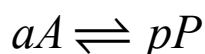


Order of reaction, n .

If the macroscopic (observed, empirical or phenomenological) rate of reaction (v) for any reaction can be expressed by an empirical differential rate equation (or rate law) which contains a factor of the form $k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$ (expressing in full the dependence of the rate of reaction on the concentrations $[A],[B]\dots$) where $\alpha, \beta \dots$ are constant exponents (independent of concentration and time) and k is independent of $[A],[B]$ etc. (rate constant, rate coefficient), then the reaction is said to be of order α with respect to A, of order β with respect to B, ... , and of (total or overall) order $n = \alpha + \beta \dots$. The exponents $\alpha, \beta \dots$ can be positive or negative integral or rational nonintegral numbers. They are the reaction orders with respect to A, B, ... and are sometimes called 'partial orders of reaction'. Orders of reaction deduced from the dependence of initial rates of reaction on concentration are called 'orders of reaction with respect to concentration'; orders of reaction deduced from the dependence of the rate of reaction on time of reaction are called 'orders of reaction with respect to time'. The concept of order of reaction is also applicable to chemical rate processes occurring in systems for which concentration changes (and hence the rate of reaction) are not themselves measurable, provided it is possible to measure a chemical flux. For example, if there is a dynamic equilibrium according to the equation:



and if a chemical flux is experimentally found, (e.g. by NMR line-shape analysis) to be related to concentrations by the equation:

$$\frac{\varphi_{-A}}{a} = k[A]^\alpha[L]^\lambda$$

then the corresponding reaction is of order α with respect to A ... and of total (or overall) order $n = \alpha + \lambda + \dots$. The proportionality factor k above is called the (n -th order) 'rate coefficient'. Rate coefficients referring to (or believed to refer to) elementary reactions are called 'rate constants' or, more appropriately 'microscopic' (hypothetical, mechanistic) rate constants. The (overall) order of a reaction cannot be deduced from measurements of a 'rate of appearance' or 'rate of disappearance' at a single value of the concentration of a species whose concentration is constant (or effectively constant) during the course of the reaction. If the overall rate of reaction is, for example, given by:

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

but [B] stays constant, then the order of the reaction (with respect to time), as observed from the concentration change of A with time, will be α and the rate of disappearance of A can be expressed in the form:

$$r_A = k_{obs}[A]^\alpha$$

The proportionality factor k_{obs} deduced from such an experiment is called the 'observed rate coefficient' and it is related to the $(\alpha + \beta)$ th – order rate coefficient k by the equation:

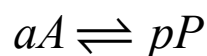
$$k_{obs} = k[B]^\beta$$

For the common case when $\alpha = 1$, k_{obs} is often referred to as a 'pseudo-first order rate coefficient'. For a simple (elementary) reactions a partial order of reaction is the same as the stoichiometric number of the reactant concerned and must therefore be a positive integer (see rate of reaction). The overall order is then the same as the molecularity. For stepwise reactions there is no general connection between stoichiometric numbers and partial orders. Such reactions may have more complex rate laws, so that an apparent order of reaction may vary with the concentrations of the chemical species involved and with the progress of the reaction: in such cases it is not useful to speak of orders of reaction, although apparent orders of reaction may be deducible from initial rates. In a stepwise reaction, orders of reaction may in principle always be assigned to the elementary steps.

Порядок реакции

Если макроскопическая (наблюдаемая, эмпирическая, феноменологическая) скорость реакции может быть описана эмпирическим дифференциальным уравнением («закон скорости»), которое представляет собой соотношение вида $k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$ и полностью описывает зависимость скорости реакций от концентраций $[A],[B]\dots\dots$, где $\alpha, \beta\dots$ - постоянные показатели степени (независящие от концентраций и времени) и k - не зависит от $[A],[B]$ и т.д. (константа скорости, эффективная константа скорости), тогда говорят, что реакция имеет порядок α по А, порядок β - по В, и суммарный порядок $n = \alpha + \beta\dots$. Показатели степени $\alpha, \beta\dots\dots$ могут быть положительными или отрицательными целыми числами, а также рациональными не целыми числами. Они называются порядками реакции по А, В, ... а иногда «частными порядками реакции».

Порядки реакций, определяемые из зависимостей начальных скоростей от концентрации, называются «порядками реакции по концентрации»; порядки реакции, определяемые по зависимости скоростей реакций от времени реакции, называются «порядками реакций по времени». Понятие «порядок реакции» применимо также к скоростям химических процессов, происходящих в системах, для которых изменения концентраций (а, следовательно, и скорости реакций), не могут быть измерены. В этом случае должна существовать возможность измерения *химических потоков*. Например, если существует динамическое равновесие, отвечающее уравнению:



и если химический поток «из А», определенный экспериментально, (например, путем анализа формы линии ЯМР) связан с концентрациями уравнением:

$$\frac{\varphi_{-A}}{a} = k[A]^\alpha [L]^\lambda$$

то реакция имеет порядок α по реагенту А и общий порядок $n = \alpha + \lambda + \dots$. Коэффициент пропорциональности k называется «коэффициентом скорости» (русский термин «эффективная константа скорости») порядка n . Коэффициенты скорости, относящиеся к элементарным реакциям (или реакциям, которые мы считаем элементарными), называются «константами скорости», или более точно «микроскопическими» (гипотетическими, механистическими) константами скорости. Общий порядок реакции нельзя определить из измерений скорости образования или исчезновения частиц, концентрация которых постоянна (или практически постоянна), если измерения проводятся при одном значении этих концентраций. Если скорость реакции в целом описывается уравнением:

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

но [В] - постоянна, то порядок реакции (по времени), определенный по изменению концентрации А во времени равен α , и скорость исчезновения А может быть выражена соотношением:

$$r_A = k_{наб} [A]^\alpha$$

Коэффициент пропорциональности $k_{наб}$, определяемый из такого уравнения, называется «наблюдаемым коэффициентом скорости». Он связан с коэффициентом скорости реакции порядка $(\alpha + \beta)$ равенством

$$k_{наб} = k[B]^\beta$$

В случае $\alpha = 1$, $k_{наб}$ называют коэффициентом скорости реакции псевдопервого порядка. Для элементарных реакций порядок по компоненту совпадает с соответствующим стехиометрическим коэффициентом и должен быть целым положительным числом. Общий порядок в этом случае совпадает с *молекулярностью*. В последовательных реакциях стехиометрические коэффициенты и порядки по компонентам не связаны. В таких реакциях уравнения для скорости имеют более сложный вид. Наблюдаемые порядки реакции могут меняться при изменении концентраций реагентов и с течением времени. В этих случаях нет смысла говорить о порядке реакции, хотя некоторые «наблюдаемые порядки» могут быть определены из начальных скоростей реакции. В последовательной реакции в принципе всегда существует возможность связать порядки реакции с элементарными стадиями.

Комментарий.

Казалось бы, простое понятие, и какое вдруг пространное определение. Конца ему нет!

Отметим несколько важных моментов.

Обратите внимание, что при определении понятия «порядок реакции» авторы возвращаются к привычной для многих записи «основного закона химической кинетики». Никаких *дробей* здесь нет! (см. «Основной закон химической кинетики»). Когда появляются дроби, порядки реакции считать неудобно. Однако, от дробей легко избавиться, сделав соответствующие предположения относительно соотношения слагаемых в знаменателе. Так мы с вами поступали, например, при анализе кинетического уравнения для реакции Боденштейна-Линде.

В сложной реакции частные порядки и общий порядок реакции могут меняться по мере протекания. Поэтому в определении упоминаются «порядки по концентрации» (они определяются по методике Вант-Гоффа) и «порядки по времени» (они определяются по времени полупревращения). Порядки, определенные по-разному, могут не совпадать.

В определении используется незнакомое нам понятие «химический поток» (см. комментарий к термину «Химический поток»). Здесь сделаем только

одно замечание. Если концентрации веществ в системе не меняются со временем (равновесное состояние, стационарное состояние), то, согласно «основной закону химической кинетики», все скорости реакций формально равны нулю. Мы понимаем, что на самом деле, скорости нескольких реакций компенсируют друг друга, но измерять скорости и определять порядки становится невозможно.

Все определения даны для идеальных систем. Возможная зависимость коэффициентов скорости от концентрации, возможность введения активности в уравнение для скорости - не обсуждаются.