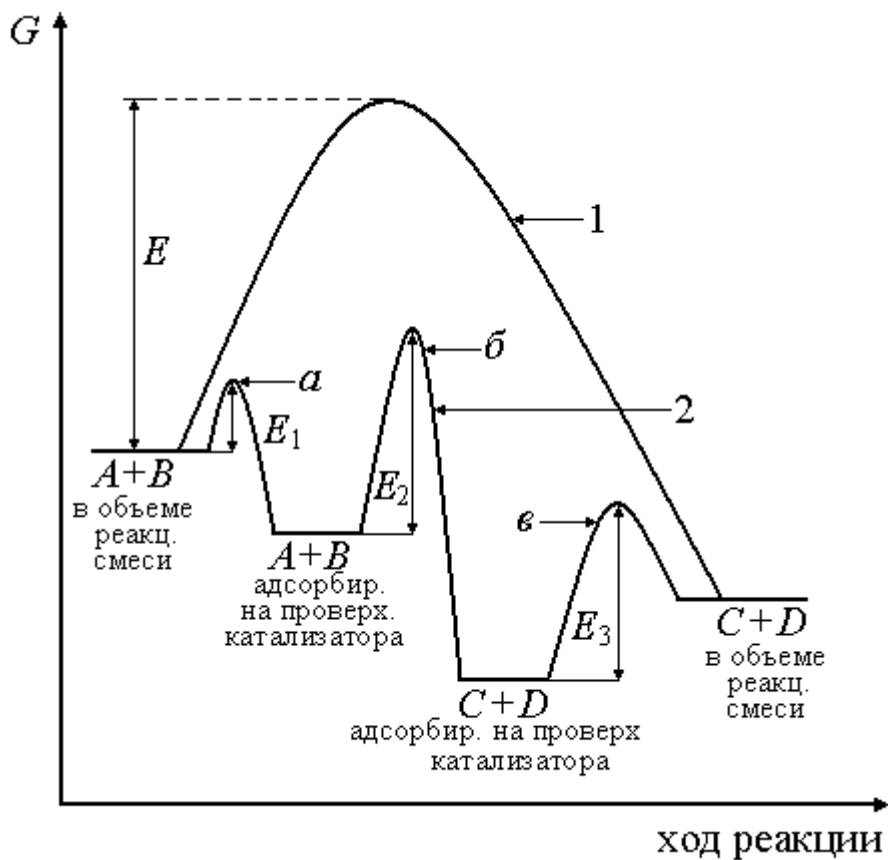


Рис.2.15. Энергетический профиль реакции $A + B \rightarrow C + D$

1. без катализатора,
2. каталитическая реакция, протекающая в три стадии: а) адсорбция реагентов, б) каталитическая реакция на поверхности катализатора, в) десорбция продуктов.

Если реагирующие молекулы и катализатор находятся в одной фазе и образуют гомогенную систему, то говорят о **гомогенном катализе**. Все гомогенные каталитические процессы можно разделить на три группы: **кислотно-основной катализ**, **катализ комплексными соединениями** (координационный катализ), **ферментативный катализ**.

Для технологов пищевых производств особенно интересным может оказаться ферментативный катализ.

Все химические процессы в живой природе протекают при невысоких температурах (до 50°C) с высокими скоростями благодаря высокой каталитической активности биокатализаторов – ферментов. Ферменты синтезируются в живом организме, отличаются высокой избирательностью. Так, некоторые ферменты могут катализировать всего одну реакцию, например, уреза ускоряет только гидролиз мочевины. Основная трудность при интерпретации ферментативных реакций – отсутствие точных сведений о структуре ферментов. В последнее время понимание природы действия биологических катализаторов быстро прогрессирует.

Задание *Изучить дополнительную учебную и научную литературу и написать реферат на одну из предложенных тем:*

1. *Закономерности кислотно-основного катализа.*
2. *Катализ комплексными соединениями.*
3. *Ферментативный катализ.*
4. *Гетерогенный катализ.*

Глава 3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКЕ

При исследовании химических процессов бывает важно определить:

1. количество исходных и конечных веществ в реакционной смеси в любой момент времени t ,
2. или время, необходимое для того, чтобы прореагировало заданное количество реагента.

Эти расчеты легко выполнить, если известны порядок реакции и её константа скорости.

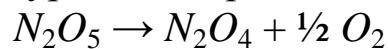
Задача 1

Известно, что реакция разложения N_2O_5 протекает как реакция первого порядка. При $T = 300\text{ K}$ константа скорости $k = 0,002\text{ мин}^{-1}$. Сколько процентов N_2O_5 прореагирует за 2 часа?

Решение

Чтобы получить уравнение, описывающее зависимость концентрации исходного вещества от времени нужно:

1. записать кинетическое уравнение реакции:



так как, по условию, данная реакция первого порядка, то кинетическое уравнение согласно основному постулату химической кинетики следует записать так:

$$v = k \cdot c_{N_2O_5}^1 \quad \text{или} \quad -\frac{dc}{dt} = k \cdot c$$

где c – концентрация исходного вещества (N_2O_5)

2. решить простейшее дифференциальное уравнение относительно c

$$\frac{dc}{c} = -k \cdot dt$$

$$\int \frac{dc}{c} = -\int k \cdot dt + const$$

$$\ln c = -kt + const$$

3. найти константу интегрирования:

В начальный момент времени $t = 0$, концентрация исходного вещества $c = c_0$, поэтому

$$\ln c_0 = -k \cdot 0 + const$$

Тогда окончательный результат:

$$\boxed{\ln c = \ln c_0 - kt}$$

Подставляя в это уравнение численные значения k , t и c_0 можно вычислить c - концентрацию исходных веществ в заданный момент времени.

Примем $c_0 = 100\%$, тогда $c = (100 - x)\%$, где x - искомая величина, показывающая, сколько процентов вещества разложится за время $t = 120$ мин.

После подстановки численных значений имеем:

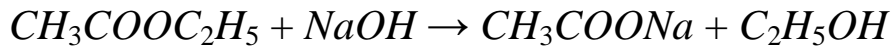
$$\ln(100 - x) = \ln 100 - 0,002 \cdot 120$$

$$\text{откуда } x = 21,38\%$$

При подстановке численных значений следует обратить внимание на размерность величин k и t . Если k выражена в мин^{-1} , то численное значение времени (t) следует подставлять в формулу в минутах ($t = 2 \text{ час} = 2 \cdot 60 \text{ мин}$). Способ выражения концентрации не влияет на значение константы скорости первого порядка, поэтому c и c_0 могут быть выражены в любых одинаковых единицах.

Задача 2

Известно, что реакция омыления эфира



Протекает как реакция второго порядка. При $T = 298 \text{ К}$ константа скорости $k = 5,4 \text{ мин}^{-1} (\text{кмоль/м}^3)^{-1}$. Исходные концентрации щелочи и эфира (c_0) составляют $0,02 \text{ кмоль/м}^3$. Определить концентрацию $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в реакционной смеси за 10 минут.

Решение

Чтобы получить уравнение, описывающее зависимость концентрации исходных веществ от времени, нужно:

1. составить кинетическое уравнение реакции;

так как, по условию, данная реакция протекает как реакция второго порядка, то кинетическое уравнение, следует записать так:

$$v = k \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot c_{\text{NaOH}}$$

или при условии, что исходные концентрации эфира и щелочи одинаковы:

$$v = k \cdot c^2 \quad \text{или} \quad -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$$

где c - концентрация исходного вещества $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

2. решить дифференциальное уравнение относительно c :

$$-\frac{dc}{c^2} = k \cdot dt$$

$$-\int \frac{dc}{c^2} = \int k \cdot dt + const$$

$$\frac{1}{c} = kt + const$$

3. найти константу интегрирования:

учитывай, что при $t = 0$, $c = c_0$, получится

$$\frac{1}{c_0} = k \cdot 0 + const$$

Тогда окончательный результат

$$\boxed{\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt}$$

Подставляя в это уравнение численные значения k , t и c_0 , можно определить c – концентрацию исходных веществ в любой момент времени.

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{0,02} + 5,4 \cdot 10, \quad \text{откуда} \quad c = 0,0096 \text{ кмоль/м}^3$$

При подстановке численных значений следует обратить **внимание на размерность** величин k , t и c_0 .

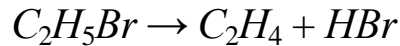
Так как через 10 минут после начала реакции концентрация эфира стала равной $0,0096 \text{ кмоль/м}^3$, а исходная концентрация составляла $0,02 \text{ кмоль/м}^3$, то в 1 м^3 смеси прореагировало $0,02 - 0,0096 = 0,0104$ кмоль эфира.

Поскольку из химического уравнения реакции видно, что 1 кмоль эфира при разложении дает 1 кмоль спирта, следовательно, из $0,0104$ кмоль эфира в 1 м^3 образовалось $0,0104$ кмоль спирта. Таким образом, через 10 минут концентрация C_2H_5OH в реакционной смеси равна $0,0104 \text{ кмоль/м}^3$ ($c_{C_2H_5OH} = 0,0104 \text{ кмоль/м}^3$).

В практической работе важно уметь рассчитать значение константы скорости из данных, имеющих в справочной литературе. Для таких расчетов обычно используют уравнение Аррениуса.

Задача 3

Из справочной литературы известно, что кинетические параметры реакции



составляют: $A = 7,2 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, $E = 218,0 \text{ кДж/моль}$. Определить константу скорости реакции при температуре $T = 600 \text{ К}$.

Решение

Зависимость константы скорости реакции от температуры в области не слишком низких и не слишком высоких температур подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

где E – энергия активации реакции,

A – предэкспоненциальный множитель, определяемый природой реагентов и среды.

Подставляя численные значения в уравнение Аррениуса получаем:

$$k = 7,2 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{218000}{8,31 \cdot 600}} = 7,39 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$$

Задача 4

Для реакции разложения H_2O_2 константа скорости при 280°C равна $7,96 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$, а при 300°C она составляет $3,26 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$. Определить энергию активации и константу скорости реакции при 290°C .

Решение

В тех случаях, когда необходимо пересчитать константу скорости реакции от одной температуры к другой, удобно пользоваться логарифмической формой уравнения Аррениуса.

1. Запишем уравнение Аррениуса для температур T_1 , T_2 и T_3 .

$$\begin{cases} \ln k_1 = -\frac{E}{RT_1} + const & (1) \\ \ln k_2 = -\frac{E}{RT_2} + const & (2) \\ \ln k_3 = -\frac{E}{RT_3} + const & (3) \end{cases}$$

2. Решаем систему из трех уравнений относительно неизвестных величин E и k_3 :

Вычитая из уравнения (1) уравнение (2), получаем:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{или} \quad E = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Вычитая из (3) уравнение (1), получаем:

$$\ln k_3 - \ln k_1 = -\frac{E}{RT_3} + \frac{E}{RT_1} \quad \text{или} \quad \ln k_3 = \ln k_1 + \frac{E(T_3 - T_1)}{RT_3 T_1}$$

Подставляя численные значения $T_1 = 553 \text{ K}$, $k_1 = 7,96 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$, $T_2 = 573 \text{ K}$, $k_2 = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$, вычисляем энергию активации E и константу скорости k_3 при температуре $T_3 = 290^\circ\text{C}$ (563 K).

$$E = \frac{8,31 \cdot 573 \cdot 553}{573 - 553} \ln \frac{3,26 \cdot 10^{-6}}{7,96 \cdot 10^{-7}} = 185602 \text{ Дж/моль} = 185,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\ln k_3 = \ln 7,96 \cdot 10^{-7} + \frac{185602 (563 - 553)}{8,31 \cdot 563 \cdot 553} = -13,3263$$

$$\text{откуда } k_3 = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$$

Задача 5

Кинетику реакции разложения бромэтана



изучали при 665 K . В ходе эксперимента были определены концентрации исходного вещества $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ через различные интервалы времени (таблица 3.1).

Таблица 3.1

Время t , сек	0	200	400	1600	2400	3600
Концентрация $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ c , моль/ м^3	8,49	7,96	7,46	5,05	3,89	2,63

Определить по результатам кинетического опыта, приведенным в таблице 3.1, порядок реакции и константу скорости при температуре 650 K .

Решение

Способ 1(графический)

При математической обработке экспериментальных данных в физической химии широко используют графические методы расчетов; их применяют для проверки применимости того или иного уравнения и вычисления констант, входящих в это уравнение. Именно так часто поступают при обработке результатов кинетических опытов.

Рассматривая таблицу 3.2 нетрудно заметить, что интегральные кинетические уравнения реакций 0, 1, 2 или 3^{го} порядков являются уравнениями прямой: $y = ax + b$; и значения концентраций исходного вещества (c) будут линейно меняться со временем (t) либо в координатах $c - t$, либо $\ln c - t$, либо $1/c - t$, либо $1/c^2 - t$.

Таблица 3.2

Порядок реакции	Дифференциальное кинетическое уравнение	Интегральное кинетическое уравнение	График $y = ax + b$
$n = 0$	$-\frac{dc}{dt} = kc^0$	$\underbrace{c = c_0}_{y = b} - \underbrace{k \cdot t}_{a \cdot x}$	
$n = 1$	$-\frac{dc}{dt} = kc^1$	$\underbrace{\ln c = \ln c_0}_{y = b} - \underbrace{k \cdot t}_{a \cdot x}$	
$n = 2$	$-\frac{dc}{dt} = kc^2$	$\underbrace{1/c = 1/c_0}_{y = b} + \underbrace{k \cdot t}_{a \cdot x}$	
$n = 3$	$-\frac{dc}{dt} = kc^3$	$\underbrace{1/c^2 = 1/c_0^2}_{y = b} + \underbrace{2k \cdot t}_{a \cdot x}$	

Следовательно, чтобы определить порядок реакции нужно построить графические зависимости $c = f(t)$, $\ln c = f(t)$, $1/c = f(t)$, $1/c^2 = f(t)$, выяснить в каких координатах получается прямая линия и таким способом установить, кинетическое уравнение какого порядка удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные данные. (Если прямая не получается ни в каких координатах, реакция имеет дробный порядок.)

Для построения графиков нужно рассчитать значения величин $\ln c$, $1/c$ и $1/c^2$ в каждый заданный момент времени. (При вычислениях не стоит допускать грубых округлений, должно оставаться не менее трех значащих цифр.) Результаты расчетов занести в таблицу (см. табл. 3.3).

Таблица 3.3

Время t , сек	0	200	400	1600	2400	3600
Концентрация исх. вещества c , моль/м ³	8,49	7,96	7,46	5,05	3,89	2,63
$\ln c$	2,1389	2,0744	2,0096	1,6194	1,3584	0,9670
$1/c$, м ³ /моль	0,118	0,126	0,134	0,198	0,257	0,380
$1/c^2 \cdot 10^2$, м ⁶ /моль ²	1,39	1,59	1,80	3,92	6,60	14,4

При оформлении таблицы и построении графиков полезно придерживаться следующих правил:

- *В таблицах обязательно указывают размерность величины.*
- *Если в таблицу нужно занести величину вида: $x = a \cdot 10^n$, то в строках ограничиваются лишь представлением значащей цифры «а», а в шапке записывают обозначение $x \cdot 10^{-n}$, меняя знак показателя степени на обратный.*
- *Графики строят на миллиметровой бумаге, точка пересечения оси абсцисс и оси ординат может иметь любые координаты (не обязательно $x = 0$, $y = 0$). Масштабы по осям могут быть различными, но при их выборе надо стремиться к тому, чтобы площадь рисунка по форме не слишком отличалась от квадрата.*
- *В графических расчетах большое значение имеет умение правильно провести соответствующую прямую. Чем больше экспериментальных данных имеется в распоряжении, тем точнее*

это можно сделать. Для проведения прямой линии с целью вычисления констант необходимо иметь не менее 5 точек. При должном навыке, если разброс точек не слишком велик, можно получить достаточно надежные значения констант, проводя прямую линию между точками на глаз. Однако, в расчетах, требующих высокой точности, для нахождения констант следует пользоваться специальным методом наименьших квадратов. Согласно этому методу прямая проходит так, чтобы сумма квадратов отклонений ординат экспериментальных точек от прямой линии была минимальной. Теория этого метода позволяет получить следующие выражения для постоянных линейного уравнения $y = a \cdot x + b$:

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (3.1) \quad b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n} \quad (3.2)$$

где n – число экспериментальных точек; x_i, y_i – координаты точек.

После построения графиков (рис. 3.1, 3.2, 3.3) выяснилось, что для исследуемой реакции прямая линия получилась в координатах $\ln c - t$, следовательно, это реакция – 1^{го} порядка ($n = 1$).

Константа скорости реакции 1^{го} порядка равна угловому коэффициенту прямой с обратным знаком ($k = -a$).

Если высокой точности не требуется, то определение констант линейного уравнения $y = ax + b$ осуществляется следующим образом: на отрезке прямой, описываемой этим уравнением, выбирают две точки (x_1, y_1) и (x_2, y_2) , расположенные возможно дальше друг от друга. Решая систему уравнений

$$\begin{cases} y_1 = b + ax_1 \\ y_2 = b + ax_2 \end{cases} \quad (3.3),$$

можно получить выражение для вычисления углового коэффициента прямой – « a » и свободного члена « b ».

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (3.4) \quad b = \frac{y_1 x_2 - y_2 x_1}{x_2 - x_1} \quad (3.5)$$

При вычислении углового коэффициента « a » по формуле (3.4) значения x и y , естественно, необходимо выражать в единицах, в которых измерены эти величины.

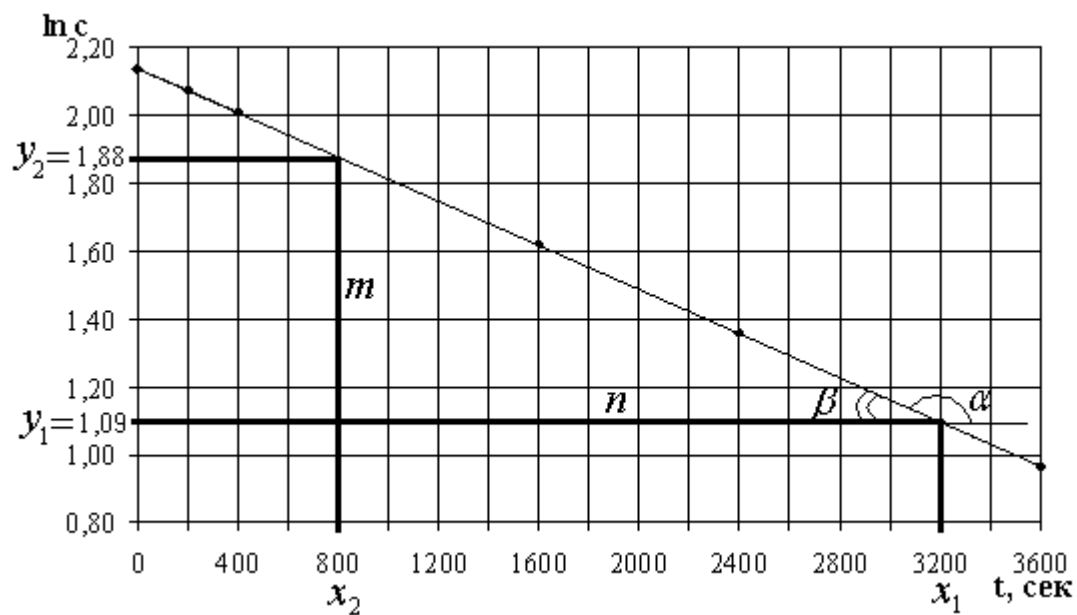


Рис. 3.1

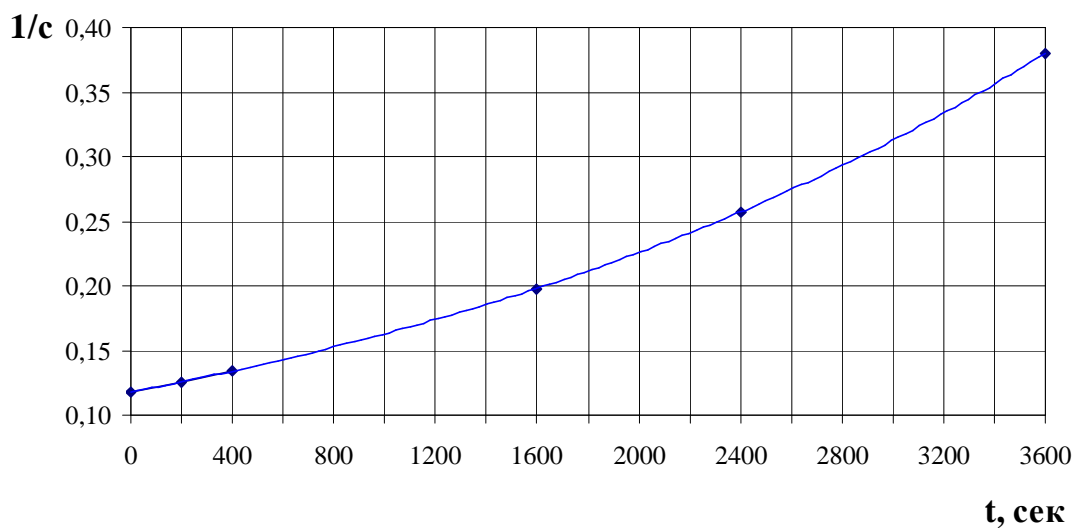


Рис. 3.2

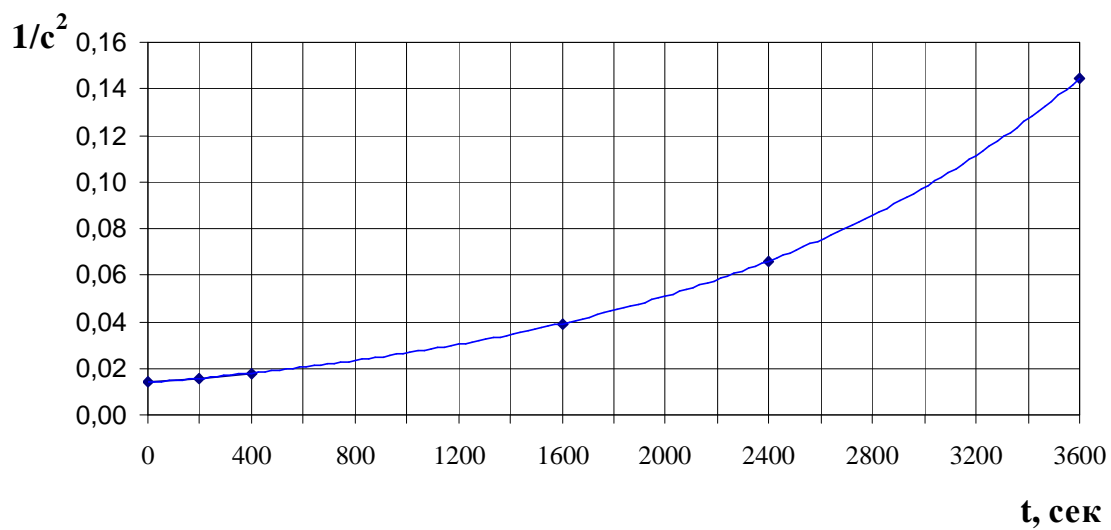


Рис. 3.3

Для исследуемой реакции в соответствии с рис 3.1

$$a = \frac{1,09 - 1,88}{(3200 - 800)\text{сек}} = -3,29 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$$

$$k = -a = 3,29 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$$

Легко видеть, что величина константы скорости определяется тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс. Угловой коэффициент линейной функции $y = ax + b$, есть тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Следовательно

$$k = -a = -\text{tg}\alpha = \text{tg}\beta = \frac{m}{n} = \frac{y_1 - y_2}{x_2 - x_1} \quad (3.6)$$

Если необходима большая точность расчета константы скорости, угловой коэффициент прямой рассчитывают методом наименьших квадратов (3.2). Суммы в выражениях (3.1, 3.2) вычисляются по всем значениям i от 1 до n . Расчет удобно производить, занося промежуточные результаты в таблицу 3.4.¹

Таблица 3.4

Результаты расчетов по методу наименьших квадратов.

№ точки	$x_i (t_i)$	$y_i (\ln c_i)$	x_i^2	$x_i \cdot y_i$
1	0	2,1389	0	0
2	200	2,0744	40000	414,88
3	400	2,0096	160000	803,84
4	1600	1,6194	2560000	2501,04
5	240	1,3584	5760000	3260,16
6	3600	0,9670	12960000	3481,20
n	$\sum x_i$	$\sum y_i$	$\sum x_i^2$	$\sum x_i \cdot y_i$
6	8200	10,1677	21480000	10551,12

$$a = \frac{6 \cdot 10551,12 - 8200 \cdot 10,1677}{6 \cdot 21480000 - 8200^2} = \frac{63306,72 - 83375,14}{128880000 - 67240000} = \frac{-20068,42}{6164 \cdot 10^4} = -3,25 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$$

Отсюда $k = -a = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$.

¹ Работа в таких случаях значительно облегчается применением вычислительных машин.

Несмотря на сглаживание погрешностей, которое имеет место при проведении прямой линии, значения постоянных линейного уравнения содержат некоторую ошибку. Если прямая проводилась по методу наименьших квадратов, эта ошибка может быть рассчитана по уравнениям регрессионного анализа [6].

Способ 2 (метод подстановки)

В соответствии с таблицей 3.5 константа скорости реакций 0, 1, 2 или 3^{го} порядков вычисляется по определенной математической формуле, вытекающей из интегрального кинетического уравнения.

Таблица 3.5

Порядок реакции	Дифференциальное кинетическое уравнение	Интегральное кинетическое уравнение	Выражение для константы скорости
$n = 0$	$-\frac{dc}{dt} = k_0 c^0$	$c = c_0 - k_0 t$	$k_0 = \frac{c_0 - c}{t}$
$n = 1$	$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^1$	$\ln c = \ln c_0 - k_1 t$	$k_1 = \frac{\ln(c_0/c)}{t}$
$n = 2$	$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t$	$k_2 = \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c \cdot t}$
$n = 3$	$-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k_3 t$	$k_3 = \frac{c_0^2 - c^2}{2tc^2 c_0^2}$

Напомним, что в соответствии со своим физическим смыслом константа скорости не меняется в течение кинетического опыта и имеет определенное постоянное значение в любой момент времени.

Следовательно, чтобы установить порядок кинетического уравнения, удовлетворительно описывающего имеющиеся экспериментальные данные, нужно рассчитать значение k по каждой из 4^х формул для всех заданных моментов времени t , проанализировать полученные результаты и установить, какая из 4^х формул позволяет получить величину, значения которой не зависят от времени. Вычисленные значения k в таком случае не меняются, монотонно возрастают или убывают, а колеблются относительно некоторой средней величины. (Ясно, что в расчетах не должно быть грубых округлений).

Результаты соответствующих вычислений для реакции разложения бромэтана приведены в таблице 3.6. их анализ позволяет сделать

вывод, что экспериментальные данные хорошо описываются кинетическим уравнением 1^{го} порядка ($n = 1$). За истинное значение константы скорости реакции можно принять среднее арифметическое значений k , рассчитанных в различные моменты времени:

$$k_{\text{ист}} = \bar{k} = \frac{k_1 + k_2 + \dots + k_n}{n} = \frac{(3,22 + 3,25 + 3,24 + 3,25 + 3,25) \cdot 10^{-4}}{5} = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$$

Таблица 3.6

Время, t , сек	200	400	1600	2400	3600	Результаты анализа	
						«на глаз»	коэффициент вариации
$k_0 \cdot 10^3$, моль·м ⁻³ ·сек ⁻¹	2,65	2,57	2,15	1,92	1,63	величина монотонно убывает	0,19
$k_1 \cdot 10^4$, сек ⁻¹	3,22	3,25	3,24	3,25	3,25	величина колеблется относительно средней величины $k = 3,24 \cdot 10^{-4}$	0,0018
$k_2 \cdot 10^5$, м ³ ·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	3,92	4,06	5,05	5,80	7,29	величина монотонно растет	0,12
$k_3 \cdot 10^6$, моль ⁻² ·м ⁶ ·сек ⁻¹	4,77	5,12	7,29	10,9	18,6	величина монотонно растет	0,26

Результаты представленные в таблице 3.6, легко оценить «на глаз», однако бывают случаи, когда разброс значений k слишком велик и вывод о характере ее изменений не столь очевиден. В этом случае пользуются законами математической статистики.

Степень разбросанности (дисперсию) совокупности k_1, k_2, \dots, k_n относительно истинного значения характеризует величина среднего квадратичного отклонения от среднего арифметического, которая для данной группы значений вычисляется по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\bar{k} - k_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (3.7)$$

где n – количество значений k .

Относительной мерой разброса значений может служить коэффициент вариации (V), который определяется выражением:

$$V = \frac{\text{среднее квадратичное отклонение}}{\text{среднее арифметическое}} = \frac{\sigma}{\bar{k}} \quad (3.8)$$

Чем меньше коэффициент вариации, тем меньше отдельные значения величины k отличаются друг от друга. В нашей задаче, чем меньше коэффициент вариации, рассчитанный по формулам (3.7 и 3.8), тем больше оснований считать величину k константой, не зависящей от времени и концентрации реагирующих веществ.

Описанными способами можно определить порядок реакции, если он целый. Дробный порядок можно определить по периоду полураспада или методом начальных скоростей, как описано на страницах 31, 32.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия. Под ред. Краснова К.С. –М.: Высшая школа, 1982.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. –М.: Высшая школа, 1999.
3. Киреев А.В. Краткий курс физической химии. –М.: Высшая школа, 1978.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. –Л.: Химия, 1983, 231с.
5. Кемпбелл Дж. Современная общая химия. т. 2. –М.: Мир, 1975.
6. Практикум по физической химии. Под ред. Н.К. Воробьева. –М.: Химия, 1975.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Формальная кинетика	
1.1. Термодинамический и кинетический критерии реакционной способности системы.....	3
1.2. Основные понятия. Скорость реакции.....	4
1.3. Классификация химических реакций.....	10
1.4. Кинетическое уравнение элементарной реакции. Закон действующих масс.....	12
1.5. Факторы, влияющие на скорость сложной химической реакции.....	13
1.5.1. Основной постулат химической кинетики.....	13
1.5.2. Влияние температуры на скорость реакции. Уравнение Аррениуса.....	15
1.5.3. Катализаторы и ингибиторы химических реакций.....	17
1.5.4. Влияние некоторых других факторов на скорость химических процессов.....	20
1.6. Главная задача формальной кинетики.....	20
1.7. Кинетика односторонних реакций $1^{\text{ого}}$ порядка.....	22
1.8. Кинетика односторонних реакций $2^{\text{ого}}$ порядка.....	26
1.9. Кинетика односторонних реакций $n^{\text{ого}}$ порядка.....	29
1.10. Экспериментальные исследования кинетики реакций.....	30
1.10.1. Методы определения порядка реакции.....	30
1.11. Вывод механизма реакции из кинетических экспериментов.....	34
Глава 2. Теоретическая кинетика	39
2.1. Теоретические представления кинетики элементарных реакций.....	39
2.1.1. Теория активных столкновений.....	39
2.1.2. Теория активированного комплекса.....	44
2.2. Цепные реакции.....	49
2.3. Фотохимические реакции.....	55
2.4. Каталитические реакции.....	60
Глава 3. Примеры решения задач по формальной кинетике	65
Список литературы.....	78

Учебное издание

Лариса Ивановна Холохонова
Елена Валерьевна Корокая

Кинетика химических реакций

Учебное пособие для студентов вузов

Печатается в авторской редакции
Художественный редактор Л.П. Токарева

Подписано в печать _____. Формат 60x84/16.
Отпечатано на ризографе с готовых печатных форм
Уч. – изд. л. _____. Тираж _____. Заказ _____.

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47
Отпечатано в лаборатории множительной техники КемТИППа
650010, г. Кемерово, ул. Красноармейская, 52.