

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова  
Кафедра общей и биоорганической химии

# Формальная кинетика

## *Методические указания*

*Рекомендовано*  
*Научно-методическим советом университета для студентов,*  
*обучающихся по специальностям*  
*Прикладная информатика в химии и Химия*

Ярославль 2009

УДК 54(075)  
ББК Г 5я73  
Ф 79

*Рекомендовано*  
*Редакционно-издательским советом университета*  
*в качестве учебного издания. План 2009 года*

Рецензент  
кафедра общей и биоорганической химии  
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова

**Формальная кинетика:** метод. указания / сост.:  
Ф 79 Е. М. Плисс, А. М. Гробов, А. В. Сирик, И. В. Тихонов,  
А. И. Русаков; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. –  
Ярославль : ЯрГУ, 2009. – 55 с.

Данные методические указания являются дополнительной литературой, рекомендованной для самостоятельной работы при подготовке к семинарским и лабораторным занятиям по физической химии (раздел «Кинетика химических реакций»). Они включают основные понятия химической кинетики, а также формально-кинетический аппарат для расчета кинетики простых и сложных реакций.

Предназначены для студентов факультета биологии и экологии, обучающихся по специальностям 080801.65 Прикладная информатика в химии и 02100.62 Химия (дисциплина «Физическая химия», блок СД), очной формы обучения.

УДК 54(075)  
ББК Г 5я73

© Ярославский государственный  
университет им. П. Г. Демидова,  
2009

# 1. Основные понятия химической кинетики

Для химической кинетики характерны количественный подход к химическому процессу; использование математических методов; разнообразие кинетических приемов и методик; тесный контакт с такими дисциплинами, как химическая термодинамика, строение вещества, молекулярная физика, физика массо- и теплопереноса, синтетическая и аналитическая химия.

## 1.1. Предмет химической кинетики

Предмет исследования химической кинетики – химические реакции. Химическая кинетика рассматривает превращение одних веществ в другие как процесс, протекающий во времени по определенному механизму. Можно сформулировать следующие основные задачи этой научной дисциплины.

1. Химическая кинетика изучает закономерности протекания химической реакции во времени; устанавливает эмпирическую связь между скоростью химической реакции и условиями ее проведения (концентрацией реагентов, температурой, фазовым состоянием, давлением и т. д.); выявляет факторы, влияющие на скорость процесса (нейтральные ионы, инициаторы, ингибиторы и т. д.). Конечный результат таких исследований – количественные эмпирические зависимости между скоростью химического процесса и условиями его проведения и количественное математическое описание химической реакции как процесса, протекающего во времени. При решении этой задачи кинетика опирается на современные методы анализа соединений – химические и физико-химические. Полученные результаты служат, в частности, основой для химической технологии при разработке оптимального режима процесса.

2. Химическая кинетика стремится раскрыть механизм химического процесса, т. е. выяснить, из каких простых химических реакций состоит сложный химический процесс, как эти стадии связаны друг с другом, какие промежуточные продукты принимают участие в совокупном химическом процессе. Важную роль в механизме многих сложных химических реакций играют ла-

бильные короткоживущие промежуточные продукты, такие, как атомы, свободные радикалы, ионы, лабильные комплексы и т. д. Кинетика, занимающаяся изучением химических реакций, по существу, есть химия лабильных промежуточных частиц. В результате исследования составляют схему механизма химического процесса, включающую предполагаемые стадии и промежуточные продукты. Эту схему сопоставляют со всеми имеющимися фактами, проверяют, дополняют, изменяют с появлением новых данных и, по мере накопления экспериментальных доказательств, из гипотетической превращают в обоснованную схему (модель) реального химического процесса. Важную информацию при исследовании дают разнообразные приемы воздействия на систему и математический анализ схемы при ее сопоставлении с экспериментальными данными.

3. Поскольку во многих сложных реакциях принимают участие разнообразные элементарные реакции образования и превращения активных частиц – радикалов, ионов, ион-радикалов и т. д., важной задачей химической кинетики становится изучение таких элементарных реакций. Эти реакции очень часто протекают с высокой скоростью, и поэтому для их исследования разработаны специальные методы и аппаратура. Полученные здесь результаты важны, во-первых, для проверки схем сложных химических процессов, во-вторых, для решения ряда технических задач, в-третьих, как основа для анализа вопроса о строении соединений и их реакционной способности.

4. Используя результаты кинетического исследования и современные знания о строении молекул, ионов и свободных радикалов, химическая кинетика изучает связь между строением соединений и их реакционной способностью. Она устанавливает эмпирические и полуэмпирические зависимости между кинетическими характеристиками веществ (константами скорости химических реакций) и их физическими, термохимическими и структурными характеристиками.

5. Теоретическая химическая кинетика занимается вычислением констант скорости химических реакций исходя из строения и свойств исходных частиц, опираясь на методы квантовой химии и статистической физики. Ее конечная цель – математиче-

ское описание (предсказание) реакционной способности веществ в зависимости от их структуры и условий проведения реакции, т. е. расчет констант скорости элементарных реакций и количественное описание кинетики сложных химических реакций.

## 1.2. Основные понятия химической кинетики

*Автокатализ* – в узком смысле слова – ускорение реакции, обусловленное образованием продукта – катализатора; в широком смысле – самоускорение химического процесса, вызванное изменением системы вследствие протекания реакций. Причинами автоускоренного протекания реакции могут быть: 1) образование продукта (конечного или промежуточного), обладающего каталитическим действием; 2) самосопряжение реакций, когда индуктором является конечный продукт; 3) расходование ингибитора в цепной или каталитической реакции; 4) накопление атомов и радикалов в цепной разветвленной реакции при нестационарном режиме ее протекания; 5) образование промежуточных продуктов, инициирующих цепи, при автоокислении органических соединений; 6) возрастание вязкости среды и замедление рекомбинации макрорадикалов при полимеризации; 7) увеличение поверхности раздела фаз, на которой и происходит реакция в твердофазных реакциях; 8) саморазогрев системы, когда тепловыделение не скомпенсировано теплоотводом; 9) размножение живых организмов.

*Время реакции характеристическое,  $\tau$*  – отрезок времени, за который концентрация данного реагента уменьшается в  $e$  раз вследствие протекания химической реакции; зависит от характера химического превращения и условий его протекания.

*Время (период) полупревращения  $\tau_{1/2}$*  – время, за которое данное вещество прореагирует на 50 %;  $\tau_{1/2}$  зависит от химической реакции и условий ее протекания; для реакций распада называется *периодом полураспада*.

*Время релаксации  $\tau^*$*  – время обратимой химической реакции, не достигшей состояния равновесия, когда система приближается к состоянию равновесия в  $e$  раз, т. е. время, за которое в  $e$  раз уменьшится разница концентраций  $C - C_\infty$  или  $C_\infty - C$  ( $C_\infty$  – равновесная концентрация реагента).