

## Лекция 1.

Основной закон химической кинетики.

Е. стр. 7-22.

Р. стр. 9-19, 23-26, 44-48.

Э.-К. стр. 48-57, 70-73

**Химическая реакция и химическое равновесие с точки зрения термодинамики.***Скоростью химической реакции*по компоненту  $A$  называется производная

$$r = -\frac{1}{V(t)} \frac{dn_A}{dt}; \quad r > 0 \quad (2)$$

$n_A$  - число молей вещества  $A$  в системе,  $V$  - объем системы. Подобная величина может быть определена для любого участника химической реакции. Скорость реакции - величина положительная, поэтому для реагентов перед производной стоит знак минус, а для продуктов - знак плюс. Деление на объем в правой части делает скорость химической реакции не - зависимой от объема система. С другой стороны, скорость реакции будет не нулевой только в тех случаях, когда количество молей реагентов и продуктов меняется со временем, т.е.

производная  $\frac{dn_A(t)}{dt}$  отлична от нуля.

Если объем системы не зависит от времени, его можно внести под знак производной и записать выражение

$$r = -dc_A(t)/dt = -d[A]/dt \quad (3)$$

$V = const$ , система закрытая, неравновесная, **однородная**. Размерность скорости всегда [концентрация/время]. Обычно мы будем пользоваться молярными концентрациями веществ, обозначая их квадратными скобками,  $[M]$ .

Можно записать выражение, связывающее скорости химической реакции по различным компонентам, например, для реакции (1):

$$r = -\frac{1}{2}d[A]/dt = -d[B]/dt = d[A_2B]/dt \quad (4)$$

Величина  $r$  в соотношении (4) называется скоростью химической реакции в целом. Скорости реакции по компонентам:

$$-d[A]/dt; -d[B]/dt \text{ и } d[A_2B]/dt \quad (5)$$

В общем виде, для реакции



скорости по компонентам равны:

$$-d[A]/dt; -d[B]/dt \text{ и } d[C]/dt; d[D]/dt \quad (7)$$

а для реакции в целом:

$$r = -1/\nu_A d[A]/dt = -1/\nu_B d[B]/dt = 1/\nu_C d[C]/dt \dots \quad (8)$$

*Основной эмпирический закон химической кинетики, закон действия масс:* скорость химической реакции при постоянной температуре определяется выражением :

$$r = -1/\nu_A d[A]/dt = k(T) [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (9)$$

1)  $a, b, c, \dots$  - называются *порядками реакции* по соответствующим компонентам. Сумма  $(a+b+c+\dots)$  - суммарный порядок химической реакции.  $a, b, c$  - произвольные действительные числа, определяемые из опыта. В правую часть могут входить или не входить концентрации продуктов реакции. Уравнения (9) описывает наблюдаемую скорость химической реакции,  $r_{наб}$ , т.е. разность между скоростями прямой,  $r_1$ , и обратной реакции  $r_{-1}$

$$r_{наб} = r_1 - r_{-1}$$

В начале реакции обратная реакция практически не происходит, порядки реакции по продуктам можно считать равными нулю, т.е. в правой части *отсутствуют концентрации продуктов*. Затем продукты накапливаются в системе, и обратная реакция начинает влиять на наблюдаемую скорость.

2) Величина  $k(T)$  называется *константой скорости* химической реакции. Она зависит от температуры и химической природы реагирующих веществ. **Она не должна зависеть от концентрации**. Размерность константы скорости зависит от порядка реакции. Для реакции с суммарным порядком  $(5/2)$ , например, - размерность  $сек^{-1} M^{3/2}$ . Размерность самой скорости реакции во всех случаях  $M сек^{-1}$ .

3) *Прямая кинетическая задача* – это задача определения зависимостей  $[A](t)$ ,  $[B](t)$ ,  $[C](t)$  из уравнения (9) по известным значениям  $a, b, c...$  и  $k$ . *Обратная кинетическая задача* – определение  $a, b, c...$  и  $k$  по экспериментальным зависимостям  $[A](t)$ ,  $[B](t)$ ,  $[C](t)$  с помощью уравнения (9).

4) Все реакции можно поделить на *простые* (элементарные) и *сложные*. Простая реакция происходит так, как она формально записана. В ней нет промежуточных продуктов.  
Реакция



действительно, происходит при столкновении двух частиц: радикала брома и молекулы  $\text{H}_2$  и прямо приводит к продуктам, показанным в правой части уравнения. Уравнение для скорости записывается как

$$r = -d[\text{Br}^*]/dt = k [\text{Br}^*] [\text{H}_2] \quad (11)$$

Согласно определению ИЮПАК простая (элементарная) реакция – это «реакция, для которой не обнаружены промежуточные продукты и нет необходимости предполагать их существование для того, чтобы описать химическую реакцию на молекулярном уровне. Предполагается, что элементарная реакция протекает в одну стадию и проходит через одно переходное состояние (активированный комплекс)».

Стехиометрические коэффициенты совпадают с порядками реакции по компонентам,  $a=1$ ,  $b=1$ . В этом случае говорят, что *молекулярность* реакции равна двум, реакция бимолекулярная. Молекулярность реакции – это количество частиц, участвующих в элементарном акте. Для простой реакции порядок и молекулярность совпадают. В природе встречаются три вида простых реакций: бимолекулярные (порядок 2), мономолекулярные (порядок 1) и весьма редко - тримолекулярные реакции (порядок 3). Константы скорости простых реакций называются истинными.

Сложная реакция – суперпозиция нескольких простых. Константы скорости сложных реакций - эффективные величины. Порядок и молекулярность сложной реакции не совпадают. Рассмотрим реакцию



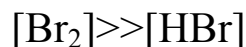
В эксперименте для скорости реакции (12) получено выражение

$$r = -d[\text{Br}_2]/dt = \frac{k_1 * [\text{Br}_2]^{1/2} * [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_2[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (13)$$

более сложное, чем уравнение (9).

Согласно определению ИЮПАК, основной закон химической кинетики – это *выражение для скорости химической реакции, в которое входят концентрации химических частиц и константы*. Подобное определение объединяет уравнения (9), (11) и (13). Все они являются частными случаями основного закона химической кинетики.

В начале реакции (12)



соотношение (13) превращается в

$$r \approx k_1 [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]$$

реакция имеет порядок 3/2.

В конце реакции, наоборот,

$$[\text{HBr}] \gg [\text{Br}_2]; k_2 \times \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]} \gg 1$$

реакция имеет суммарный порядок 3/2, но порядки по компонентам - другие:

$$r \approx \frac{k_1}{k_2} \times [\text{Br}_2]^{3/2} \times [\text{H}_2] \times [\text{HBr}]^{-1} = \frac{k_1}{k_2} \times [\text{Br}_2]^{3/2} \times [\text{H}_2] \times [\text{HBr}]^{-1}$$

Видим, что порядки сложной реакции могут меняться по мере ее протекания.

Итак, для простых реакций порядок и молекулярность совпадают. Речь идет о прямой, односторонней реакции, обратная реакция во внимание не принимается. Закон действия масс, например, уравнение (11), выполняется при любых концентрациях.

Для сложных реакций порядок - формальное понятие. Он может быть разным при различных концентрациях реагентов, меняться в ходе реакции. Причина в том, что реакция идет не так, как она записана, а сложнее. Это - совокупность многих одновременно протекающих реакций. Среди них вполне может быть и обратная реакция. (В нашем примере появление в правой части концентрации  $\text{HBr}$  связано как раз с протеканием обратной реакции).

В некоторых учебниках предлагается ограничить применение основного закона химической кинетики только случаем элементарных реакций (соотношение типа (11)). Однако, на практике приходится применять его и для реакций сложных. Причина состоит в том, что в эксперименте мы чаще всего не можем видеть промежуточных продуктов (в нашем примере это радикалы  $\text{H}$ ,  $\text{Br}$ ) и должны выражать скорость через концентрации наблюдаемых реагентов и продуктов (в нашем примере это молекулы  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HBr}$ ).

Важнейшая проблема химической кинетики - это построение физической теории для описания констант скорости элементарных (простых) химических реакций. Используя результаты квантовой механики и термодинамики, эти теории предсказывают зависимости констант скорости от природы вещества и температуры. Мы рассмотрим позднее эти важнейшие химические теории. Для сложных реакций константы скорости являются формальными (эффективными) величинами. Их иногда называют кинетическими коэффициентами. Часто они представляют собой комбинации констант скорости элементарных реакции, включают в себя константы равновесия, концентрации и т.д.

5) Для реакций в твердой фазе закон действия масс в форме (9) не работает. Необходимо изменить определение понятия скорости реакции.

Для реакции разложения твердого вещества А с образованием В и С



например,



вводят понятие степени превращения,  $\alpha$

$$\alpha(t) = \frac{[\text{Количество } A, \text{ превратившегося в продукты}]}{[\text{Исходное количество } A]} \quad (15)$$

Скорость реакции определяют, как  $da/dt$ . Аналогом закона действия масс служит формула

$$da/dt = k(T) f(\alpha) \quad (16)$$

$k(T)$  – это константа скорости. Ее размерность – всегда [1/время], поскольку  $\alpha$  – безразмерна.  $f(\alpha)$  – это некоторая функция от степени превращения. Для разных реакций вид функции может быть различным. Один из простейших случаев

$$f(\alpha) = 1 - \alpha; \quad da/dt = k(T) (1 - \alpha) \quad (17)$$

Другой пример - т.н. уравнение Аврами-Ерофеева:

$$da/dt = k(T) (1 - \alpha) * (-\ln (1 - \alpha))^{3/4} \quad (18)$$

Дифференциальный метод определения порядка реакции (метод Вант-Гоффа, метод изоляции Оствальда).

Прологарифмируем уравнение (9):

$$\ln r = \ln k + a \ln[A] + b \ln[B] \dots \quad (19)$$

В системе с определенным соотношением концентраций реагентов:

$$[C], \dots [B] \gg [A]; \quad [B], [C] \dots \approx \text{const} \quad (20)$$

в начальные моменты времени можно записать:

$$\ln r = \text{const} + \alpha \ln[A] \quad (21)$$

Мы сосредоточены на определении порядка по компоненту  $A$ . Концентрации остальных компонентов мы намеренно сделали очень большими (см. соотношение (20)). Эти концентрации практически не меняются во время наших измерений. Их логарифмы включены в константу.

Построим график зависимости:

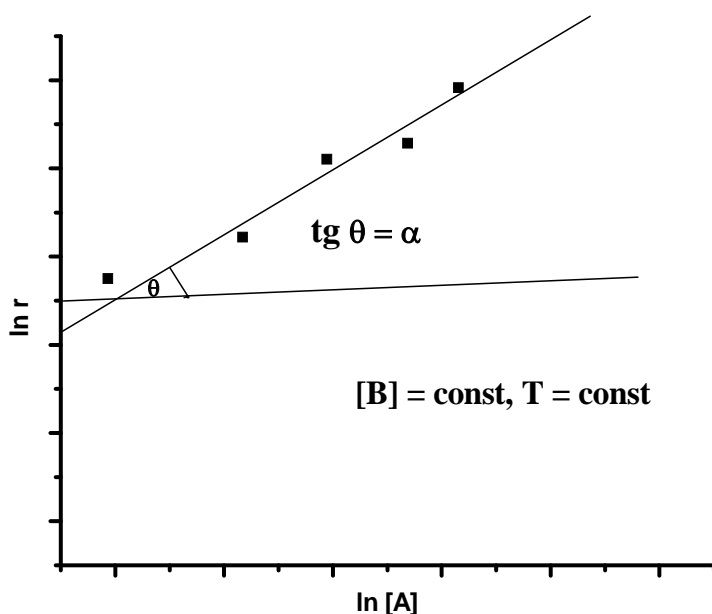


Рис. 1. Дифференциальный метод определения порядка реакции.

Обработка экспериментальной зависимости (21) методом наименьших квадратов позволяет определить порядок реакции,  $\alpha$ , по компоненту  $A$ .

Реакция первого порядка (мономолекулярная реакция).

Реакция записывается как



Закон действия масс имеет вид:

$$r = - d[A]/dt = d[B]/dt = k [A] \quad (23)$$

Проинтегрируем (23):

$$- d[A]/[A] = k dt ; \ln [A] = - kt + const \quad (24)$$

При  $t = 0$  в начале реакции концентрация  $[A] = [A_0]$ .

$$\ln [A](t)/[A_0] = - kt ; \quad [A](t) = [A_0] \times e^{-kt} \quad (25)$$

Концентрация **B** в системе в момент времени  $t$ :

$$[B](t) = [B_0] + [A_0] - [A] = [B_0] + [A_0] \times \{1 - e^{-kt}\} \quad (26)$$

$[B_0]$  — начальная концентрация **B** в системе.

Построим *кинетические кривые*  $[A](t)$ ,  $[B](t)$  .:

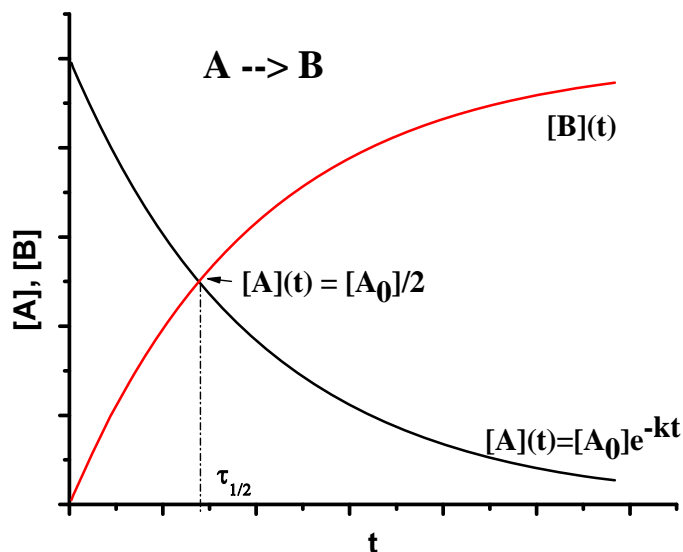


Рис. 2. Кинетические кривые для реагента и продукта реакции первого порядка.

Логарифмическую форму уравнения (25) используют для решения обратной кинетической задачи: определения константы скорости реакции первого порядка (см. рисунок 3).

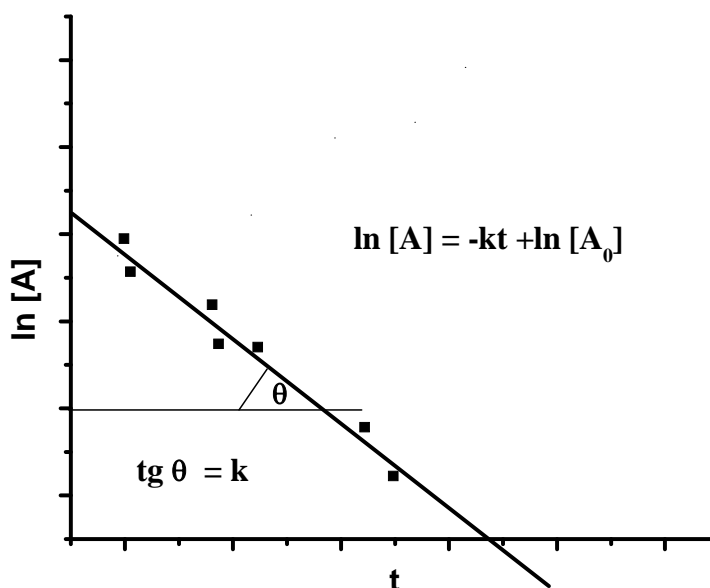


Рис. 3. Определение константы скорости реакции первого порядка.

*Время полу-превращения*, это время  $t$ , за которое начальная концентрация  $[A_0]$  уменьшится вдвое:

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k\tau_{1/2} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (27)$$

Для реакции первого порядка  $\tau_{1/2}$  не зависит от начальной концентрации.

*Среднее время жизни* - это среднее время, которое «проживет» молекула  $A$  до своего превращения по реакции (22). Для определения среднего времени, мы должны сначала посчитать, какая доля молекул  $A$  распадается за малое время  $dt$  от  $t$  до  $t+dt$ :

$$d[A] = k[A]dt = k[A_0] \times e^{-kt} dt; \quad -d[A]/[A_0] = k e^{-kt} dt \quad (28)$$

( $d[A]$  – дифференциал концентрации распавшегося  $A$ . Это положительная величина, поэтому знак минус – опускаем).

Отношение  $d[A]/[A_0]$  – это вероятность того, что вещество  $A$  распадется за промежуток времени от  $t$  до  $t+dt$  (элемент вероятности),  $k e^{-kt}$  – плотность вероятности. Рассчитаем среднее время жизни молекул  $A$ :



$$t_{\text{cp}} = \int_0^{\infty} t \times k e^{-kt} dt \quad (29)$$

Интеграл берется по частям в пределах от нуля до бесконечности:

$$\begin{aligned} t_{\text{cp}} &= \int_0^{\infty} t \times k e^{-kt} dt = -\left(t \times e^{-kt} \int_0^{\infty} \right) + \int_0^{\infty} e^{-kt} dt = \\ &-\left(t \times e^{-kt} \int_0^{\infty} + \frac{1}{k} \times e^{-kt} \int_0^{\infty}\right) = -(0 - 0 + 0 - \frac{1}{k}) = \frac{1}{k} \end{aligned} \quad (30)$$