

Учение о химических процессах состоит из двух частей: учения о состояниях – химическая термодинамика и учения переходах из одного состояния в другое – химическая кинетика.

Первая отвечает на вопросы о принципиальной возможности протекания данной химической реакции в данных условиях и о конечном равновесном состоянии системы.

Вторая – химическая кинетика – посвящена реализации этой принципиальной возможности, т.е. собственно протеканию процесса.

Кинетика по способу реализации процесса делится на два раздела. В **формальной кинетике** сформулированы закономерности, позволяющие описывать химическую реакцию макроскопически на основе экспериментальных данных. **Молекулярная кинетика** изучает превращение на основе молекулярных данных о свойствах частиц.

На первой стадии изучения реакции надо прежде всего определять скорость протекания изучаемой реакции. Далее изучить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления.

Вещества, вступающие в процесс химического превращения, называются **исходными веществами** или **реагентами**.

Вещества, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений, называются **продуктами реакции**.

Вещества, образующиеся в одних стадиях процесса химического превращения и расходуемые в других стадиях этого же процесса, называются **промежуточными веществами**, а реакции с участием промежуточных веществ называются **промежуточными веществами**.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется **гомогенной** химической реакцией. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется **гетерогенной** химической реакцией.

В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов играют молекулы, химически адсорбированные на поверхности.

Если реакция идет в одну стадию, то ее называют **простой**. **Сложные реакции** – это многостадийные процессы. Стадиями, в более широком смысле, могут быть не только химические, но также процессы диффузии, передачи энергии при столкновении молекул и др.

Чаще реакции бывают сложными, и символизирующие их уравнения отражают лишь конечный итог химических превращений.

Понятие о скорости химического процесса

Скорость химической реакции определяется числом молекул, реагирующих в единицу времени в единице объема.

Так как это число эквивалентно изменению количества вещества (исходного или продукта), то можно записать:

$$W = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}$$

Однако, для реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ убыль водорода превышает убыль азота втрое, поэтому точнее следует говорить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости превращения какого либо компонента или о скорости по некоторому компоненту:

$$W = \pm \frac{\Delta n_i}{V \Delta \tau}$$

Изучение различных реакций показывает, что скорость превращения может меняться в ходе реакции, т.е. скорость является функцией времени:

$W = f(\tau)$. Поэтому вместо средней величины W применяют более точную характеристику быстроты химического превращения – истинную скорость ($W_{ист.}$)

$$W = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{n_2 - n_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{dn}{d\tau}$$

Такой подход к определению скорости справедлив как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций. Однако быстроту гомогенных превращений удобнее характеризовать величиной:

$$W = \pm \frac{dc}{d\tau},$$

где $\frac{dc}{d\tau}$ – производная концентрации по времени. Единицы измерения скорости реакции (W) в СИ 1 моль/(л·с). В биохимической практике мг/(100мл·с).

В химической кинетике широко используется графический метод изображения функциональных зависимостей. Кривая, отражающая изменение какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения, называется **кинетической кривой** (рисунок 1,2).

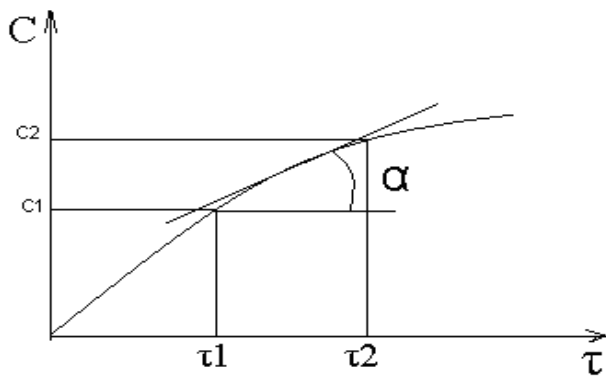


Рисунок 1

Кинетическая кривая для продуктов
реакции

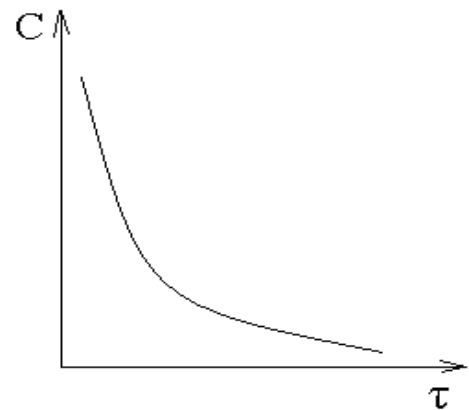


Рисунок 2

Кинетическая кривая для
реагента

Получив кинетическую кривую для какого-либо компонента, можно легко определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой.

Например, среднюю скорость накопления продукта в интервале времени τ_1 и τ_2 можно выразить как:

$$W = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Чтобы выражение для скорости было всегда положительным при убывающей концентрации реагента, необходимо правую часть уравнения записывать с отрицательным знаком:

$$W = - \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Величина скорости в каждый момент времени определяется как:

$$\frac{dc}{d\tau} = \operatorname{tg} \alpha$$

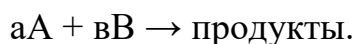
Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов: природы реагирующих веществ, их фазового состояния, текущих концентраций исходных и конечных веществ, температуры и др. Последовательность перечисления факторов соответствует степени их важности.

Основной закон химической кинетики

Количественно связь между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ определяется законом действующих масс:

При постоянной температуре, давлении, реакционной среде скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам – молярным концентрациям реагирующих веществ, взятым в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Этот основной постулат химической кинетики вытекает из физически очевидного предположения о том, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются. Число столкновений зависит от концентрации молекул, поэтому и скорость химической реакции должна определяться теми же факторами. Применение этого принципа приводит к общему выражению для скорости реакции, протекающей по уравнению.



$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \text{ где}$$

k – константа скорости, она зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Размерность константы скорости зависит от порядка реакции и выражается в следующих единицах: $[\text{общ. конц.}]^{1-\beta/\tau}$; β -общий порядок; $\text{л} \times \text{моль}^{1-\beta} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Показатели степени **a** и **b** называют порядком реакции по веществу **A** и **B**.

Сумма порядков **a+b** называют общим порядком реакции. Это стехиометрический порядок. Кроме стехиометрического порядка имеет место кинетический порядок, который определяется только экспериментально. Поэтому для выше приведенной реакции следует записать:

$$W = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q; \quad \{k\} \leq [\text{время}]^{-1} \cdot [\text{конц.}]^{1-(p+q)}$$

Для большинства реакций кинетические порядки не совпадают со стехиометрическими.

Порядок реакции может быть любым числом: целым, дробным, положительным и отрицательным. Возможны реакции и нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от концентрации. Порядок реакции зависит от механизма реакции, поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (концентрация, температура), могут влиять на величину порядка реакции. **Механизм реакции** – детальное ее описание с учетом всех промежуточных стадий и промежуточных веществ, природы взаимодействия реагирующих частиц, характера разрыва связей, изменения энергии **химической** системы на всем пути ее перехода из исходного в конечное состояние.

Важной характеристикой реакции является ее молекулярность. Для простой реакции **молекулярность** – это **число частиц, которые согласно установленному механизму (а не по написанному уравнению) участвуют в одном элементарном акте**. Элементарным химическим актом называется единичный акт взаимодействия или превращения частиц (молекул, радикалов, ионов, атомов и др.), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений.

Реакции бывают:

– **мономолекулярными** $J_2 \rightarrow J \cdot + J \cdot$

– бимолекулярными $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$

– тримолекулярными $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Участие в элементарном акте более трех частиц крайне маловероятно. Кинетический порядок элементарной реакции равен ее молекулярности. Поэтому предоставленные в качестве примера реакции соответственно будут реакциями первого, второго и третьего порядка. Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности в целом, т. к. это понятие применимо только к отдельным стадиям.

Кинетические уравнения реакций

Рассмотрим кинетические закономерности необратимых реакций. Реакция характеризуется кинетическим уравнением, которое позволяет рассчитать константу скорости в любой момент времени от ее начала и период полупревращения.

Реакции нулевого порядка. Реакций нулевого порядка очень мало, большая их часть является гетерогенными реакциями. Нулевой порядок реакции указывает на независимость скорости реакции от концентрации реагентов.

Реакции первого порядка

В реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации одного реагента. Для такой реакции, как $\text{A} \rightarrow \text{продукты}$ выражение скорости как функции концентрации имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A$$

Реакции второго порядка

Они бывают двух типов: в одном случае реагируют друг с другом две молекулы одного и того же вещества, в другом - две молекулы разных веществ.

Для такой реакции как $2\text{A} \rightarrow \text{продукты}$ выражение скорости имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 \cdot C_A^2$$

Методы определения порядка реакции

Графический метод заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени в различных координатах. Для различных частных порядков эти зависимости имеют следующий вид:

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$
2	$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = k\tau + \frac{1}{C_0^2}$

Если построить графики этих зависимостей на основании опытных данных, то лишь одна из них будет являться прямой линией. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным к координатам $\ln C = f(t)$, то частный порядок реакции по данному веществу равен единице.

Метод подбора кинетического уравнения заключается в подстановке экспериментальных данных изучения зависимости концентрации вещества от времени в кинетические уравнения различных порядков. Подставляя в приведённые в таблице уравнения значения концентрации реагента в разные моменты времени, вычисляют значения константы скорости. Частный порядок реакции по данному веществу равен порядку того кинетического уравнения, для которого величина константы скорости остаётся постоянной во времени.

Порядок реакции	Выражение для константы скорости
1	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$
3	$k = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$

Метод определения времени полупревращения заключается в определении $t_{1/2}$ для нескольких начальных концентраций. Как видно из приведённых в таблице уравнений, для реакции первого порядка время

полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_0 , и для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

Порядок реакции	Выражение для периода полупревращения
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

По характеру зависимости $t_{1/2}$ от C_0 нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу. Данный метод, в отличие от описанных выше, применим и для определения дробных порядков.

2.1 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Скорость реакции определяется числом элементарных актов взаимодействия между частицами (молекулами) реагирующих веществ в единице объёма в единицу времени.

Практически, **скоростью химической реакции** называют изменение концентрации реагирующего вещества за единицу времени в единице реакционного пространства.

В **гомогенной системе** реакционным пространством служит объём сосуда, в котором протекает взаимодействие.

В химической кинетике различают среднюю и истинную (или мгновенную) скорость реакции. Средняя скорость равняется отношению изменения количества вещества в единице объёма, т.е. изменения концентрации, к промежутку времени, в течение которого оно произошло:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V} \cdot \frac{1}{\Delta \tau}; \frac{\Delta n}{V} = \Delta C; v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (1)$$

Истинная скорость реакции в данный момент выражается изменением концентрации, отнесенным к бесконечно малому промежутку времени, т.е. производной концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (2)$$

Поскольку изменение концентрации может быть и положительной величиной (для продуктов реакции), и отрицательной (для исходных веществ), а скорость реакции должна быть величиной положительной, в выражениях (1) и (2) ставят перед дробью знак «+» или «-».

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, среды, в которой протекает реакция, температуры, наличия катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации определяется **законом действующих масс**:

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

В общем случае для реакции $aA + bB = cC + dD$

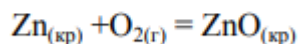
$$v = k[A]^a[B]^b, \quad (3)$$

где k - константа скорости (удельная скорость) реакции. Она равна скорости реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ или их произведение равняются единице. Константа скорости реакции зависит от всех факторов, влияющих на скорость реакции, за исключением концентрации реагирующих веществ. Поэтому константа скорости остается неизменной в течение реакции, является ее фундаментальным кинетическим параметром.

В **гетерогенной системе реакция** осуществляется на поверхности раздела фаз. Поверхность раздела фаз является в этом случае реакционным пространством. Поэтому концентрация газообразных и жидких веществ, участвующих во взаимодействии, измеряется количеством этих веществ, приходящихся на единицу реакционной поверхности, и называется поверхностной концентрацией C_s .

Скорость гетерогенной реакции - средняя $\bar{v} = \pm \frac{\Delta C_s}{\Delta t}$ или истинная $v = \pm \frac{dC_s}{dt}$

- измеряется изменением поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), участвующих в реакции, за единицу времени. Концентрация компонента, находящегося в твердой фазе, постоянна. Значение этой постоянной включается в величину k . Зависимость скорости гетерогенной реакции от поверхностной концентрации реагентов определяется законом действующих масс. Так, например, зависимость скорости процесса



при постоянной температуре от поверхностной концентрации O_2 имеет вид $v = kC_s(O_2)$, где $k = k' \cdot S$ (S – площадь поверхности цинка).

В тех случаях, когда измерение поверхностной концентрации затруднено, скорость гетерогенного процесса вычисляют, используя вместо поверхностной концентрации объемную концентрацию. Например, скорость реакции $Zn_{(кр)} + O_{2(г)} = ZnO_{(кр)}$ рассчитывают по уравнению $v = k[O_2]$.