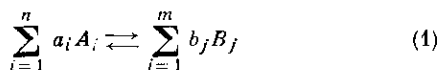


газовых смесях и идеальных (разбавленных) растворах скорость w простой, одностадийной реакции подчиняется закону действующих масс. Если хим. реакция обратима:



(A_i и B_j — символы реагирующих веществ, a_i и b_j — стехиометрич. коэффициенты, n и m — числа реагирующих веществ), то, согласно закону действующих масс, скорость прямой (и обратной) реакций пропорц. произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных соответствующим стехиометрич. коэффициентам. Обозначая через $[A]$ и $[B]$ концентрацию веществ A и B для скоростей прямой w_+ и обратной w_- реакций, получим

$$w_+ = k_+ \prod_{i=1}^n [A_i]^{a_i}, \quad w_- = k_- \prod_{j=1}^m [B_j]^{b_j}. \quad (2)$$

Коэф. k_+ и k_- наз. константами скоростей хим. реакций.

При равенстве скоростей прямой и обратной реакций наступает хим. равновесие, при котором

$$\prod_{j=1}^m [B_j]^{b_j} / \prod_{i=1}^n [A_i]^{a_i} = k_+/k_- = K, \quad (3)$$

где K — константа хим. равновесия.

Физ. интерпретация закона действующих масс достаточно проста. Элементарный хим. акт происходит лишь в том случае, когда a_1 частиц типа A_1 , a_2 частиц типа A_2 и т. д. сблизятся на расстояние порядка размеров молекул. Вероятность же такой встречи пропорц. концентрациям реагирующих веществ, взятых в степенях, равных соответствующим стехиометрич. коэффициентам.

При обычных условиях вероятность одновременно встречи более чем трёх частиц крайне мала, поэтому наблюдаются лишь элементарные акты, включающие в себя распад отд. молекулы или реакции между двумя или тремя частицами. Они наз. соответственно мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными реакциями. Сумма стехиометрич. коэффициентов исходных веществ или число молекул, участвующих в элементарном акте, наз. порядком реакции, к-рый для простых реакций не превышает трёх. Порядок реакции по данному веществу равен его стехиометрич. коэффициенту.

Зависимость концентраций реагентов и продуктов простой реакции от времени получается интегрированием кинетич. ур-ния. Скорость реакции по определению равна

$$w = -\frac{1}{a_1} \frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{1}{a_2} \frac{d[A_2]}{dt} = \dots = \frac{1}{b_1} \frac{d[B_1]}{dt} = \frac{1}{b_2} \frac{d[B_2]}{dt} = \dots \quad (4)$$

Учитывая нач. условия $t=0$, $[A_i]=[A_i]_0$, $[B_j]=[B_j]_0$, можно выразить концентрации всех веществ через концентрацию одного из них, напр. A_1 , и из закона действующих масс (2) и соотношений (4) получить кинетич. ур-ние для $[A_1]$:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = F([A_1], [A_i]_0, [B_j]_0), \quad (5)$$

причём ф-ция F кроме заданных нач. концентраций зависит только от одной переменной — концентрации вещества A_1 . Интегрируя (5) по времени, можно получить $[A_1(t)]$, а следовательно, $[A_i(t)]$ и $[B_j(t)]$. График зависимости концентрации вещества, участвующего в реакции, от времени называется кинетической кривой.

Для сложных, многостадийных реакций закон действующих масс выполняется лишь для отд. стадий, но не для стехиометрич. ур-ния реакции. Исследование кинетики таких реакций проводится на основе системы кинетич. ур-ний:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = F_i(X_1, X_2, \dots, X_n), \quad (6)$$

к-рые представляют собой законы сохранения для всех участвующих в реакции веществ. Ф-ции F_i представляют собой сумму выражений типа (2), каждое излагаемых к-рых является вкладом к-л. элементарного акта в образование или расход компонента X_i . Число нелинейных ур-ний в системе (6) в общем случае велико, и интегрирование её возможно чаще всего лишь при использовании быстродействующих ЭВМ. Возникающие при этом трудности связаны с разбросом в неск. порядков значений констант скоростей элементарных стадий реакции. Иногда скорость сложной хим. реакции записывают в виде «эффективного» закона действующих масс для стехиометрич. ур-ния, т. е. через концентрации исходных веществ.

В связи с огромным многообразием сложных хим. реакций полная их классификация вряд ли возможна. Реакции типа $A \rightarrow B \rightarrow C$ и $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ наз. соответственно последовательными и параллельными. Реакции, протекающие в присутствии катализатора, т. е. вещества, к-рое вызывает или ускоряет реакцию, но не расходуется в её ходе, наз. каталитическими (автокаталитическими, если катализ осуществляется промежуточными или конечными продуктами). Реакция, идущая под влиянием другой реакции, наз. индуцированной или сопряжённой.

Важное место среди сложных реакций занимают цепные реакции, в к-рых один первичный акт активации приводит к превращению большого числа молекул исходных веществ. Цепная реакция начинается с акта зарождения цепи, в к-ром из молекулы исходных веществ образуются активные частицы — атомы и радикалы, высокая реакционная способность к-рых связана с наличием у них одного или неск. неспаренных электронов. В результате взаимодействия таких активных частиц с молекулами вновь появляются новые атомы и радикалы. Если в этой стадии цепной реакции, наз. продолжением цепи, число неспаренных электронов не меняется, то реакция наз. неразветвлённой, в противном случае говорят о разветвлённой цепной реакции. Так, неразветвлённая цепная реакция хлорирования водорода, стехиометрич. ур-ние к-рой $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, содержит три элементарные стадии: 1) $Cl_2 \rightarrow 2Cl$, 2) $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$, 3) $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$. Наиб. изученная разветвлённая цепная реакция — реакция образования воды, к-рая протекает по стехиометрич. ур-нию $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, её осн. элементарные стадии: 1) $H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$, 2) $H_2 + O \rightarrow H + OH$, 3) $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$, 4) $O_2 + H \rightarrow OH + O$. В приведённых примерах активными частицами являются атомы Cl , O и радикал гидроксила OH . Реакции типа 1) наз. реакциями зарождения цепи — из насыщенных молекул возникают активные частицы. Реакции 2) и 3) — продолжение цепи: из одних активных частиц получают активные частицы др. типа. Реакция 4) — разветвление цепи — число неспаренных электронов меняется от 1 до 3 (у атома H и гидроксила OH — по одному неспаренному электрону, у атома O — два).

В процессе развития цепной реакции может происходить гибель атомов и радикалов на стенках реакционного сосуда или в объёме реагирующей среды. Конкуренция гибели и размножения их в разветвлённых цепных реакциях приводит к своеобразным предельным явлениям (см. *Взрыв*).

Константы скоростей химической реакции. В задачу K х. входит теоретич. определение констант скоростей элементарных стадий. Они зависят от темп-ры T и типа реагирующих молекул. Температурная зависимость скорости реакции определяется законом Аррениуса:

$$k = ze^{-E/RT}, \quad (7) \quad 357$$