

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЛЕКЦИЯ 2-5.

Что изучает химическая кинетика?

- Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических процессов во времени и их механизм
- Основные задачи химической кинетики:
 - расчёт скоростей реакций и определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (прямая задача)
 - определение механизмов реакций по кинетическим кривым (обратная задача)
- Знание механизма реакции, факторов, влияющих на скорость реакции позволяет управлять скоростью химической реакции

Скорость химической реакции

- **Скорость гомогенной химической реакции** (в газовой фазе или в растворе) – это изменение концентрации одного из реагентов или продуктов реакции в единицу времени в единице объёма:

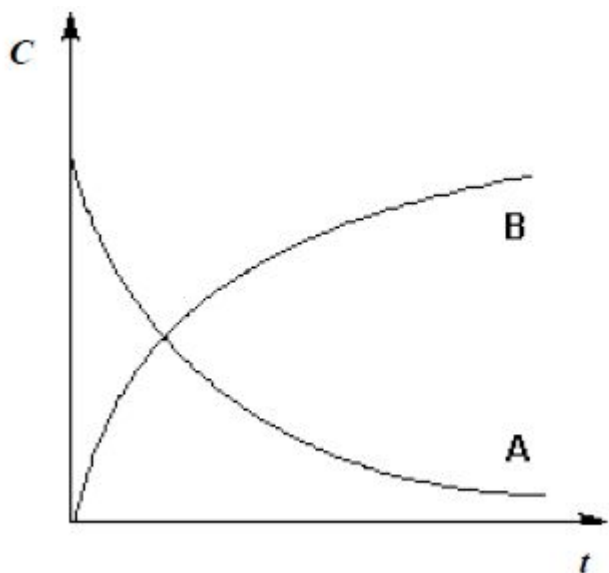
$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} \quad \text{Размерность скорости} - \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right], \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}} \right].$$

- Знак (+) используют, если скорость определяют по продукту, а (-) – если по исходному веществу
- Скорость химической реакции может быть измерена по любому компоненту, участвующему в реакции. Она всегда положительна, поэтому знак перед производной $dn/d\tau$ определяется тем, является ли вещество исходным реагентом (тогда $dn/d\tau$ отрицательна) или продуктом (тогда $dn/d\tau$ положительна)
- Если реакция протекает при постоянном объёме, скорость определяют как изменение молярной концентрации c_i в единицу времени:

$$v = \pm \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{d\tau} = \pm \frac{dc_i}{d\tau}$$

Скорость химической реакции

- *Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени называется кинетической кривой*

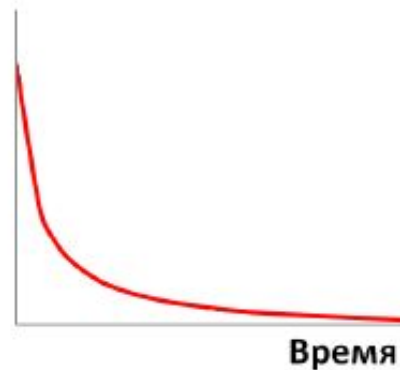


Кинетические кривые для исходных веществ (А) и продуктов реакции (В)



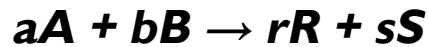
Графическое определение скорости реакции

Скорость реакции,



Скорость химической реакции

- Если химическая реакция описывается стехиометрическим уравнением



то изменение количеств реагентов и продуктов Δn_i в результате её протекания связаны между собой соотношениями:

$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_R}{r} = \frac{\Delta n_S}{s}$$

- С учётом стехиометрических коэффициентов скорость реакции равна

$$v = \pm \frac{1}{i} \cdot \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{1}{i} \cdot \frac{dc_i}{d\tau}$$

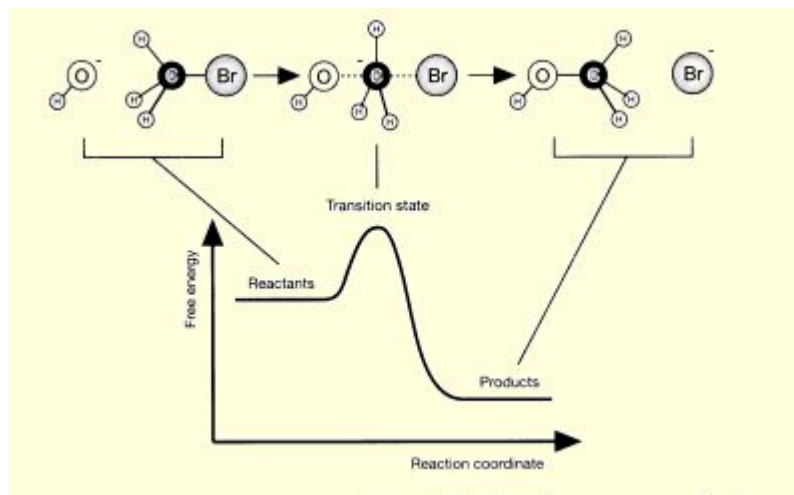
где i – стехиометрический коэффициент у вещества, по которому рассчитывают скорость реакции

- Тогда скорость приводится к общему знаменателю и независимо от того, по изменению какого конкретного реагента или продукта она определялась, будет численно одинакова, т.е.

$$v_A = v_B = v_R = v_S$$

Элементарные реакции

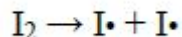
- Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых элементарными реакциями
- **Элементарная (простая) реакция** – единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса (т.е. реакция, протекающая в одну стадию)
- Переходный или активированный комплекс – конфигурация ядер, соответствующих переходу от реагентов к продуктам
- Обычно переходному комплексу отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции



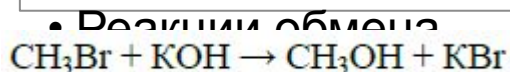
Молекулярность реакции

- Для характеристики элементарных реакций используют понятие молекулярности реакции
- **Молекулярностью реакции** называют число частиц, участвующих в элементарной реакции

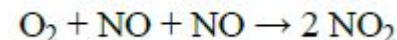
- Элементарные реакции, в которых участвует только одна молекула реагента
- Реакции разложения
- Реакции изомеризации



- Элементарные реакции, в которых участвуют две частицы реагентов
- Наиболее распространены
- Реакции соединения

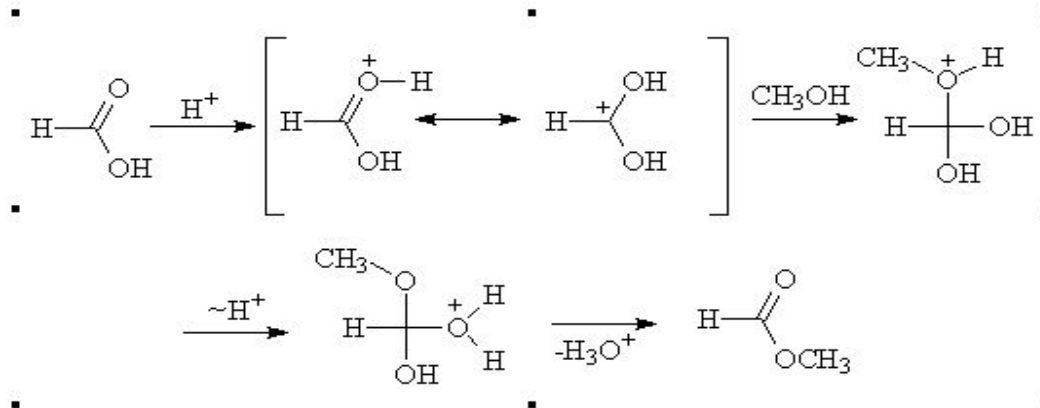


- Элементарные реакции, в которых одновременно участвуют три частицы реагента
- Встречаются редко



Механизм реакции

- ❑ Сложная реакция состоит из нескольких элементарных реакций
- ❑ Совокупность элементарных реакций называют **механизмом реакции**
- ❑ Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной её стадии (лимитирующая стадия)
- ❑ Уравнение химической реакции не отражает её механизма
- ❑ По уравнению реакции нельзя сказать, является ли реакция элементарной или сложной



Факторы, влияющие на скорость реакции

- Природа реагирующих веществ (тип химических связей в молекулах реагентов, прочность связей, строение кристаллической решётки, строение электронной оболочки атома, прочность связывания внешних электронов и др.
- Концентрация реагентов
- Температура
- Давление
- Катализатор
- Степень перемешивания веществ

Постулаты химической кинетики

- Законы химической кинетики основаны на принципах (постулатах):
- **скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях**
- Все простые химические реакции протекают независимо (принцип независимости)
- суммарная скорость нескольких последовательных превращений, широко различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии (принцип лимитирующей стадии)
- Каждый элементарный акт реакции обратим на молекулярном уровне (принцип макроскопической обратимости)

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции

- Функциональная зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов называется **кинетическим уравнением реакции**. Определяется экспериментально

$$v = f(c_A, c_B, \dots c_i)$$

- Основной постулат химической кинетики или закон действующих масс:

скорость химической реакции при постоянной температуре в каждый момент времени прямо пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведённым в некоторые степени

- Для необратимой элементарной химической реакции $aA + bB \rightarrow rR + sS$

скорость равна

$$v = k c_A^a c_B^b$$

где k – константа скорости химической реакции; зависит только от температуры,

k равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ 1 моль/л.

a и b – **порядки реакции по реагентам** (частные порядки) соответственно A и B , совпадают со стехиометрическим коэффициентом

Их сумма $a + b = n$ называется **общим порядком реакции**

Порядок сложной реакции

- Порядок сложной реакции по веществу в общем случае не совпадает с коэффициентами в уравнении реакции
- Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней в уравнении скорости реакции
- Для реакции $aA + bB + dD \rightarrow rR + sS + qQ$

кинетическое уравнение

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta$$

где частные порядки α , β и δ находят экспериментально

- В общем случае $\alpha \neq a$, $\beta \neq b$ и $\delta \neq d$, т.е. молекулярность и порядок реакции не совпадают
- Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней в уравнении скорости реакции: $n = \alpha + \beta + \delta$
- Порядок реакции может быть положительным и отрицательным, целым и дробным



Реакции нулевого порядка

□ Реакциями **нулевого порядка** по данному веществу являются реакции в закрытой системе при постоянном подводе одного из веществ, обеспечивающем его концентрацию постоянной, или при содержании малорастворимой твёрдой фазы при условии, что скорость растворения велика (т.е. $C_{A_i} = \text{const}$)

□ Скорость этих реакций **постоянна во времени, не зависит от концентрации** реагирующих веществ и равна константе скорости: $v = k$

□ **Кинетическое уравнение:** $v = -\frac{dC_A}{d\tau} = k$

□ Размерность k – *размерность скорости реакции*

□ Разделяя переменные и интегрируя, получим: $C_A = C_{A_0} - k\tau$ (или $C_i = C_0 - k\tau_i$)

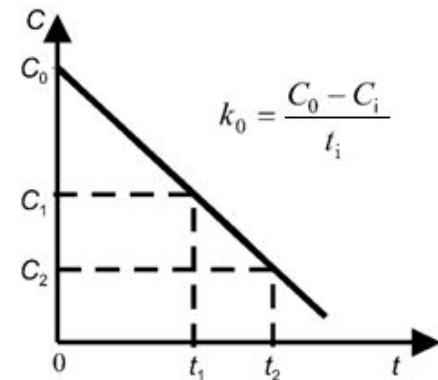
□ **Особенности реакций нулевого порядка:**

1. Концентрация исходного вещества линейно уменьшается во времени
2. Константа скорости и время, необходимое для достижения заданной концентрации

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau} \quad \tau = \frac{C_0 - C}{k}$$

3. Время полупревращения (период полураспада) – время, за которое превращается половина исходного вещества (т.е. $C = 1/2 C_0$)

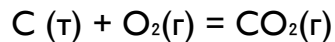
$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$



Кинетическая кривая реакции нулевого порядка

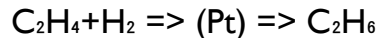
Примеры реакций нулевого порядка

- ▣ Реакции нулевого порядка встречаются в **гетерогенных процессах**, гетерогенном катализе и всегда указывают на протекание сложной реакции, состоящей из нескольких последовательных стадий
- ▣ Лимитирующей стадией является диффузия, поэтому химическое превращение не влияет на скорость
- ▣ Гетерогенная реакция горения углерода



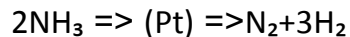
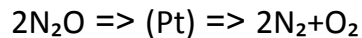
при большом парциальном давлении кислорода (например, когда применяют дутье), израсходованный кислород практически сразу восполняется; при уменьшении парциального давления кислорода до определенной величины порядок реакции становится первым

- ▣ Гидрирование этилена на платине:



Скорость реакции здесь определяется площадью поверхности катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ

- ▣ Разложение на платиновой проволоке оксида азота (I) или аммиака



- ▣ Омыление малорастворимого сложного эфира водой в разбавленном водном растворе (эфир в избытке), чтобы в системе присутствовал эфирный слой, то расход эфира будет постоянно восполняться из эфирного слоя
- ▣ Фотохимические реакции (скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул)



Реакции первого порядка

- Это реакции типа $A \rightarrow B$
- Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации, т.е. кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A$$

- Размерность k – обратное время (с⁻¹)

- Разделяя переменные

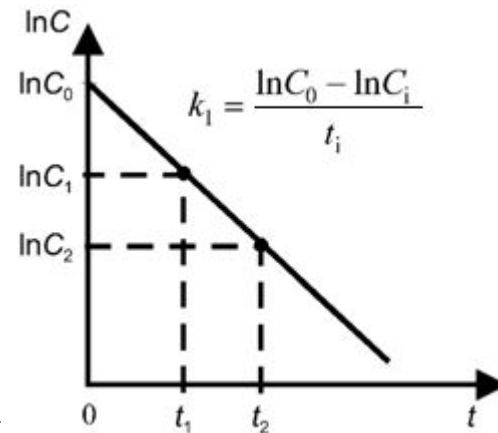
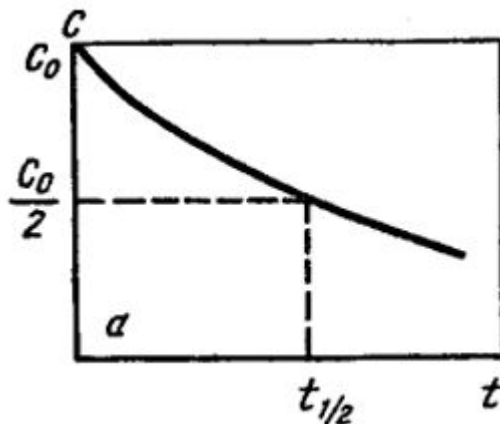
$$-\frac{dC_A}{C_A} = k d\tau$$

- и интегрируя, получим

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - k\tau$$

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k\tau)$$

- Кинетические кривые реакций первого порядка:



Реакции первого порядка

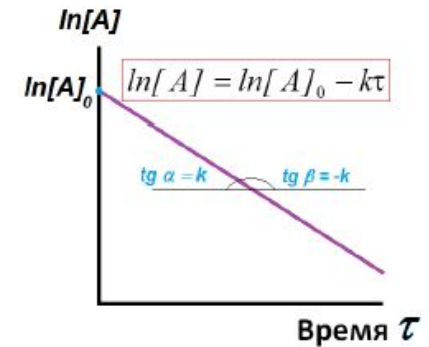
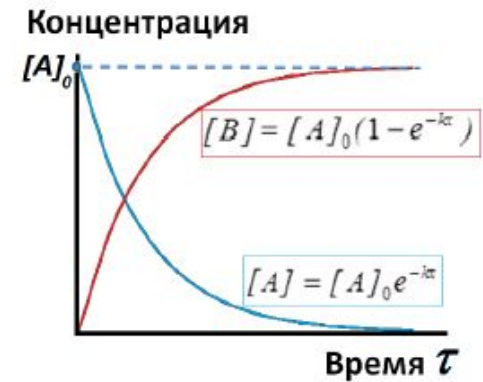
□ Особенности реакций первого порядка:

1. Скорость реакции экспоненциально зависит от концентрации
2. График зависимости $\ln C$ от времени выражается прямой линией
3. Концентрация исходного вещества стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$
4. Время полупревращения при $C = C_0/2$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

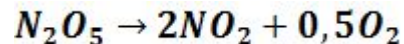
т.е. не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества

5. Кинетическая кривая инвариантна, т.е. кинетическое уравнение остаётся неизменным при умножении концентрации на какую-либо постоянную величину; поэтому для оценки скорости реакции вместо концентрации можно использовать любую другую пропорциональную её величину, например, электропроводность, спектральную оптическую плотность, объём раствора, израсходованного на титрование.

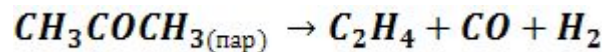


Примеры реакций первого порядка

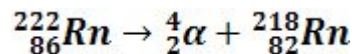
- Разложение оксида азота (V) в газовой фазе



- Разложение ацетона

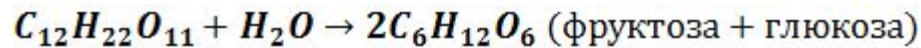


- Радиоактивный распад



- Гидролиз в растворе

- Инверсия тростникового сахара в кислотной среде



- Реакции изомеризации

Реакции второго порядка

- В реакции участвуют два реагента
- Возможны два случая

Случай 1.

A+B→продукты, начальные концентрации веществ равны, т.е. $C_{A_0} = C_{B_0}$

Кинетическое уравнение

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = kC_A \cdot C_B = kC^2$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от C_0 до C , получим

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\tau$$

Из этого уравнения следует, что концентрация исходных веществ зависит от времени следующим образом:

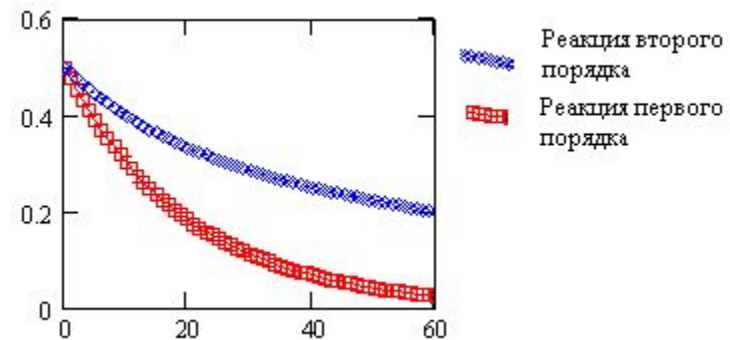
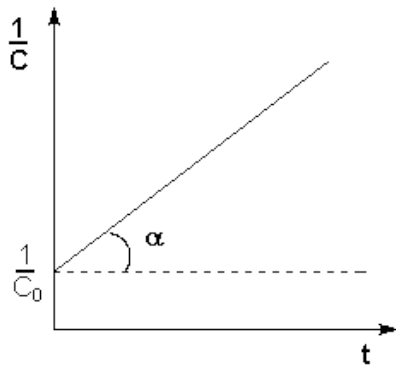
$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0\tau}$$



Реакции второго порядка

▣ Особенности реакций второго порядка:

1. Скорость реакции гиперболически зависит от концентрации
2. При равенстве начальных концентраций реагирующих веществ обратная концентрация линейно зависит от времени $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$



3. Константа скорости $k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0}$

4. Время полупревращения при $C = C_0/2$ **обратно пропорционально** начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

Реакции второго порядка

Случай 2.

A+B→продукты, начальные концентрации веществ не равны, т.е. $C_{A_0} \neq C_{B_0}$

Кинетическое уравнение

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = kC_A \cdot C_B$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A} = k\tau$$

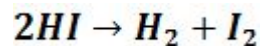
Время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln \frac{2C_{B_0} - C_{A_0}}{C_{B_0}}}{k(C_{B_0} - C_{A_0})}$$

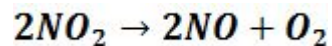


Примеры реакций второго порядка

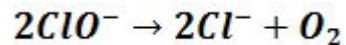
1. Газофазное разложение иодоводорода



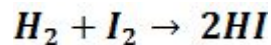
2. Разложение оксида азота (IV)



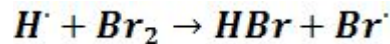
3. Разложение гипохлорит-иона в растворе



4. Газофазное образование иодоводорода



5. Радикальные реакции, например:



Реакции n-го порядка

- Это реакции типа $nA \rightarrow \text{продукты}$
- Кинетическое уравнение

$$v = -\frac{1}{n} \frac{dC_A}{d\tau} = k(C_{A_0} - C_A)^n$$

- Решение уравнения:

$$(n-1)k\tau = \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A_0}^{n-1}}$$

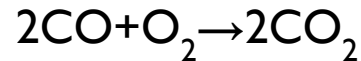
- Время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_{A_0}^{n-1}}$$



Реакции других порядков

- Необычный — дробный или отрицательный — порядок реакции однозначно указывает на её сложный механизм
- В растворах, если реакция происходит между молекулой и ионом, возможен порядок $3/2$
- Реакция окисления СО кислородом на поверхности платины



имеет отрицательный (минус первый) порядок по СО:

$$v = k \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{CO}}}$$

т. е. при увеличении концентрации СО скорость реакции уменьшается

Определение порядка реакции

- Методы определения порядка реакции базируются на методах вычислительной математики, которые позволяют по кинетическим кривым, полученным экспериментально, найти порядки реакции по отдельным реагентам

Дифференциальные методы

- Используют дифференциальные кинетические уравнения для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени
- Метод Вант-Гоффа

Интегральные методы

- Используют интегральные кинетические уравнения для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени
- Метод подстановки
- Метод Оствальда-Нойеса

- Для определения частных порядков реакции используется метод **избыточных концентраций** и метод **полупревращения**

Прием избытка (метод понижения концентрации)

Если в реакции участвует несколько веществ, то определение порядка и констант осложняется; практически невозможно определить порядки по всем веществам сразу. Обычно при исследовании кинетики используют предложенный В. Оствальдом метод понижения порядка: задавая заведомо избыточные концентрации всех реагирующих веществ, кроме одного, определяют порядок по данному веществу. Определив частные порядки по каждому из участников реакции, их суммируют, получая общий порядок реакции.

Метод Вант-Гоффа

- Порядок реакции определяют по скоростям превращения
- Для реакции $A+B \rightarrow \text{продукты}$ записывают уравнение закона действующих масс:

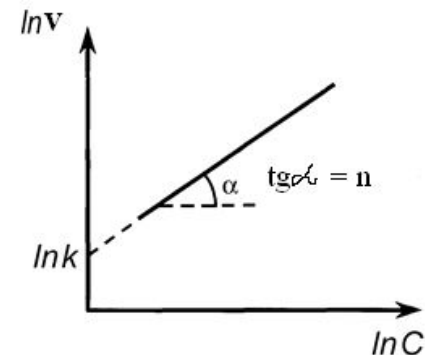
$$v = kC_A^n \cdot C_B^m$$

- Для определения порядка реакции по веществу А проводят серию экспериментов при **постоянной начальной концентрации вещества** $C_{B_0} = \text{const}$)
- В этих условиях

$$\ln v_0 = \ln k + \ln C_{B_0}^m + n \ln C_{A_0} = \ln k' + n \ln C_{A_0}$$

- При различных значениях C_{A_0} измеряют начальные скорости и строят график зависимости $\ln v_0$ от $\ln C_{A_0}$, который выражается прямой линией
- Тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции по веществу А ($\text{tg } \alpha = n$)
- Аналогично по данным другой серии экспериментов определяют порядок реакции по веществу В
- Порядок реакции можно определить и расчётным путём:

$$n = \frac{\ln \frac{v_{02}}{v_{01}}}{\ln \frac{C_{A_01}}{C_{A_02}}}$$



Метод подстановки

τ , МИН	0	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	...
$[A]$, МОЛЬ/Л	$[A]_0$	$[A]_1$	$[A]_2$	$[A]_3$	$[A]_4$...

- Заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения для реакций целых порядков и рассчитывают константу скорости k
- Если для выбранного порядка значения k приблизительно постоянны, то изучаемая реакция имеет данный порядок
- Если ни одно из кинетических уравнений не даёт удовлетворительного результата, то порядок реакции не является целым, т.е. реакция описывается более сложным кинетическим уравнением
- Правильность выбора уравнения **проверяется графически по линейности получаемого графика в соответствующих координатах**
- Способ трудоёмок и позволяет определить только целые порядки реакции

$$k = \frac{1}{\tau} ([A]_0 - [A]); \quad \text{- для нулевого порядка} \quad k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad \text{- для второго порядка}$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]}; \quad \text{- для первого порядка} \quad k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) \quad \text{- для третьего порядка}$$

Метод Оствальда-Нойеса

- Порядок реакции определяют по времени достижения определённой доли превращения α :

$$\tau_{\alpha} = \frac{1}{kn(n-1)C_{Ao}^{n-1}} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} \right]$$

- Отсюда порядок реакции

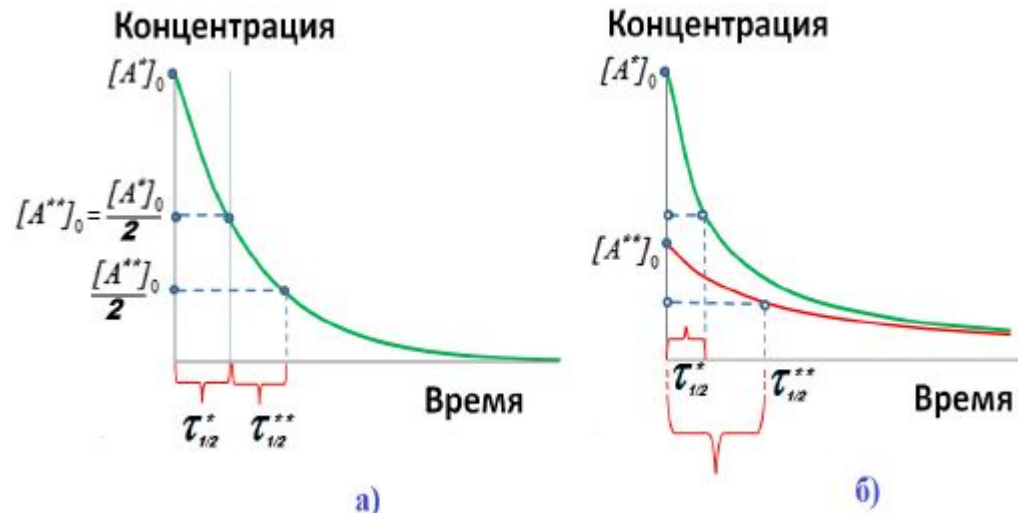
$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{\alpha_2}}{\tau_{\alpha_1}}}{\ln \frac{C_{Ao1}}{C_{Ao2}}}$$

Метод полупревращения

- Частный случай метода Оствальда-Нойеса
- Порядок реакции определяют по периоду полупревращения ($\alpha=1/2$)

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{0,5_2}}{\tau_{0,5_1}}}{\ln \frac{C_{A_01}}{C_{A_02}}}$$

- Метод Оствальда-Нойеса и метод полупревращения позволяют определять любые значения порядка реакции, включая дробные и отрицательные



Влияние температуры на скорость реакции

- Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдёт химическое превращение
- Основное влияние температура оказывает на константу скорости реакции
- Зависимость скорости реакции от температуры описывается правилом Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса
- **Правило Вант-Гоффа:** при повышении температуры на 10 градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза:

$$\frac{v_{(T+10)}}{v_T} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

- Температурный коэффициент скорости

$$\gamma = \frac{v_{(T+10)}}{v_T} = \frac{k_{(T+10)}}{k_T} = 2 \div 4$$

- Правило является приближённым и применимо в ограниченном интервале температур (реакции в растворах, 0-120°C, не слишком быстрые реакции)
- Скорость реакции при температуре T_2 можно определить по формуле:

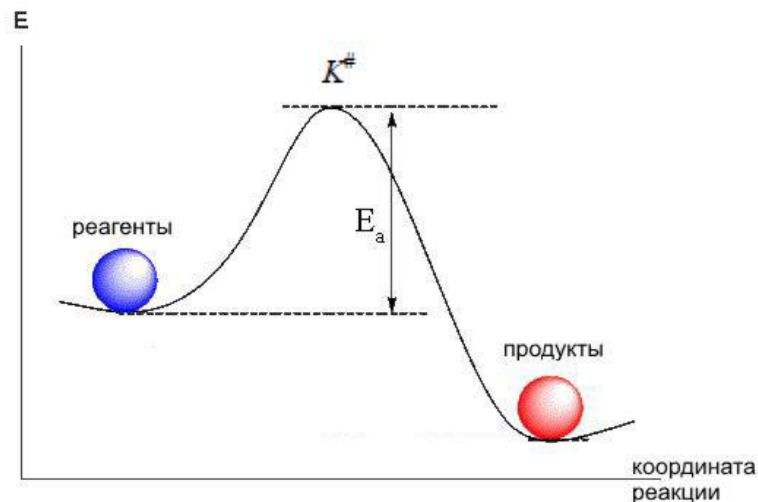
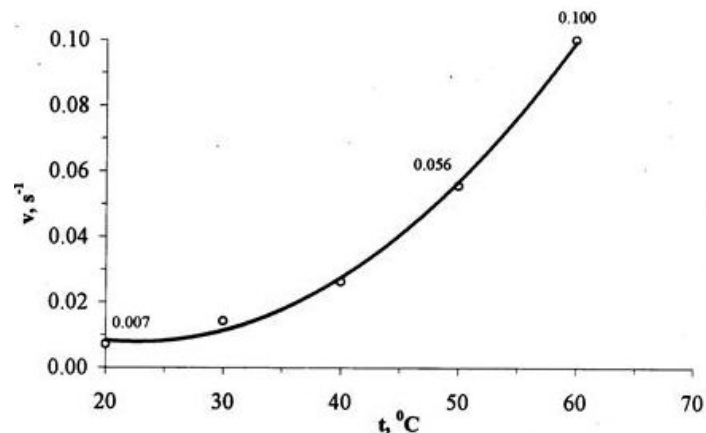
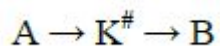
$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Уравнение Аррениуса

- Описывает зависимость константы скорости k от температуры (экспоненциальная):

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

- Энергия активации** – энергетический барьер на пути реакции, избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реакция произошла
- Энергия активации определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием



Определение энергии активации

- Уравнение Аррениуса

в логарифмической форме:

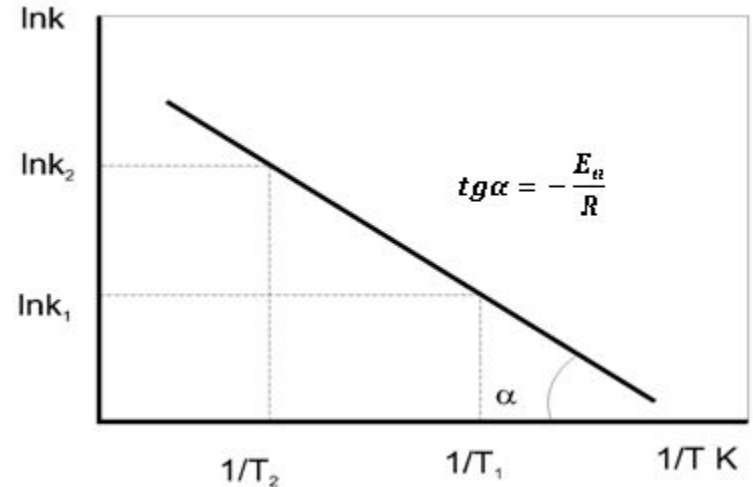
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

и в дифференциальной форме

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

- Энергию активации вычисляют по значениям константы скорости, измеренным при нескольких разных температурах
- По экспериментальным данным строят график $\ln k$ от $1/T$
- Тангенс угла наклона равен $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_A}{R}$
- Энергию активации можно вычислить по формуле:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1}$$

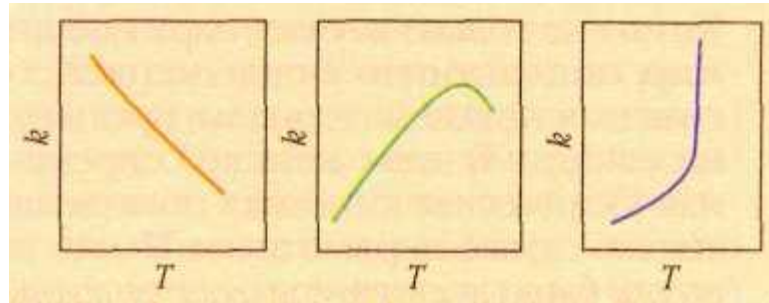


Графическое определение энергии активации

Константа скорости, а следовательно, и скорость реакции увеличивается с увеличением температуры и уменьшением энергии активации

Аномальная зависимость константы скорости от температуры

- Характерна для некоторых реакций третьего порядка, ферментативных и цепных реакций



- Существуют и реакции, скорость которых уменьшается при нагревании. Так, реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ протекает в две стадии, первая из которых обратима: $2\text{NO} \leftrightarrow (\text{NO})_2$; $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Константа скорости второй реакции, как это обычно и бывает, увеличивается с ростом температуры. Но вот концентрация продукта первой реакции — димера $(\text{NO})_2$ — при нагревании падает. Концентрация димера уменьшается быстрее, чем константа скорости второй реакции, поэтому суммарная скорость всего процесса при нагревании уменьшается
- Скорость биохимических реакций, катализируемых ферментами, зависит от температуры следующим образом. Вплоть до некоторой критической температуры скорость ферментативной реакции увеличивается в соответствии с уравнением Аррениуса, а затем происходит денатурация фермента (нарушение его природной конфигурации), он теряет каталитические свойства, и скорость реакции уменьшается.
- В цепных экзотермических реакциях возможно явление «теплового взрыва», при котором константа скорости резко возрастает при температуре выше некоторого предела

Кинетика сложных реакций

- Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию.
- При изучении сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют принцип независимости химических реакций:

если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций

- Рассмотрим основные типы сложных реакций на примере реакций первого порядка

Последовательные реакции

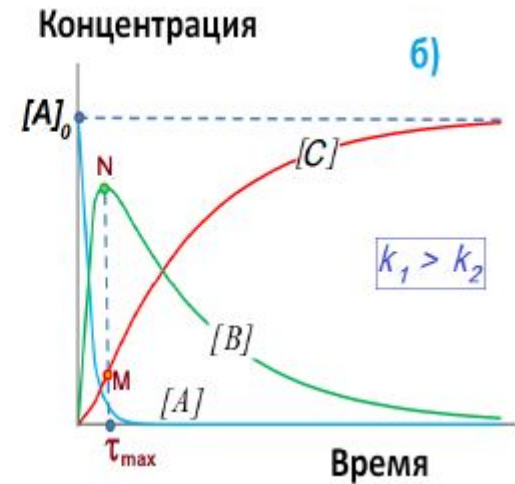
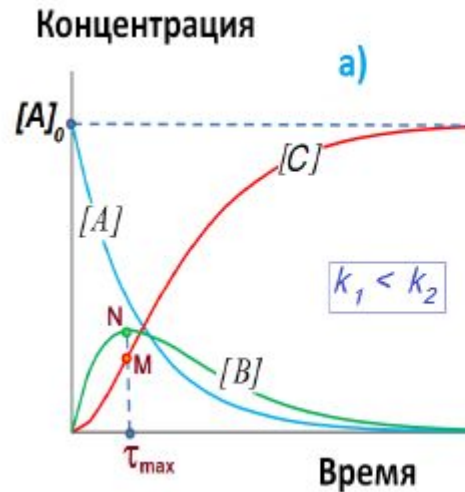
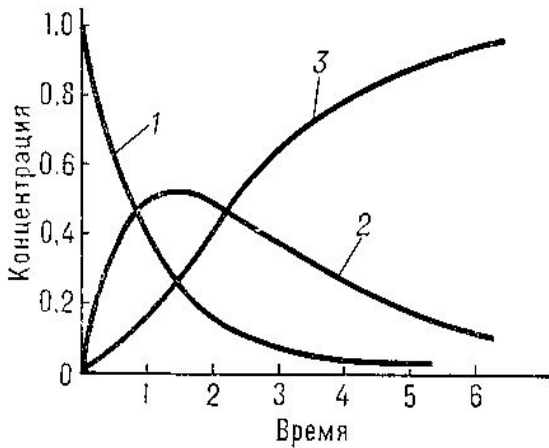
Вещества, образующиеся в результате первой стадии этой реакции, являются исходными веществами для другой стадии



$$\frac{d[A]}{d\tau} = -k_1[A],$$

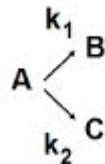
$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B],$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_2[B].$$



Параллельные реакции

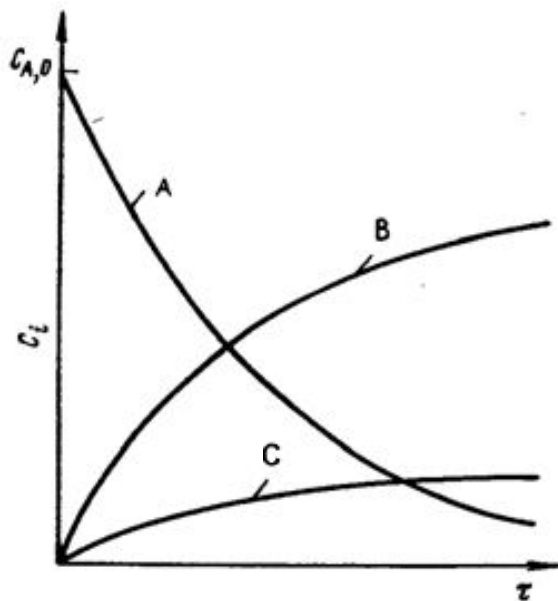
Исходные вещества одновременно могут участвовать в различных элементарных реакциях, образуя различные продукты.



$$\frac{d[A]}{d\tau} = -k_1[A] - k_2[A];$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A],$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_2[A].$$



$$\frac{d[A]}{d\tau} = -(k_1 + k_2)[A];$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^{\tau} (k_1 + k_2) d\tau;$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2)\tau.$$

Обратимые реакции

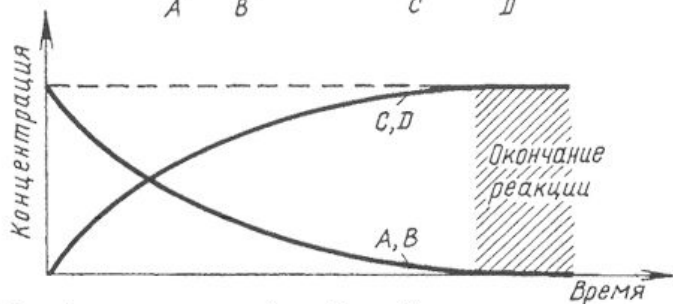
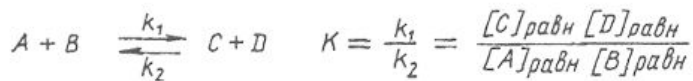


Рис. 1

$$k_2 = 0 \quad K \rightarrow \infty$$

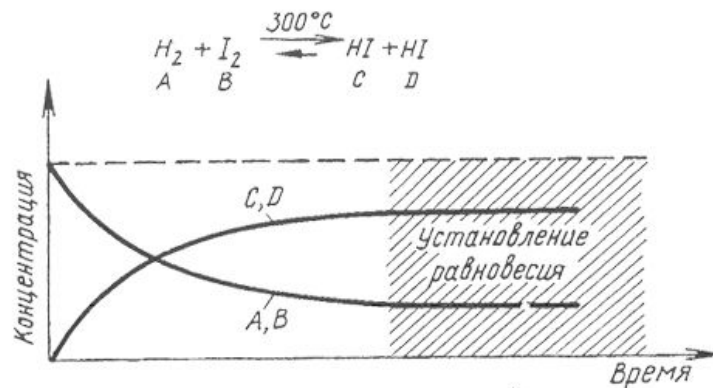


Рис. 2

$$k_1 > k_2 \quad K = \frac{k_1}{k_2} > 1$$

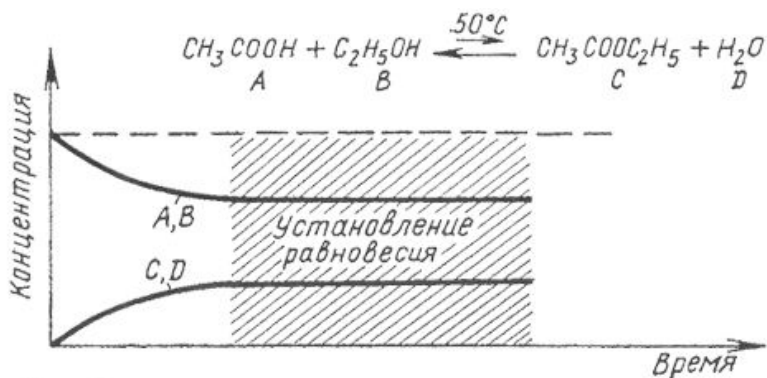


Рис. 3

$$k_1 < k_2, \quad K = \frac{k_1}{k_2} < 1$$

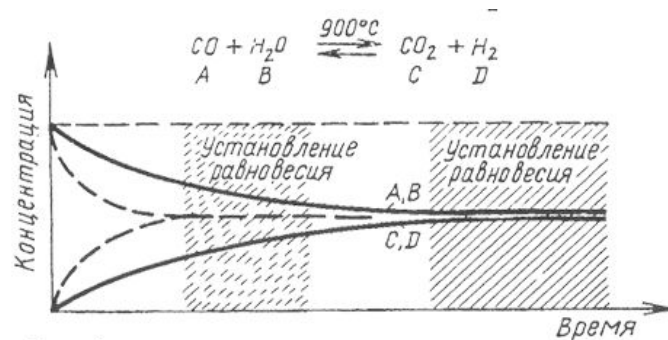


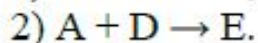
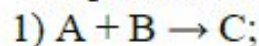
Рис. 4

$$k_1 = k_2 \quad K = \frac{k_1}{k_2} = 1$$

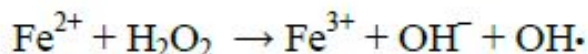
— без катализатора
 - - - в присутствии катализатора

Сопряженные реакции

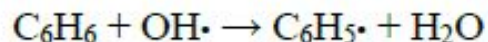
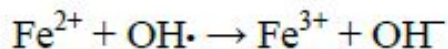
Эти реакции идут по следующей схеме:



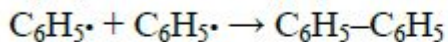
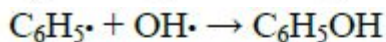
При этом одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции, – *акцептор*. Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий: на первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами Fe^{2+} и бензолом:



Происходит также рекомбинация радикалов:

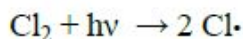


Таким образом, обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала $\text{OH}\cdot$.

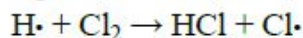
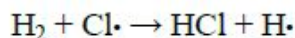
Цепные реакции

Эти реакции состоят из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые мы рассмотрим на примере фотохимической реакции образования хлористого водорода.

1. *Зарождение цепи* (инициация):

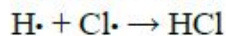
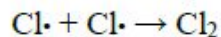
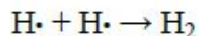


2. *Развитие цепи*:



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу – длиной цепи.

3. *Обрыв цепи* (рекомбинация):

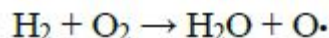


Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда – чем больше отношение площади поверхности сосуда к его объему, тем вероятнее обрывы цепи.

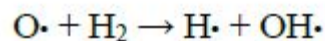
Цепные реакции

Реакция образования хлористого водорода является примером *неразветвленной* цепной реакции – реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей. *Разветвленными* называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом:

1. Инициация:



2. Развитие цепи:



Фотохимические реакции

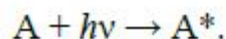
Преодоление барьера активации при взаимодействии молекул может осуществляться путем подачи энергии системе в виде квантов света. Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами света видимой области спектра, называют *фотохимическими реакциями*. Для всех фотохимических процессов выполняется закон Гротгуса:

Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом.

Излучение, отражённое веществом, а также излучение, прошедшее сквозь него, не вызывают никаких химических превращений. Иногда фотохимические процессы происходят под действием излучения, которое не поглощается реагирующими веществами; однако в таких случаях реакционная смесь должна содержать *сенсibilизаторы*. Механизм действия сенсibilизаторов заключается в том, что они поглощают свет, переходя в возбуждённое состояние, а затем при столкновении с молекулами реагентов передают им избыток своей энергии. Сенсibilизатором фотохимических реакций является, например, хлорофилл (см. ниже).

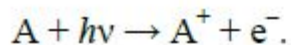
Взаимодействие света с веществом может идти по трем возможным направлениям:

1. *Возбуждение частиц* (переход молекул вещества в возбужденное состояние):

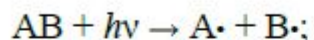


Фотохимические реакции

2. *Ионизация частиц* за счет отрыва электронов:



3. *Диссоциация молекул* с образованием свободных радикалов (гомолитическая) либо ионов (гетеролитическая):



Между количеством энергии света, поглощенной молекулами вещества, и количеством прореагировавших молекул существует соотношение, выражаемое законом фотохимической эквивалентности Штарка – Эйнштейна:

Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных веществом квантов света.

Поскольку фотохимическая реакция, как правило, включает в себя и вторичные процессы (например, в случае цепного механизма), для описания реакции вводится понятие квантовый выход фотохимической реакции:

Квантовый выход фотохимической реакции γ есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.

Квантовый выход реакции может варьироваться в очень широких пределах: от 10^{-3} (фотохимическое разложение метилбромиды) до 10^6 (цепная реакция водорода с хлором). В общем случае чем более долгоживущей является активная частица, тем с большим квантовым выходом протекает фотохимическая реакция.