

УДК 669.02/.09:544.4

*к.т.н. Семирягин С.В.,  
Божанова Е.С.,  
к.х.н. Пожидаева Э.Ю.  
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

## **О МОЛЕКУЛЯРНОСТИ И ПОРЯДКЕ РЕАКЦИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**

*У роботі детально розглянуті основні поняття хімічної кінетики: молекулярність реакції, порядок реакції, швидкість реакції, механізм реакції. Приведено визначення хімічної кінетики через поняття інтермедіант. На прикладі металургійних процесів розглянуті особливості складних гетерогенних реакцій. Приведені основні стадії дифузійно-кінетичного механізму відновлення оксидів заліза газоподібними відновниками. Детально розглянуті найбільш ефективні методи визначення порядків реакцій.*

**Ключові слова:** *хімічна кінетика, молекулярність реакції, порядок реакції, інтермедіанти, швидкість реакції, гетерогенні реакції в металургійних процесах, лімітуюча стадія реакції.*

*В работе подробно рассмотрены основные понятия химической кинетики: молекулярность реакции, порядок реакции, скорость реакции, механизм реакции. Приведено определение химической кинетики через понятие интермедииант. На примере металлургических процессов рассмотрены особенности сложных гетерогенных реакций. Приведены основные стадии диффузионно-кинетического механизма восстановления оксидов железа газообразными восстановителями. Подробно рассмотрены наиболее эффективные методы определения порядков реакций.*

**Ключевые слова:** *химическая кинетика, молекулярность реакции, порядок реакции, интермедиианты, скорость реакции, гетерогенные реакции в металлургических процессах, лимитирующая стадия реакции.*

**Постановка проблемы в общем виде.** В связи с особой ролью, которую играет в химической кинетике порядок реакции, являясь своеобразным «диагностическим» критерием, есть необходимость рассмотреть методы его определения и отличия от молекулярности реакции; применить современные методы (компьютерные программы) для выяснения механизма электрохимических процессов.

**Целью данной работы** является рассмотрение основополагающих понятий химической кинетики, таких как молекулярность и порядок реакции, особенностей протекания сложных реакций в металлургических процессах, методов определения порядка реакции для практического применения при извлечении малых количеств металлов из многокомпонентных смесей.

**Анализ последних достижений и публикаций.** Превращения исходных веществ в конечные являются общим предметом рассмотрения в химической кинетике и в химической термодинамике, но подходы к исследованию в этих двух важнейших разделах современной физической химии существенно различаются.

Термодинамика позволяет судить о том, возможно ли превращение конкретных исходных веществ в конкретные продукты и каков будет состав смеси в состоянии равновесия. Кинетика же решает вопрос о том, с какой скоростью реакционная система будет стремиться к этому состоянию. В отличие от классической термодинамики, где переменная времени не фигурирует, в химической кинетике она входит в явном или неявном виде во все основные уравнения. Однако в последние десятилетия благодаря фундаментальным работам брюссельской школы в области термодинамики необратимых процессов (Т.Де Донде, И.Пригожин) эти различия между термодинамикой и кинетикой начинают терять свои четкие очертания, что соответствует современному пониманию физико-химической реальности окружающего мира [1].

Второе отличие кинетики и термодинамики – в их подходе к тому пути, по которому происходит превращение исходных веществ в продукты реакции. В химической термодинамике для определения состава равновесной смеси необходимо задать только начальное и конечное состояние системы, при этом результат расчета не зависит от конкретного способа перехода исходных веществ в продукты. Для химической кинетики, наоборот, принципиально важно, как образуются конечные продукты: непосредственно из исходных веществ или из промежуточных (интермедиантов), в которые сначала превращаются исходные вещества, ведь относительная реакционная способность интермедиантов определяет характер всего процесса в целом и его развитие во времени. Здесь уместно привести образное и точное определение химической кинетики, которое принадлежит Нобелевскому лауреату Н.Н.Семенову: химическая кинетика есть не что иное, как физика и химия интермедиантов.

Важный параметр в кинетике – это время протекания процесса. Величина скорости реакции, ее зависимость от времени, в значительной степени определяются отклонением системы от равновесия. В системах, близких к состоянию равновесия, скорость процесса со временем моно-

тонно уменьшается до нуля при равновесии. Если отклонения от равновесия значительны, то в системе возможно возникновение немонотонных, а в некоторых случаях и колебательных процессов. В них скорость может менять знак; иногда при незначительном воздействии на систему наблюдается резкое изменение скорости, возникают сохраняющиеся в течение продолжительного времени, неравновесные структуры, влияющие на скорость. В некоторых системах, при больших отклонениях от равновесия, возможны взрывные процессы (примером могут служить цепные реакции), т.е. процессы, скорость которых неограниченно возрастает со временем

Совокупность всех реакций, которые в данных условиях могут реально протекать в реакционной системе и в сумме реализуют стехиометрическое превращение исходных веществ в конечные продукты, принято называть механизмом химической реакции.

Для элементарных реакций, которые идут в одну стадию, главной характеристикой является их молекулярность, т.е. минимальное число частиц, необходимое для реализации данной реакции. В сложных многостадийных реакциях учитывается не только прямое направление элементарной реакции, но и обратное, если только оно термодинамически возможно.

Для простых химических реакций наиболее корректным является следующее определение скорости: это число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства. При этом число элементарных актов выражают не в абсолютных единицах, а в молях, ммольях, мкмольях и т.п. Реакционным пространством может быть не только объем, но и поверхность как, например, в гетерогенном катализе, и поэтому скорость реакции выражают в молях/л·с, или  $M \cdot c^{-1}$ , либо в молях/м<sup>2</sup>·с. В химической кинетике постулативно вводится следующее утверждение: скорость простой реакции пропорциональна произведению концентраций каждого из веществ (частиц), реализующих эту реакцию, в степенях, равных ее молекулярности по данному веществу (частице).

Для простой реакции  $aA + bB = dD$ , имеем:

$$W = kC_A^a C_B^b, \quad (1)$$

где  $W$  – скорость реакции;  $k$  – константа скорости;

$C_A, C_B$  – концентрации реагирующих веществ А и В соответственно.

Уравнение (1) является математическим выражением фундаментального кинетического закона действующих масс, или основного постулата химической кинетики. Необходимо обратить внимание на то, что в выражение (1) для скорости простых реакций входят concentra-

ции только исходных веществ, но не продуктов; при этом величины  $a$  и  $b$ , по своему физическому смыслу отвечающие молекулярности реакции по реагентам  $A$  и  $B$ , могут быть лишь целыми положительными числами, сумма которых не превышает трех [1]. Реакций с молекулярностью большей трех не обнаружено, что связано с крайне малой вероятностью одновременного столкновения четырех и более частиц [2].

В химической кинетике любые уравнения, которые связывают скорость реакции с концентрациями компонентов реакционной смеси, называют кинетическими уравнениями. Это относится как к простым, так и к сложным реакциям, но в случае сложных реакций кинетическое уравнение может быть любым: дробно-линейным, полиномиальным или каким-либо иным [1].

Так как большинство химических процессов многостадийно, даже случайное совпадение наблюдаемого кинетического закона с законом мономолекулярной, бимолекулярной или тримолекулярной реакций еще не может служить доказательством подлинности того или иного механизма реакции. Поэтому для характеристики кинетики экспериментально изучаемых химических реакций введено понятие о порядке реакции.

В отличие от молекулярности реакции, порядок реакции определяется по уравнению, выражающему зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ [3].

Для сложной реакции общего вида



наблюдаемую скорость, определенную по убыли концентрации реагента  $A_1$  (или  $A_2$ ) или росту концентрации продукта  $A_3$  (или  $A_4$ ), обычно представляли в виде:

$$W_{\text{эксп.}} = k_{\text{эксп.}} C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \quad (3)$$

Показатели степени  $n_1$  и  $n_2$  при текущих концентрациях названы В. Оствальдом порядками реакции по веществам  $A_1$  и  $A_2$  соответственно, а общий кинетический порядок реакции определялся как сумма порядков по этим веществам. Порядок реакции по веществам никак не связан со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции, хотя в некоторых случаях они могут и совпадать. Для сложных реакций совпадение между молекулярностью и порядком реакции является скорее исключением, чем правилом. Хотя для сложной реакции о молекулярности можно вести речь только в применении к ее отдельным элементарным стадиям.

Следует отметить, что в отличие от порядка реакции молекулярность – понятие теоретическое, отражающее реальный механизм проте-

кания элементарной реакции. Большинство реальных химических реакций являются сложными, а стехиометрические уравнения, их описывающие, просто отражают сохранение материального баланса, понятие молекулярности к ним неприменимо. Для описания таких реакций используют понятие порядка реакции.

Численные значения порядков реакции как эмпирических параметров могут быть любыми, в том числе нулевыми, дробными и отрицательными. Кроме того, в отличие от простых реакций, в кинетическое уравнение для сложных реакций могут входить концентрации продуктов реакции и посторонних веществ [4].

В многостадийных реакциях общая скорость процесса определяется или лимитируется стадией, которую также называют контролирующей стадией. В последовательных процессах контролирующей (лимитирующей) будет стадия с самой малой константой скорости. В параллельных реакциях, когда вещества реагируют по нескольким направлениям, скорость всего процесса, в основном, определяется скоростью наиболее быстрой стадии. Она и будет контролирующей. В установившейся многостадийной последовательной реакции все стадии протекают с одинаковой скоростью, определяемой лимитирующим процессом.

Интенсификация большинства металлургических процессов возможна только при выяснении механизма сложных гетерогенных реакций, лежащих в их основе. В литературе, посвященной металлургии термином «гетерогенные реакции» обычно определяют многостадийные гетерофазные взаимодействия, протекающие на границе оксид металла – металл – шлак – газовая фаза.

Отличительной особенностью всех гетерогенных процессов является их сложность и многостадийность. Обычно гетерогенная реакция состоит, по меньшей мере, из трех стадий.

Первая стадия – это перенос реагирующих веществ в реакционную зону, т.е. к поверхности раздела фаз.

Второй стадией является собственно гетерогенная химическая реакция (например, восстановление оксидов металлов водородом).

Наконец, третья стадия заключается в отводе продуктов реакции из реакционной зоны. Так как скорости процессов во всех стадиях пропорциональны величине поверхности, то скорости гетерогенных реакций должны зависеть от соотношения между величинами поверхности раздела фаз и объема.

Для оценки скоростных возможностей каждого из звеньев реальный процесс разбивают на ряд стадий, включающих внешнюю и внутреннюю массопередачи и химико-адсорбционное звено.

В качестве примера можно привести диффузионно-кинетический механизм восстановления оксидов железа газообразными восстановителями, который был предложен еще в прошлом веке С.Т. Ростовцевым и затем уточнялся и совершенствовался многими исследователями [5].

Основой модели являлась схема трехстадийного процесса, в котором сопряжены: 1) химическая реакция, включающая в себя адсорбцию газа на поверхности оксида. Собственно химическое реагирование, образование зародышей новой фазы и твердофазную диффузию; 2) диффузионный газообмен между газом-восстановителем и его оксидом в порах оксида металла и в слое восстановленного вещества; 3) диффузионный газообмен между восстановительным газом и его оксидом.

Следует отметить, что предложенная модель является упрощенной схемой, грубым приближением, лишь обобщенно характеризующим процесс восстановления. Каждый этап процесса восстановления, описываемый диффузионно-кинетическим механизмом, может включать различные последовательные и параллельные стадии, т.е. в свою очередь является сложным процессом.

В работе [2] рассмотрены основные методы определения порядка реакции. Это способ избыточных концентраций, дифференциальный способ (способ логарифмирования), интегральный метод, метод подстановки, графический способ, способ определения времени полупревращения (частный случай способа Оствальда-Нойеса).

В работе [1] предложено решение в общем виде прямой кинетической задачи для произвольного n-го порядка односубстратной реакции, для которой

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n . \quad (4)$$

Отсюда после интегрирования получено

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} \right) = kt . \quad (5)$$

Это уравнение является общим в том смысле, что из него могут быть получены уравнения для реакций различных порядков. В этом можно убедиться, подставив в уравнение (5) соответствующее значение n. (Некоторые затруднения вызывает случай n=1, но они легко обходятся при раскрытии неопределенности типа 0/0.)

Для решения обратной кинетической задачи линеаризировать уравнение (5), содержащее два параметра – k и n, не удастся, и поэтому при определении их величин приходится использовать методы нелинейного регрессионного анализа и компьютерную обработку экспериментальных данных. Тем не менее, это уравнение позволяет найти порядок реакции n и константу скорости k, если исследована зависимость

времени превращения реагента  $\tau_{1/p}$  на  $1/p$  часть от его начальной концентрации. Действительно, принимая, что  $p = (C_{0,A} - C_A) / C_{0,A}$ , получим из (5) уравнение

$$\tau_{1/p} = \frac{\left(\frac{p}{p-1}\right)^{n-1} - 1}{(n-1)C_{0,A}^{n-1}k}, \quad (6)$$

которое легко линеаризируется

$$\ln \tau_{1/p} = a - (n-1) \ln C_{0,A}, \quad (7)$$

где  $a = \ln \frac{[p/(p-1)]^n - 1}{(n-1)k}$ . Представление экспериментальных дан-

ных в координатах уравнения (7) дает прямую, по наклону и начальной ординате которой находят значения обоих параметров –  $n$  и  $k$ .

Для приближенной оценки порядка реакции  $n$  иногда удобно использовать два характеристических времени процесса

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)C_{0,A}^{n-1}k} \quad \text{и} \quad \tau_{3/4} = \frac{4^{n-1} - 1}{(n-1)C_{0,A}^{n-1}k}, \quad (8)$$

отношение которых приводит к уравнению

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} - 1\right)}{\ln 2}. \quad (9)$$

Вероятно, последний способ дает лишь приближенную оценку порядка реакции всего по двум точкам экспериментальной кинетической кривой, и для более надежного его определения необходимо максимально использовать всю доступную информацию. Такой способ нахождения  $n$  состоит в представлении кинетических данных в логарифмических координатах уравнения (4)

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A, \quad (10)$$

откуда одновременно определяют константу скорости  $k$  и порядок реакции  $n$ . Когда определение текущих концентраций с достаточной точностью затруднено, повысить надежность метода можно, используя данные для начальной скорости как функции начальной концентрации.

В случае двухсубстратных реакций для определения порядка реакции по каждому из реагентов применяют классический «метод изолирования», который был предложен Оствальдом. В экспериментальном отношении он состоит в определении скорости реакции в условиях

большого избытка одного из реагентов, например В. Когда его текущая концентрация практически равна начальной, тогда

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k C_{0,B}^{n_B} + n_A \ln C_A, \quad (11)$$

откуда находят  $n_A$ . затем аналогичный эксперимент проводят с избытком А и определяют  $n_B$ .

Наконец, используя стандартные приемы линейного регрессионного анализа, можно сразу определить величины порядка реакции по обоим реагентам, если измерять начальную скорость реакции при произвольном варьировании начальных концентраций  $C_{0,A}$  и  $C_{0,B}$  [1].

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = \ln k + n_A \ln C_{0,A} + n_B \ln C_{0,B} \quad (12)$$

Константы скорости реакций разных порядков отличаются размерностями, следовательно, их сравнение между собой не имеет физического смысла. Для таких процессов необходимо сравнивать величины скорости [2].

Величины порядков реакции дают очень ценную, хотя и качественную, а зачастую неоднозначную информацию о том, каков характер изучаемого процесса: относится ли он к реакциям сложным, или его можно считать простой реакцией. Необходимо также отметить, что нахождение эмпирического кинетического уравнения и определение экспериментальных порядков реакции по отдельным компонентам реакционной смеси являются начальным этапом в решении центральной проблемы химической кинетики – установления наиболее вероятного механизма сложной химической реакции.

В многостадийных реакциях общая скорость процесса определяется или лимитируется стадией с самой малой константой скорости. Такая стадия называется лимитирующей. В установившейся многостадийной реакции все стадии протекают с одинаковой скоростью, определяемой лимитирующим процессом. Выявление лимитирующей стадии в сложной многостадийной реакции – одна из важных задач химической кинетики.

**Выводы.** На основании рассмотренного выше литературного обзора планируется апробирование программы IVA [6], позволяющей осуществить исследования влияния определенных параметров на кинетику электродного процесса, осложненного различными предшествующими и последующими химическими реакциями. Это позволит разобраться в механизме электродных процессов, установить последовательность протекания различных стадий, определить лимитирующие звенья, а также использовать полученные результаты для интенсификации извле-



чения следовых количеств редких металлов из многокомпонентных смесей методом амальгамного электролиза.

### **Библиографический список**

1. Романовский Б.В. Основы химической кинетики: учебник для вузов/Б.В.Романовский. – Москва: Экзамен, 2006. – 415с.

2. Теоретические основы общей химии:[учебник для студентов технических университетов и вузов]/А.И.Горбунов, А.А.Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал.//Под ред. А.И. Горбунова. – М.:Изд-во МГТУ им.Баумана, 2001. – 720с

3. Стромберг А.Г. Физическая химия: учеб.пособие для вузов/А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко.–Москва: Высш.школа,1973. – 480с.

4. Бокштейн Б.С. Краткий курс физической химии: учеб. пособие/ Б.С.Бокштейн, М.И. Менделеев. –М.: «ЧеРо», 1999. – 232 с.

5. Карабасов Ю.С., Физико-химия восстановления железа из оксидов/ Карабасов Ю.С., Чижикова В.М. – М.: Металлургия, 1986. – 200 с.

6. Семирягин С.В Изучение электрохимического поведения ионов металлов на примере  $Pb^{2+}$  и  $Y^{3+}$  методом инверсионной вольтамперометрии / С.В. Семирягин., И.В. Смирнова, Е.С. Божанова / Сборник научных трудов ДонГТУ. -2010. - № 31. - С.127-130.

*Рекомендована к печати д.т.н., проф. Новохатским А.М.*