

Лекции №10-11.

Элементы химической кинетики. Понятие о скорости реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации. Закон действующих масс. Молекулярность и порядок реакции. Кинетические уравнения реакций нулевого, 1-го и 2-го порядков. Кинетические кривые. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Понятие об энергии активации. Энергетическая диаграмма реакции. Особенности кинетики гетерогенных процессов. Понятие о диффузии и адсорбции. Понятие о теории активированного комплекса. Гомогенный и гетерогенный катализ.

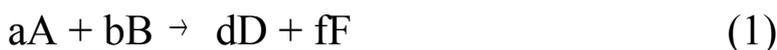
Элементы химической кинетики. Понятие о скорости реакции.

В предыдущих разделах курса мы рассматривали *состояния* химических систем, не обращая внимания на такой важный в практическом отношении вопрос, как время достижения системой того или иного состояния.

А эти времена могут быть весьма различными – от миллионов лет в геологических процессах до ничтожных долей секунды в процессах горения и взрывов.

Раздел физической химии, изучающий скорости протекания химических превращений и факторы, влияющие на эту скорость, называется *химической кинетикой*.

Рассмотрим реакцию:



В общенаучной практике понятие *скорости характеризует изменение параметра во времени*. При химической реакции происходит изменение количества веществ и, казалось бы, в качестве параметра следует взять именно количество вещества n_i . Однако при таком подходе получались бы трудно сопоставимые данные. Действительно, если в единицу времени в системе вступил в реакцию один моль реагента А, то для практических целей важно еще знать, проходила реакция в полулитровой колбе или в промышленном реакторе? От этой информации зависит оценка интенсивности превращения. И потому в химической кинетике в качестве параметров используются интенсивные параметры – концентрации (объемные для гомогенных систем и поверхностные – для гетерогенных) или доли (массовые и мольные).

Для единообразия в дальнейшем (если не будет оговорено особо) будем использовать молярную концентрацию $C_i = n_i/V$, где V – объем системы.

В таком случае скоростью химической реакции по i -компоненту называется предел отношения изменения концентрации этого компонента к

отрезку времени, в течение которого происходило это изменение, при стремлении последнего к нулю:

$$r_i = \pm \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \Delta C_i / \Delta \tau$$

Индекс i указывает на то вещество, изменение концентрации которого отслеживается. По определению, этот предел – скорость химической реакции – является производной от концентрации по времени:

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$$

Скорость химической реакции считается величиной положительной, поэтому в выражении для r_i в случае, если i – продукт реакции остается знак плюс, а если реагент – минус (концентрация реагента уменьшается и $dC_i < 0$).

Скорость – величина размерная. Её размерность для химической реакции – [моль/(литр*сек)].

Скорость химической реакции зависит многих причин. Главные из них – три:

1. Очевидно, что она зависит от природы реагирующих веществ. (Керосин горит быстро, а торф – медленно).
2. Скорость зависит от температуры (При комнатной температуре даже магний окисляется медленно, а при нагревании – вспыхивает и быстро сгорает). Повышение температуры всегда увеличивает скорость химической реакции.
3. Скорость существенно зависит от концентрации реагирующих веществ. (Для газообразных веществ и от давления).

Эта зависимость не столь очевидна, как две предыдущие, поэтому прежде других рассмотрим её подробнее.

Зависимость скорости реакции от концентрации. Молекулярность реакции.

В простейшем случае очевидно, что с ростом концентрации скорость реакции возрастает, поскольку в единице объема сталкивается большее количество частиц. Например, более концентрированная кислота быстрее растворяет цинк.

Однако конкретный вид зависимости скорости от концентрации имеет сложный характер, зависящий от механизма реакции. █

Понятие о механизме химических реакций.

Механизм реакции показывает последовательность превращения реагентов в продукты, раскрывая природу промежуточных химических соединений.

По своему механизму химические реакции делятся на множество групп, среди которых отметим:

- А) **Последовательные механизмы типа $D \rightarrow S \rightarrow R \rightarrow P$** , где S и R – *промежуточные продукты*.
- Б) **Параллельные механизмы:**



когда одно и то же вещество A может превращаться в различные продукты R и S.

В) **Цепные механизмы**, когда в ходе реакции возникают особые активные частицы – *химические радикалы* – которые самовоспроизводятся в элементарных актах.

Подробнее о сложных реакциях см. учебник [2], стр. 298 – 307.

Из проведенного рассмотрения можно сделать следующие выводы:

1. Химические реакции, как правило, протекают через серию *элементарных актов*, совокупность которых и называется *механизмом химической реакции*.
2. **Число частиц в элементарном акте химической реакции определяет ее молекулярность.** В элементарном акте, как правило, участвуют одна или две частицы. Соответствующие реакции называются *моно-* и *бимолекулярными*.
3. Обычно записываемые уравнения химических реакций (напр., реакция (1)), являются только *материальными балансами* химических процессов, протекающих в реакционной системе.

Кинетические кривые. Закон действующих масс. Порядок реакции.

Изучение кинетики конкретных химических реакций начинается, как правило, с построения экспериментально определяемых зависимостей $C_i = f(\tau)$, которые носят название *кинетических кривых*. Далее начинается анализ этих данных и изучение механизма протекания реакции. Но это требует длительных и сложных исследований, поэтому после того, как получены кинетические кривые, можно обработать эти данные с получением достаточных для большинства практических целей кинетических уравнений.

На этом этапе кинетических исследований основным законом химической кинетики является *закон действующих масс*, сформулированный норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге.

Закон Гульдберга и Вааге в химической кинетике гласит: *скорость химической реакции пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ:*

$$r_i = k \prod C_i^\alpha,$$

где k – константа скорости данной реакции, C_i – текущая концентрация i -го реагента, α – порядок реакции по i -му реагенту. Порядок реакции – это формальная величина. С математической точки зрения – это «подгоночный параметр», который позволяет описывать кинетические кривые с приемлемой точностью законом Гульдберга и Вааге. Поэтому в приведенной формулировке говорится о пропорциональности скорости реакции текущим концентрациям без конкретизации характера этой пропорциональности.

В случае, когда закон относится к элементарному акту химической реакции, величина α является стехиометрическим коэффициентом i -го компонента. В других случаях, когда механизм химической реакции неизвестен, данная форма закона Гульдберга и Вааге является просто эмпирической формой представления кинетических данных и величина α может принимать любые значения – целые, дробные, положительные и даже нулевые и отрицательные. Такое использование формы закона Гульдберга и Вааге обусловлено историческими причинами и удобно для первичного анализа кинетических закономерностей.

Сумма порядков реакции по отдельным компонентам называется *общим порядком реакции.*

В закон Гульдберга и Вааге входит параметр, названный нами константой скорости. Именно он и характеризует первую причину, влияющую на скорость – природу реагирующих веществ.

Кинетические уравнения реакций нулевого, 1-го и 2-го порядков.

Рассмотрим кинетические уравнения реакций нулевого, 1-го и 2-го порядков.

Для реакции нулевого порядка по реагенту (например, для реакции гидрирования этилена на платиновом катализаторе) кинетическое уравнение имеет вид:

$$r_i = - \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^0$$

Это – дифференциальное уравнение нулевого порядка с разделяющимися переменными.

В результате интегрирования получаем

а) зависимость концентрации от времени:

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

б) время, необходимое для достижения заданной концентрации:

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

Важной кинетической характеристикой является *время полупревращения*, т.е. время, в течение которого вступит в реакцию половина первоначально взятого вещества $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{A_0}}{2k}$$

Константа скорости – величина размерная. Для реакции нулевого порядка ее размерность [моль*л* τ^{-1}]. И, в зависимости от природы реагирующих веществ, время измеряется в секундах, минутах, часах и т.д.

Для реакции 1-го порядка по реагенту (например, для реакции изомеризации $A \rightarrow B$) кинетическое уравнение имеет вид:

$$r_i = - \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^1$$

Это – дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными. Его решение рассмотрено в учебнике [1] на стр. 247 – 248.

В результате интегрирования получаем

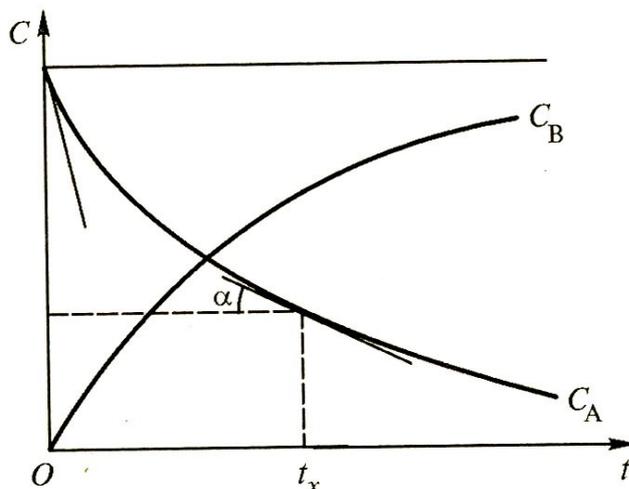
а) зависимость концентрации от времени:

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

б) время, необходимое для достижения заданной концентрации:

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

Кинетическая кривая в данном случае выглядит так:



Как видно из этого рисунка, концентрации веществ экспоненциально зависят от времени. (Заметим, что в литературе по кинетике химических реакций равноправно применяются два обозначения времени: t и τ).

Из рисунка очевидно, что:

$$\operatorname{tg} \alpha = -r_A$$

Для реакции 1-го порядка размерность константы скорости $[\tau^{-1}]$ и, в зависимости от природы реагирующих веществ, она измеряется в обратных секундах, минутах, часах и т.д.

Время полупревращения $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Для реакции 2-го порядка ($A + B = D$ Так протекает подавляющее большинство элементарных актов химических реакций), в общем случае кинетическое уравнение имеет вид:

$$r_2 = - \frac{dC_A}{d\tau} = - \frac{dC_B}{d\tau} = k_2 C_A^1 C_B^1$$

Подробный разбор различных вариантов решения этого уравнения дан в учебнике [1] на стр. 250 – 252 и в учебнике [2] на стр. 280 - 283.

В простейшем случае, когда реакция имеет вид $2A = D$, решение кинетического уравнения приводит к выражению:

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + k_2 C_{A_0} \tau}$$

$$\text{Или } \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_2 \tau$$

Т.е. для реакций второго порядка величина обратной концентрации линейно возрастает со временем.

Размерность константы скорости k_2 – [л*моль⁻¹*с⁻¹].

Время полупревращения $\tau_{1/2}$ равно:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_{A_0}}$$

В общем виде связь начальных и текущих концентраций реагентов А и В в ходе протекания химической реакции второго порядка имеет вид:

$$\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A} = k_2 \tau$$

Приведенные кинетические уравнения относятся к первому этапу кинетических исследований. При детальном изучении механизма реакции и определения скоростей отдельных ее стадий форма кинетических уравнений может существенно измениться. █

Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции. Правило Вант-Гоффа.

Вернемся к рассмотрению второго фактора, влияющего на скорость химической реакции – температуры.

Вспомним, что температура характеризует среднюю кинетическую энергию хаотического движения молекул. Отсюда очевидно, что с ростом температуры должна увеличиваться скорость *любой* химической реакции.

Ещё Вант-Гофф обобщил эмпирический материал и установил **правило Вант-Гоффа**:

В условиях не слишком высоких и низких температур скорость большинства химических реакций увеличивается в 2...4 раза при повышении температуры на 10°C

Математически это правило записывается с помощью так называемого температурного коэффициента химической реакции γ_{t+10} :

$$\gamma_{t+10} = \frac{r_{t+10}}{r_t} = 2...4$$

Уравнение Аррениуса. Понятие об энергии активации.

Более точно зависимость скорости химической реакции от температуры отражает уравнение Аррениуса, которое описывает влияние температуры на константу скорости химической реакции k :

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT)$$

или

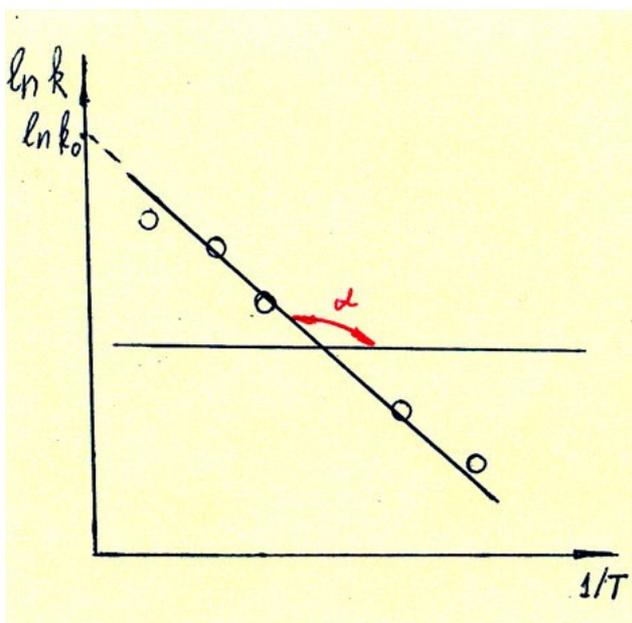
$$\ln k = \ln k_0 - E_A/RT$$

Здесь:

k_0 – предэкспоненциальный множитель. По физическому смыслу эта величина отражает число столкновений частиц в реакционной смеси.

E_A – экспериментальная энергия активации. Она представляет собой избыток энергии, который необходимо иметь частице (молекуле) для того, чтобы при данных условиях вступить в реакцию. Это избыток по отношению к средней энергии частиц при данной температуре. Энергия активации выражается в энергетических единицах, отнесенных к одному молю реагирующих частиц и имеет размерность [кДж/моль].

Исходя из последней формулы часто и находят экспериментальную энергию активации, построив график в координатах $\ln k = f(1/T)$:



По экспериментальным точкам строится прямая, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\ln k_0$, а угол α связан с энергией активации E_A соотношением:

$$\operatorname{tg} \alpha = - E_A / R$$

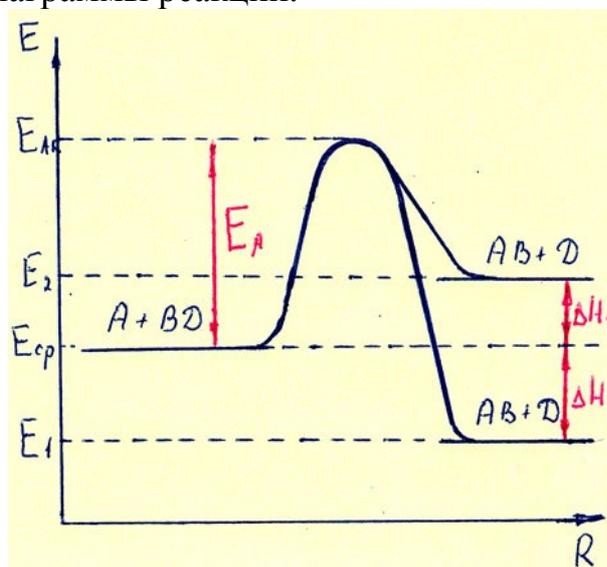
При этом нужно помнить, что E_A величина размерная, поэтому для расчета $\operatorname{tg} \alpha$ нужно брать не геометрические отрезки, а их размерные значения.

Энергетическая диаграмма реакции.

Рассмотрим реакцию:



Изобразим изменения энергии E в системе вдоль некоторой траектории, которую назовем *путем реакции* R . Полученная кривая носит название энергетической диаграммы реакции.



Здесь $E_{ср}$ – это средняя энергия теплового движения при условиях протекания реакции, $E_{ак}$ – энергия, необходимая для преодоления тех сил отталкивания, которые возникают между электронными оболочками частиц на близких расстояниях, E_A – энергия активации, E_1 и E_2 – энергия продуктов реакции при значениях теплового эффекта ΔH_1 и ΔH_2 соответственно.

Как видно, E_A никак не связана с величиной ΔH . Это и понятно – изменение энтальпии есть характеристика *состояния* системы, а E_A – характеристика *процесса* перехода из одного состояния в другое.

Особенности кинетики гетерогенных процессов.

Ранее мы говорили о некоторых механизмах протекания химических реакций. И среди них – о последовательном механизме $D \rightarrow S \rightarrow R \rightarrow P$.

Гетерогенные процессы (а среди них такие важные, как окисление и восстановление металлов, т.е. процессы коррозии и металлургии, горение твердых и жидких топлив, т.е. теплоэнергетика и ракетные двигатели, и мн. др.) как раз являются примером такого типа процессов.

Характерной особенностью последовательных процессов является то, что общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии – *лимитирующей стадии*.

Для интенсификации последовательных процессов необходимо увеличивать скорость их лимитирующей стадии.

Очевидно, что в числе последовательных стадий процесса могут быть не только химические стадии. Именно это и наблюдается в гетерогенных процессах.

Первой стадией гетерогенного химического процесса (в наших обозначениях стадия D) всегда является *диффузия*.

Диффузия – это самопроизвольный процесс перемещения частиц данного вещества из области более высокой концентрации в область более низкой концентрации за счет их хаотического движения.

Вопрос – соответствует ли этот процесс Второму Началу термодинамики?

Второй стадией гетерогенного процесса (в наших обозначениях стадия S) является процесс *сорбции* (поглощения).

Если граница раздела фаз в системе является жидкостью, то поглощение называется *абсорбцией*, а если это твердая поверхность, то – *адсорбцией*.

Адсорбция – явление концентрирования вещества на поверхности раздела фаз в системах «газ-твердое» и «жидкость-твердое».

Адсорбирующееся вещество называется *адсорбатом*, а твердая фаза, на поверхности которой происходит адсорбция – *адсорбентом*.

Процесс удаления вещества с поверхности раздела, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

В том случае, когда адсорбат химически взаимодействует с адсорбентом, говорят о *хемосорбции*, а при взаимодействии с помощью сил Ван-Дер-Ваальса – о *физической адсорбции*.

Третьей стадией гетерогенного процесса (в наших обозначениях стадия R) является химическая реакция между адсорбированными молекулами.

Особенностью протекания химических реакций на твердой поверхности является то, что их скорость пропорциональна не объёмной, а поверхностной концентрации веществ. При этом не следует путать собственно скорость химической реакции и интенсивность химического превращения.

Скорость реакции *не зависит* от поверхности, а общая интенсивность химического превращения (количество элементарных актов в единице объема системы) зависит от *удельной поверхности* реакционного пространства. (Удельная поверхность – это поверхность, заключенная в единице объема системы). Поэтому измельчение твердых и жидких реагентов приводит к интенсификации процесса их взаимодействия.

После прохождения химического превращения гетерогенный процесс протекает в общем случае через последовательные стадии *десорбции* продуктов реакции и обратной диффузии.

Таким образом, в общем случае гетерогенный процесс взаимодействия твердого реагента с газовым или жидким потоком осуществляется в пять стадий: диффузия газообразных или жидких реагентов к поверхности раздела фаз (1), адсорбция реагентов (2), собственно химическое превращение (3), десорбция продуктов реакции (4), обратная диффузия продуктов реакции в ядро потока (5).

Понятие о теории активированного комплекса.

Энергетическую диаграмму химической реакции можно глубже понять, рассмотрев энергетику элементарного акта химической реакции и происходящие при этом процессы.

С современной точки зрения элементарный акт химической реакции протекает как непрерывный последовательный процесс сближения молекул реагентов, образования из них на определенном этапе сложной промежуточной частицы – *активированного комплекса* – и последующего распада активированного комплекса на продукты реакции.

Так, для реакции $A + BC \rightarrow AB + C$ это выглядит следующим образом:

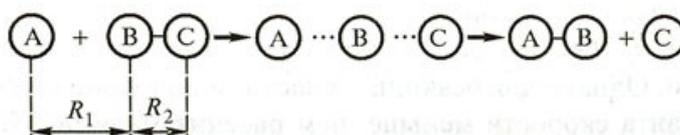


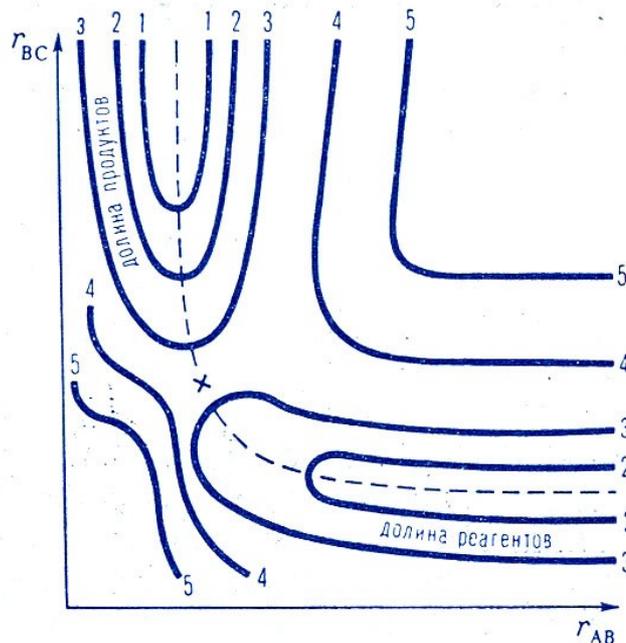
Схема протекания реакции $A + BC \rightarrow AB + C$ через образование активированного комплекса

Здесь R – расстояние между частицами.

Именно активированный комплекс и является тем объектом, в котором кинетическая энергия частиц реагентов переходит сначала в потенциальную энергию комплекса, а потом – в химическую энергию новой конфигурации частиц и их кинетическую энергию движения.

Теория процесса образования и распада этого объекта получила название *теории абсолютных скоростей химической реакции*. Её авторами являются американский химик Генри Эйринг и английские ученые М.ГЭванс и Майкл Поляни.

Активированный комплекс находится на «седловине» диаграммы потенциальной энергии системы. Он разделяет «долину реагентов» от «долины продуктов» на диаграмме линий постоянной потенциальной энергии системы:



Пунктирная линия – это *путь реакции, проходящий по точкам минимума потенциальной энергии реакционной системы.*

В случае более сложных молекул, когда активированный комплекс состоит более чем из 3 атомов, поверхности потенциальной энергии становятся многомерными и не могут быть представлены наглядно. Сечение этой диаграммы по линии пути реакции дает энергетическую диаграмму реакции.

Гомогенный и гетерогенный катализ.

Ещё в 1835 году шведским химиком Йенсом Якобом Берцелиусом ■ был предложен красивый термин *катализ* для особого типа химических реакций, которые изменяют свою скорость в присутствии некоторых «посторонних веществ». Такие реакции часто имеют важное практическое значение,■ а потому рассмотрим основные понятия катализа.

Катализ – это явление изменения скорости химической реакции, вызванное особым механизмом ее протекания и обусловленное присутствием в зоне реакции катализаторов.

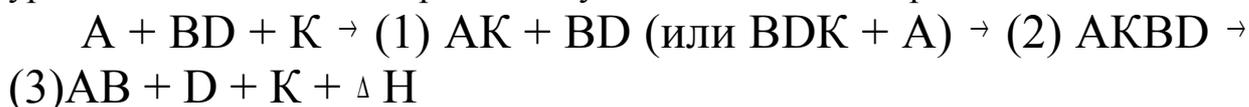
Обычно под катализом понимают ускорение протекания химических реакций. Но в практике важное значение имеет и «противоположное» явление. Для описания замедления химических процессов используют термин ингибирование.

Катализаторы – это химические агенты и содержащие их материалы, изменяющие скорость протекания химических реакций за счет включения в периодически повторяющийся цикл химических превращений, приводящих к возникновению продуктов реакции и восстановлению активного состояния катализатора.

За словами о «периодически повторяющемся цикле» стоят огромные числа – некоторые катализаторы работают в промышленных условиях годы и десятилетия, успевая за это время «прокрутиться» примерно в 10^{20} циклах!

По фазовому состоянию системы «реагенты – катализатор» различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ.

В соответствии с данным определением можно написать обобщенное уравнение химического процесса с участием катализатора К:

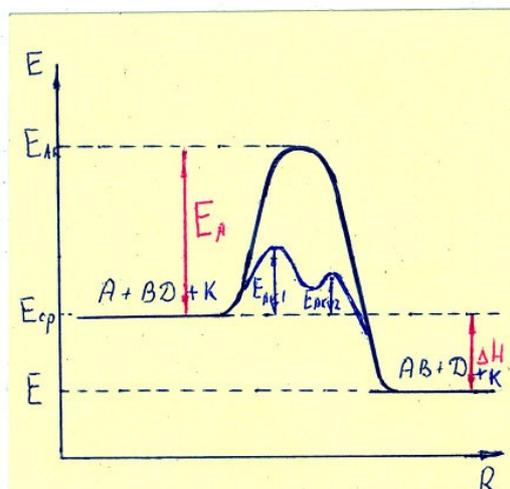


Из этого уравнения видно, что катализатор принимает активное участие в химическом процессе, входит в состав активированного комплекса и определяет конкретный путь реакции.

Именно это и определяет влияние катализатора на скорость реакции, поскольку каждый путь имеет свою энергетическую диаграмму и, соответственно, свою энергию активации процесса (на стадии (1) - E_{AK1} , на стадии (2) - E_{AK2}).

В соответствии с уравнением Аррениуса изменение энергии активации очень сильно влияет на константу скорости реакции.

Описанные явления отражаются на энергетической диаграмме реакции следующим образом:



Поскольку, как мы видим, и $E_{AK1} < E_A$, и $E_{AK2} < E_A$, то общая скорость нашего последовательного процесса будет определяться его самой медленной ступенью с энергией активации E_{AK1} .

А увеличение константы скорости каталитического процесса k_K по отношению к процессу без катализатора k будет составлять:

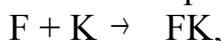
$$k_K/k = \frac{\exp(-E_{AK1}/RT)}{\exp(-E_A/RT)} = \exp[(E_A - E_{AK1})/RT]$$

Эта величина – k_K/k – часто принимается мерой *каталитической активности* данного катализатора. ■

По механизму протекания каталитических реакций выделяются несколько классов катализа.

Проведение каталитической реакции в гетерогенной среде значительно усложняет условия протекания процесса из-за влияния на его ход диффузионных и адсорбционно-десорбционных стадий. Прежде, чем может начаться химическое превращение, реагенты должны быть «доставлены» из ядра потока к поверхности раздела фаз, на которой расположены активные каталитические центры. В результате адсорбции на активных центрах поверхности катализатора возникают условия протекания каталитической реакции, однако возникающие при этом продукты должны десорбироваться, чтобы освободить активные центры для следующего цикла.

Поскольку процесс катализа является именно химическим процессом, на его ход могут оказывать влияние примеси в реакционной системе. Если примесь F необратимо взаимодействует с катализатором:



то в этом случае катализатор будет быстро дезактивироваться («отравляться») и перестанет оказывать влияние на скорость основной реакции. (Его каталитическая активность значительно снижается).

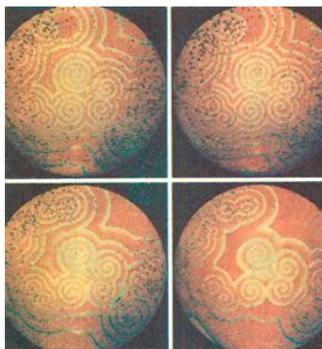
Такие примеси называются *каталитическими ядами* и от них реакционная смесь должна быть очищена. Часто каталитическими ядами являются такие соединения как H_2S , CO , соединения N, P, As, Sb и др.

Особенно опасны каталитические яды в гетерогенном катализе, поскольку в результате необратимой адсорбции они блокируют активные центры и не позволяют реакции протекать по каталитическому механизму.

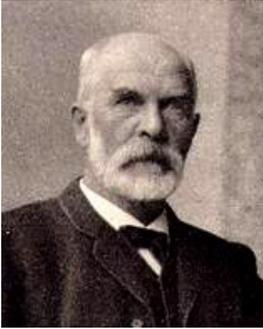
Как видно из проведенного рассмотрения, катализ является очень сложным комплексом процессов химической и физико-химической природы. Это не позволило до настоящего момента построить общую теорию катализа и удовлетворительно предсказывать каталитические свойства веществ.

Дополнительный материал:

Одним из наиболее интересных примеров сложного влияния концентрации на кинетику химических реакций являются колебательные химические реакции класса Белоусова-Жаботинского-Шноля. Например, при взаимодействии Fe^{3+} с малоновой кислотой в присутствии бромат-иона раствор периодически окрашивается то в вишнево-красный цвет, то в голубой. Временная периодичность может быть переведена и в пространственную. Капля реактива, нанесенная на подложку из желатина или агар-агара, за счет диффузии рисует великолепные кольца, а две капли создают настоящую интерференционную картину.



Като Максимилиан Гульдберг



См. о нем здесь <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Guldberg.html>

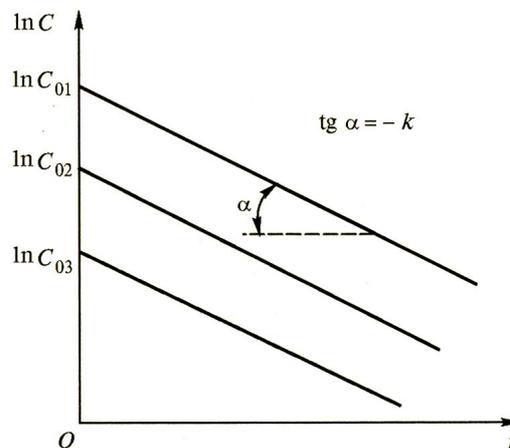
Петер Ваге



См. о нем здесь http://www.xenoid.ru/materials/materials_chem/persones/Waage.php

Значение константы скорости можно экспериментально получить из графика зависимости $\ln C = f(\tau)$:

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k_1 \tau$$



Сводные результаты математических преобразований формального кинетического уравнения приведены в таблице:

Кинетические уравнения реакций различных типов

Порядок реакции	Дифференциальное уравнение	Интегральное уравнение	Размерность константы скорости	Время полупревращения $t_{1/2}$
Нулевой	$-\frac{dC}{dt} = k$	$C_0 - C = kt$	$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	$\frac{C_0}{2k}$
Первый	$-\frac{dC}{dt} = k_1 C$	$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t$	с^{-1}	$\frac{\ln 2}{k_1}$
Второй	$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$\frac{1}{C_0 k_2}$
Третий	$-\frac{dC}{dt} = k_3 C^3$	$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k_3 t$	$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$	$\frac{3}{2k_3 C_0^2}$
n	$-\frac{dC}{dt} = k_n C^n$	$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)k_n t$	$\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^{n-1} \cdot \frac{1}{\text{с}}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) C_0^{n-1}}$

Сванте Аррениус



См о нем здесь <http://n-t.ru/nl/hm/arrhenius.htm>

Пример «из жизни» – выход из подземного вестибюля метро в город включает ряд последовательных стадий, среди которых есть и стадия подъема по эскалатору. Если она имеет «пропускную способность» (скорость), скажем, 2 человека в секунду, то ни прибытие на платформу поездов, ежеминутно доставляющих на станцию 400 человек, ни открытие «запасных выходов» из наземного вестибюля на улицу, не могут обеспечить выход в город более 2 человек в секунду.

Скорость процесса диффузии определяется первым законом Фика:

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dC}{dx}$$

Скорость диффузии через перпендикулярную к градиенту концентрации поверхность пропорциональна ее площади и градиенту концентрации диффундирующего вещества.

Градиент (grad) – это производная от какой-либо физической величины по направлению ее быстрого изменения. В данном случае градиент концентрации – отрицательная величина. Коэффициент пропорциональности называется коэффициентом диффузии D. Его зависимость от температуры подчиняется уравнению, аналогичному уравнению Аррениуса, причем энергия активации диффузии E_D , как правило, меньше энергии активации химической реакции E_A .

Коэффициент диффузии имеет размерность $[\text{м}^2/\text{с}]$.

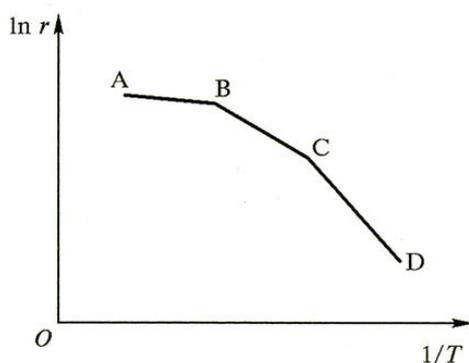
■ В случае физической адсорбции равновесие в системе адсорбат – адсорбент характеризуется уравнениями *изотерм адсорбции*. Наиболее простое из них, основанное на концепции идеального газа – это уравнение изотермы Ленгмюра:

$$\theta = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

где θ – доля поверхности, занятая адсорбатом, P_A – парциальное давление адсорбата над адсорбентом, b_A – адсорбционный коэффициент.

■ Монолитный кусок сахара загорается с трудом, а сахарная пудра взрывается от искры. В первых американских ракетах, которые вывели на орбиту первый американский ИСЗ и первую американскую межпланетную станцию, вторые и третьи ступени были твердотопливными ракетами. В качестве твердого ракетного топлива использовался полисульфидный синтетический каучук, а окислителем были кристаллические частицы перхлората калия ($KClO_4$) или аммония (NH_4ClO_4), причем размеры частиц были подобраны так, чтобы горение было ровным и интенсивным, но не переходило во взрыв.

■ Все сказанное подтверждается экспериментально, что видно из графика зависимости логарифма скорости процесса $\ln r$ от $1/T$.



Зависимость логарифма скорости гетерогенной реакции от $1/T$

При низких температурах (участок CD) лимитирующей является стадия химической реакции ($E_A > E_D$), а при высоких (участок AB) – стадия диффузии. Существует и переходная область BC, когда скорости реакции и диффузии сопоставимы.

■ Генри Эйринг и Майкл Поляни



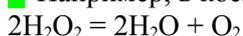
См. о них и их теории <http://gatchina3000.ru/great-soviet-encyclopedia/bse/007/876.htm>

■ Йенс Якоб Берцелиус



См. о нем <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Berzelius.html>

■ Например, в космонавтике реакция разложения пероксида водорода:



бурно протекающая в присутствии катализаторов – серебра, меди, диоксида марганца MnO_2 , перманганатов натрия и калия и ряда других веществ, используется в конструкции двигателей ориентации космических аппаратов для получения рабочего тела – нагретой до высокой температуры смеси водяного пара и кислорода.

■ Очень важным следствием каталитической активности катализатора в определенном направлении реакции является его влияние на *селективность* химического процесса.

Во многих случаях (в частности, при нефтепереработке) одни и те же реагенты могут давать разные продукты реакции. Это объясняется протеканием в системе параллельных реакций:



Состав продуктов реакции зависит от отношения скоростей образования веществ R (r_R) и S (r_S).

Отношение скорости образования данного продукта к общей скорости процесса называют *дифференциальной селективностью* процесса по этому продукту (φ_R и φ_S соответственно):

$$\varphi_R = r_R / (r_R + r_S)$$

$$\varphi_S = r_S / (r_R + r_S)$$

Катализатор обычно избирательно действует на каждый путь реакции и потому изменяет селективности по продуктам реакций.

■ Наиболее часто выделяют следующие классы: *кисотно-основной катализ, окислительно-восстановительный катализ и автокатализ.*

Кисотно-основной катализ связан с участием в элементарном акте ионов H^+ и OH^- .

Окислительно-восстановительный катализ связан с переносом электронов в элементарном акте.

Автокатализ – это такой механизм протекания реакции, при котором катализатором является один из продуктов реакции.