

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Кафедра физической химии

К. И. Замараев

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Курс лекций

Часть 1

Второе издание, дополненное

Новосибирск
2004

ББК Г542Я73-2

УДК 544.4(075)

З 260

Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч. / Под ред. А. Г. Окунева, К. П. Брылякова; Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2004. Ч 1. 108 с.

Предназначен для слушателей курса «Химическая кинетика» факультета естественных наук. Может быть использован при самостоятельном изучении этого предмета.

Рекомендовано редакционно-издательским советом НГУ для специальностей 510500, 510600.

© Новосибирский государственный университет, 2004

Замараев Кирилл Ильич

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Курс лекций

Часть 1

Второе издание, дополненное

Ответственные редакторы
А. Г. Окунев, К. П. Брыляков

Редактор С. Д. Андреева

Компьютерная верстка
Н. А. Чистякова

Оглавление

Предисловие	3
Предисловие ко второму изданию	5
Глава 1	
Введение	6
§ 1.1. Предмет химической кинетики	6
§ 1.2. Основные понятия химической кинетики.....	7
Глава 2	
Формальная кинетика простых реакций	14
§ 2.1. Закон действующих масс.....	14
2.1.1. Дифференциальная форма закона действующих масс.....	15
2.1.2. Закон действующих масс для реакций на поверхности твердого тела	20
2.1.3. Интегральная форма закона действующих масс	26
2.1.4. Кинетические уравнения для заселенностей уровней и концентраций. Вывод закона Аррениуса. «Нормальные» значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.	30
§ 2.2. Кинетическое описание обратимых реакций. Кинетика и равновесие.....	36
2.2.1. Обратимые реакции и равновесие	36
2.2.2. Кинетика релаксации к равновесию в замкнутой системе.....	38
2.2.3. Стационарные состояния в открытых системах.....	40
§ 2.3. Составление кинетических уравнений для простых реакций	46

2.3.1. Кинетическое уравнение как частный случай уравнения материального баланса. Диффузионно-контролируемые реакции в жидкости.....	46
2.3.2. Кинетическое описание простых систем (примеры).....	52

Глава 3

Формальная кинетика сложных реакций. Определение кинетических констант из экспериментальных данных ..

§ 3.1. Обратимые реакции.....	59
§ 3.2. Параллельные реакции	63
§ 3.3. Последовательные реакции	66
§ 3.4. Составление кинетических уравнений для сложных реакций. Скорости изменения концентраций, кинетические константы и константы скорости	72
§ 3.5. Метод квазистационарных концентраций.....	75
§ 3.6. Лимитирующая стадия сложного процесса. Закон сложения кинетических сопротивлений.....	88
§ 3.7. Расчет сложных стационарных процессов	92
§ 3.8. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Методы определения порядка реакции и кинетических констант из экспериментальных данных.....	95
§ 3.9. Расчет процессов при постоянном давлении.....	99
3.9.1. Проточный реактор идеального вытеснения	101
3.9.2. Проточный реактор идеального смешения...	104

Предисловие

Настоящий курс лекций основан автором на опыте преподавания химической кинетики сначала в Московском физико-техническом институте (МФТИ), где он вел семинарские и лабораторные занятия, а затем в Новосибирском государственном университете (НГУ), где он читал лекции.

Курс построен в соответствии с классическим подходом школы лауреата Нобелевской премии акад. Н. Н. Семенова к химической кинетике как науке о скоростях и механизмах химических реакций. При подготовке курса автор ставил перед собой задачу продемонстрировать студентам, как один из красивейших разделов современной физической химии – химическая кинетика – строится из простейших принципов и выводов предшествующих курсов физико-химических дисциплин: курсов молекулярной и статистической физики, строения вещества и химической термодинамики.

При подготовке данного курса автор использовал монографии В. И. Веденеева, Я. С. Лебедева и С. Г. Энтелиса «Лекции по химической кинетике» (вводный курс) (М.: МФТИ, 1974); Н. М. Эмануэля и Д. Г. Кнорре «Курс химической кинетики» (М.: Высш. шк., 1984); В. Н. Кондратьева и Е. Е. Никитина «Кинетика и механизм газофазных реакций» (М.: Наука, 1974); С. Глесстона, К. Лейдлера и Г. Эйринга «Теория абсолютных скоростей химических реакций» (М.: Иностран. лит., 1948); С. Г. Энтелиса и Р. П. Тигера «Кинетика реакций в жидкой фазе» (М.: Химия, 1973). В то же время изложение материала во многих разделах данного курса лекций отличается от принятого в указанных монографиях. Это продиктовано желанием сделать курс достаточно строгим и в то же время максимально понятным для студентов-химиков.

С другой стороны, в настоящий курс включены новые научные результаты, полученные в самое последнее время. Примерами являются данные § 4.8 о кинетике туннельных реакций (См.: Khairutdinov R. F., Zamaraev K. I., Zhdanov V. P. *Electron Tunneling in Chemistry. Chemical Reactions over Large*

Distances, Amsterdam; Oxford; N. Y.; Tokyo: Elsevier, 1989) и данные § 4.9 об экспериментальном изучении переходного состояния при помощи фемтосекундной лазерной спектроскопии (См.: Mokhtari A., Cong P., Herek J. L. & Zewail A. H., Direct femtosecond mapping of trajectories in a chemical reaction // Nature. 1990. Vol. 348, 15 November. P. 225–227).

Автор глубоко благодарен д-ру физ.-мат. наук В. П. Жданову и д-ру хим. наук Е. Н. Савинову, которые взяли на себя труд ознакомиться с рукописью данного курса лекций и высказали ряд ценных замечаний. Автор благодарит также канд. хим. наук Т. П. Минюкову, Н. В. Ложкину и Н. С. Крылову за большую помощь в подготовке рукописи к печати.

К. И. Замираев

Предисловие ко второму изданию

Прошло 10 лет с момента первого издания курса лекций по химической кинетике, подготовленного К. И. Замараевым. За это время курс приобрел заслуженную популярность у студентов ФЕН НГУ, многие из которых считают его одним из основных пособий и в своей научной работе. В качестве примера можно привести случаи, когда выпускники, уезжая учиться в аспирантурах зарубежных вузов, ксерокопировали курс лекций, переводя его в компактный электронный формат.

Поэтому при подготовке переиздания курса лекций был сохранен стиль изложения, выбранный К. И. Замараевым. Незначительной доработке были подвергнуты некоторые разделы курса, а также внесены дополнения, касающиеся протекания реакции при постоянном давлении и автоколебательных реакций.

А. Г. Окунев

Глава 1

Введение

§ 1.1. Предмет химической кинетики

Химическая кинетика – **наука о скоростях и механизмах химических реакций.**

В отличие от термодинамики, химическая кинетика изучает протекание химических реакций **во времени.**

Химическая кинетика решает следующие задачи, перечисленные в порядке сложности их решения:

1. **Установление экспериментальным путем зависимости между скоростью химической реакции и условиями ее проведения**, т. е. концентрацией реагентов и продуктов, концентрацией катализатора (если он есть в системе), температурой, давлением и т. д.

На основе этого дается **количественное описание** хода химической реакции во времени в виде **математических формул**, называемых **кинетическими уравнениями**. Знание этих уравнений позволяет **оптимизировать** химический процесс, т. е.:

а) вести его в условиях, обеспечивающих **максимальный выход целевых продуктов, минимальный выход побочных продуктов и минимальный расход реагентов**. Это **снижает расход сырья, улучшает качество** продукта за счет уменьшения содержания примесей, **повышает экологическую безопасность** процесса;

б) вести процесс при оптимальных температуре T и давлении P . Оптимизация T **снижает расход энергии** на проведение процесса. Расход энергии можно также снизить, если добиться совмещения его эндотермических и экзотермических стадий. Оптимизация P **снижает капитальные затраты** на строительство реакторов.

Знание кинетических закономерностей важно также при **хранении и эксплуатации** химических продуктов, когда надо

замедлить их деструкцию. Это важно, например, при хранении пищевых продуктов, лекарств, топлив, полимеров.

2. **Установление механизма** химической реакции, т. е. выяснение элементарных стадий, из которых она состоит, и идентификация активных промежуточных частиц, ответственных за осуществление этих стадий. Знание механизмов позволяет сознательно **управлять** процессом.

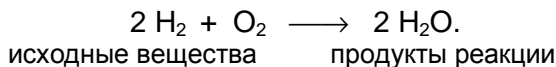
3. Установление связи между **строением** химических соединений и их **реакционной способностью**. Знание такой связи позволяет предсказывать химические свойства веществ, целенаправленно искать новые химические реакции, новые вещества с ожидаемым комплексом свойств. Большая роль в решении этой задачи отводится **теоретическим** методам расчета констант скорости элементарных реакций и теоретическим методам расчета кинетики сложных реакций как совокупности элементарных реакций разных типов.

В сжатой форме эти три основные задачи химической кинетики можно сформулировать так: **изучение химических превращений, предсказание их и управление ими.**

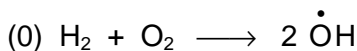
§ 1.2. Основные понятия химической кинетики

1. **Механизм химической реакции** – это совокупность стадий, из которых она складывается.

Пример. Реакция окисления водорода кислородом. Стехиометрическое уравнение:

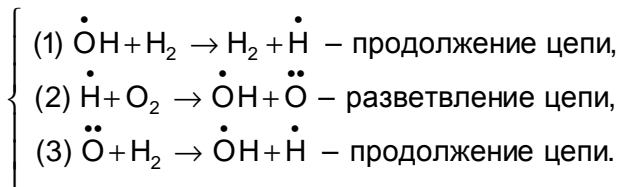


Механизм реакции:



– зарождение цепи.

Звено цепи (повторяется *много* раз):

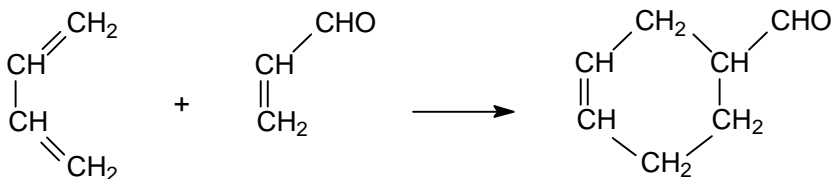


и т. д.

Это – разветвленный цепной механизм. За открытие разветвленных цепных реакций советский ученый акад. Н. Н. Семенов и английский ученый С. Хиншельвуд были удостоены Нобелевской премии. Звено цепи повторяется много раз, пока не погибнут в побочных реакциях **промежуточные частицы** – атомы $\dot{\text{H}}$, $\ddot{\text{O}}$ и свободный радикал $\dot{\text{O}}\text{H}$, или пока не израсходуется хотя бы одно из исходных веществ.

2. Простые и сложные реакции. **Простыми** называются реакции, состоящие только из одной стадии. **Сложными** называются реакции, состоящие из двух и более стадий.

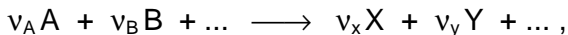
Пример **простой** реакции – реакция **Дильса–Альдера**:



Пример **сложной** реакции – окисление H_2 кислородом.

3. Скорость химической реакции – это число актов превращения в единице объема в единицу времени.

Например, для реакции



где v_i – стехиометрические коэффициенты, скорость

$$W = -\frac{1}{v_A V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{v_B V} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \dots$$

$$= \frac{1}{v_x V} \cdot \frac{dN_x}{dt} = \frac{1}{v_y V} \cdot \frac{dN_y}{dt} = \dots \quad (1.1)$$

Здесь N_i – число молекул i -го вещества, находящихся в системе; V – объем системы; t – время. Все N_i являются функциями от t . V также может быть функцией от t .

При $V = \text{const}$ V можно внести под знак дифференциала. При этом, учитывая, что $\frac{N_i}{V} = C_i$, где C_i – концентрация вещества i , получаем

$$W = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}, \quad (1.2a)$$

если i -е вещество **исходное**, и

$$W = \frac{1}{v_j} \cdot \frac{dC_j}{dt}, \quad (1.2b)$$

если j -е вещество – **продукт реакции**.

4. Кинетическое уравнение – это уравнение, описывающее зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси.

5. Порядок реакции. Если зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ представить в виде

$$W = k \prod_{i=1}^n C_i^{n_i}, \quad (1.3a)$$

то величину n_i называют **порядком реакции по веществу i** . Для сложных реакций часто приходится пользоваться другим, эквивалентным определением, которое не опирается на конкретный вид зависимости скорости реакции от концентрации:

$$n_i = \left(\frac{\partial \ln(W)}{\partial \ln(C_i)} \right)_{C_{j \neq i}}. \quad (1.3b)$$

Сумму порядков по всем веществам

$$n = \sum_{i=1}^{n_i} n_i$$

называют **порядком реакции**.

6. Константа скорости химической реакции и энергия активации. Множитель k в уравнении (1.3а) называют константой скорости.

Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрации всех реагирующих веществ, равной единице; k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от температуры.

В большом числе случаев зависимость k от T может быть приближенно описана уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT},$$

где T – абсолютная температура, A и E – параметры, в первом приближении не зависящие от T .

Параметр E называется **энергией активации**, а параметр A – **предэкспоненциальным множителем**. Иногда предэкспоненциальный множитель обозначают не через A , а через k_0 . Тогда уравнение Аррениуса принимает вид

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}. \quad (1.4a)$$

Появление энергии активации в выражении (1.4а) для константы скорости обусловлено тем, что профиль потенциальной энергии для химической реакции (рис. 1.1) содержит барьер (или барьеры). Только частицы с достаточно большой энергией способны преодолеть эти барьеры.

Для практических расчетов энергии активации часто оказывается удобной формула

$$RT^2 \frac{d \ln(k)}{dT} = E, \quad (1.4б)$$

которую используют для оценки энергии активации сложной реакции.

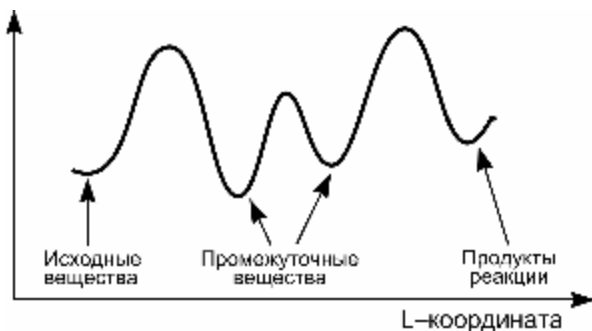


Рис. 1.1. Профиль потенциальной энергии для химической реакции

7. Элементарные акты химического превращения и элементарные реакции. Понятие элементарного акта возникло при рассмотрении химических превращений на атомно-молекулярном уровне.

Каждое единичное превращение исходной или промежуточной частицы (молекулы, иона, свободного радикала, комплекса и т. п.) называется **элементарным актом**.

Совокупность однотипных элементарных актов называют **элементарной реакцией** или **элементарной стадией**.

В ходе элементарной реакции преодолевается только один потенциальный барьер (рис. 1.2, а) или ни одного (см. рис. 1.2, б).

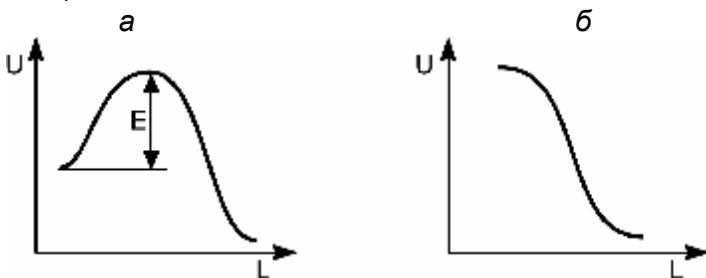
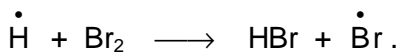
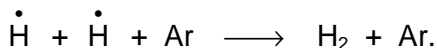


Рис. 1.2. Возможные профили потенциальной энергии для элементарной реакции

Пример реакции типа «а»:



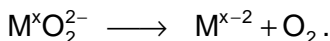
Пример реакции типа «б»:



В последней реакции атом Ar нужен для того, чтобы обеспечить отвод большого количества энергии, выделяющейся при рекомбинации.

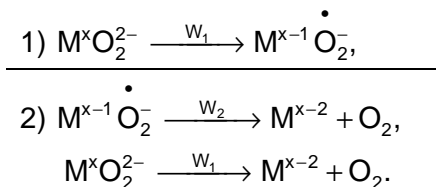
Различие между простой и элементарной реакцией состоит в том, что простая реакция иногда может состоять из нескольких элементарных. Например, реакция окисления пероксид-аниона O_2^{2-} в координационной сфере атома металла M^x со степенью окисления X может протекать по двум механизмам.

I. В одну элементарную стадию двухэлектронного переноса:



В этом случае реакция будет одновременно и **простой**, и **элементарной**.

II. В две элементарные стадии одноэлектронного переноса:



Если $W_2 \gg W_1$, то кинетика суммарной реакции при механизме II будет такой же, как при механизме I, и исследователь может не заметить двухстадийности процесса. В этом случае реакция по механизму II будет **простой**, но не **элементарной**.

В зависимости от числа молекул, участвующих в элементарной реакции, она может быть **мономолекулярной**, **бимолекулярной** или **тримолекулярной**.

Элементарные реакции более высокой молекулярности не наблюдаются ввиду малой статистической вероятности одновременного столкновения четырех частиц. Поэтому реакции с участием более чем трех частиц всегда **не элементарные**.

8. Замкнутые и открытые системы. **Замкнутой** называется система, в которой отсутствует материальный обмен с окружающей средой.

С точки зрения химии, важнейшей особенностью замкнутых систем является то обстоятельство, что изменение количества какого-либо вещества в них происходит **только** в результате химического превращения.

Открытой называется система, в которой имеет место материальный обмен с окружающей средой.

Важнейшим примером открытых систем являются живые организмы, для которых непрерывный материальный обмен с внешней средой является необходимым условием существования.

Глава 2

Формальная кинетика простых реакций

Формальная кинетика – это раздел кинетики, рассматривающий временной ход превращений вне связи с конкретной природой объектов, участвующих в превращении. Для формальной кинетики важна лишь математическая форма уравнений, описывающих кинетику превращения, но не детальная природа превращения. Например, в заключительном параграфе этой главы будет показано, что формальная кинетика одинакова для двух таких разных процессов, как распад или изомеризация молекул (это – химические процессы) и радиоактивный распад атомных ядер (это – физический процесс).

§ 2.1. Закон действующих масс

Кинетический закон действующих масс был сформулирован в 60-е гг. XIX в. Тогда его формулировали так: скорость химической реакции пропорциональна концентрации взаимодействующих частиц.

Сегодня ясно, что в такой формулировке закон действующих масс справедлив только для простых реакций, т. е. он формулируется так: **скорость простой химической реакции пропорциональна концентрации взаимодействующих частиц.**

Интуитивно закон действующих масс кажется очевидным и можно было бы принять его за аксиому. Однако в действительности закон действующих масс является следствием более общего постулата о независимости элементарных превращений.

Постулат о независимости элементарных превращений. Примем, что вероятность того, что с данной частицей нечто происходит в данный момент времени, не зависит ни от того, что происходит в те же моменты времени с другими частицами, ни от того, что происходит с данной и другими частицами в другие моменты времени. Например, вероятность того, что данное ядро распадается (например, испускает α -частицу), не

зависит от того, распадается (распалось или распадется) в этот или другие моменты времени соседнее ядро.

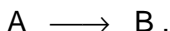
Покажем, что этот постулат приводит к закону действующих масс.

2.1.1. Дифференциальная форма закона действующих масс

Начнем вывод закона действующих масс с рассмотрения мономолекулярных реакций.

а) Мономолекулярные реакции

Рассмотрим необратимое мономолекулярное превращение частиц А в частицы В:



В химической кинетике под необратимостью мы всегда будем понимать возможность пренебречь скоростью обратной реакции, что выполняется, если система далека от термодинамического равновесия.

Будем следить за частицей А. Обозначим через $P(t)$ вероятность того, что за время t ее превращение произошло. Тогда $1 - P(t) = \bar{P}(t)$ – вероятность того, что за время t превращение не произошло.

Вследствие независимости превращений в разные моменты времени

$$\bar{P}(t + \Delta t) = \bar{P}(t) \cdot \bar{P}(\Delta t) .$$

Пусть $\bar{P}(t)$ – гладкая непрерывная функция, тогда ее можно разложить в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} d\bar{P}(t) &= \bar{P}(t + dt) - \bar{P}(t) = \bar{P}(t) \cdot \bar{P}(dt) - \bar{P}(t) = \\ &= \bar{P}(t) \cdot (\bar{P}(0) + \bar{P}'(0)dt - 1) = \bar{P}(t) \cdot \bar{P}'(0)dt . \end{aligned}$$

Отсюда

$$\frac{d\bar{P}(t)}{dt} = \bar{P}(t) \cdot \bar{P}'(0) = -k_1 \cdot \bar{P}(t) ,$$

где $k_1 = -\bar{P}'(0)$, а знак «минус» выбран, поскольку константа скорости должна быть неотрицательным числом. Интегрируя это дифференциальное уравнение, имеем

$$\bar{P}(t) = e^{-k_1 t}.$$

Пусть N_0 – начальное число частиц A, а $N(t)$ – их число в момент времени t (т. е. текущее число частиц A). Тогда, если $N(t)$ достаточно велико,

$$\bar{P}(t) = \frac{N(t)}{N_0}$$

и

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_1 \cdot N(t).$$

При $V = \text{const}$, поделив обе части уравнения на V и приняв во внимание, что $\frac{N(t)}{V} = C(t)$, получим

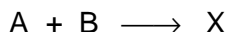
$$\boxed{\frac{dC(t)}{dt} = -k_1 \cdot C(t)}. \quad (2.1)$$

Это и есть закон действующих масс для мономолекулярных реакций в дифференциальной форме. Он имеет вид дифференциального уравнения первого порядка.

Размерность константы скорости $[k_1] = [t^{-1}] = [c^{-1}]$.

б) Бимолекулярные реакции

Рассмотрим бимолекулярную реакцию



в системе с $V = \text{const}$.

Будем следить за частицей A.

Так как превращение происходит только в паре A + B, то вероятность $P_A(\Delta t)$ превращения A за время Δt равняется произведению вероятностей следующих двух **независимых событий**:

- 1) A находится рядом (в контакте) с B (вероятность P_{A+B});

2) находящиеся рядом частицы A + B реагируют (вероятность $P(\Delta t)$).

Таким образом, вероятность превращения A:

$$P_A(\Delta t) = P_{A+B} \cdot P(\Delta t).$$

Для вычисления P_{A+B} введем понятие об эффективном объеме V^* , в котором происходит взаимодействие. Например, для частиц сферической формы V^* можно представить следующим образом (рис. 2.1).

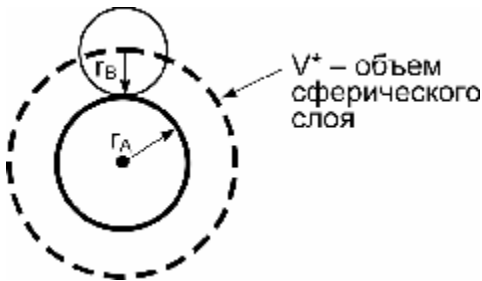


Рис. 2.1. Эффективный объем V^* для частиц сферической формы

Вероятность того, что в объеме V^* находится хотя бы одна частица B:

$$P_{A+B} = C_B \cdot V^* \quad (\text{при } C_B \cdot V^* \ll 1).$$

Здесь единицей измерения концентрации C_B является число молекул в единице объема. C_B является функцией времени, т. е. $C_B = C_B(t)$.

Это выражение для P_{A+B} легко выводится следующим образом. Будем считать нашу систему изотропной и выделим в ней единичный объем $V_0 = 1$. В этом объеме имеется C_B частиц B. Вероятность найти i -ю частицу B в объеме V^* :

$$P_{A+B}^{(i)} = \frac{V^*}{V_0} = V^*.$$

Вероятность найти произвольную частицу B в объеме V^* :

$$P_{A+B} = \sum P_{A+B}^{(i)} = C_B \cdot V^*.$$

Это равенство справедливо, если $C_B \cdot V^* \ll 1$, т. е. когда можно пренебречь попаданием в объем V^* одновременно двух и более частиц В по сравнению с вероятностью попадания только одной частицы. В этом случае можно считать, что P_{A+B} совпадает с вероятностью найти хотя бы одну частицу В в объеме V^* рядом с частицей А.

Концентрация таких пар частиц:

$$C_{A+B}(t) = C_A(t) \cdot P_{A+B}(t) = C_A(t) \cdot C_B(t) \cdot V^*.$$

Реакцию между находящимися в контакте частицами А и В можно рассматривать как мономолекулярное превращение комплекса (А + В). Закон действующих масс применительно к этому комплексу имеет вид

$$\frac{dC_{A+B}(t)}{dt} = -k_1 \cdot C_{A+B}(t).$$

Учитывая, что А и В гибнут, только если они находятся в комплексе, получаем

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{dC_{A+B}(t)}{dt} = -k_1 \cdot C_{A+B}(t).$$

Так как $C_{A+B}(t) = C_A(t) \cdot C_B(t) \cdot V^*$, то

$$\boxed{\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = -k_1 \cdot V^* \cdot C_A(t) \cdot C_B(t)},$$

$$\boxed{\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = -k_2 \cdot C_A(t) \cdot C_B(t)}, \quad (2.2)$$

где $k_2 = k_1 \cdot V^*$.

Это – закон действующих масс для бимолекулярной реакции в дифференциальной форме. Он имеет вид кинетического уравнения второго порядка. Размерность константы скорости $[k_2] = [k_1 \cdot l^3] = [c^{-1} \cdot cm^3]$.

в) Тримолекулярные реакции

Рассмотрим тримолекулярную реакцию



в системе с $V = \text{const}$.

Будем следить за частицей А.

Вероятность $P_A(\Delta t)$ превращения А за время Δt равняется произведению вероятностей двух независимых событий:

1) все три частицы А, В и С находятся рядом внутри эффективного реакционного объема V^* (вероятность P_{A+B+C});

2) тройка находящаяся рядом частиц А + В + С реагирует (вероятность $P_A(\Delta t)$).

Считая попадание частиц В и С в объем V^* рядом с А независимыми событиями, находим вероятность того, что в объеме вокруг А находится по одной частице В и С:

$$P_{A+B+C} = C_B \cdot V^* \cdot C_C \cdot V^*$$

(при $C_B \cdot V^*, C_C \cdot V^* \ll 1$).

Тогда концентрация таких троек частиц

$$C_{A+B+C}(t) = C_A \cdot C_B \cdot C_C \cdot (V^*)^2.$$

Рассматривая реакцию в комплексе (А + В + С) как мономолекулярную, можно записать закон действующих масс для комплекса:

$$\frac{dC_{A+B+C}(t)}{dt} = -k_1 \cdot C_{A+B+C}(t).$$

Учитывая, что А, В и С гибнут, только если они находятся в комплексе, получаем

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{dC_C(t)}{dt} = \frac{dC_{A+B+C}(t)}{dt} = -k_1 \cdot (V^*)^2 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C$$

↓

$$\boxed{\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{dC_C(t)}{dt} = -k_3 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C}, \quad (2.3)$$

где $k_3 = k_1 \cdot (V^*)^2$.

Это – закон действующих масс для тримолекулярной реакции в дифференциальной форме. Он имеет вид кинетического уравнения третьего порядка.

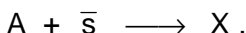
Размерность константы скорости $[k_3] = [k_1 \cdot V^{*2}] = [k_1 \cdot l^6] [c^{-1} \cdot cm^6]$.

2.1.2. Закон действующих масс для реакций на поверхности твердого тела

Такие реакции лежат в основе гетерогенного катализа.

а) Взаимодействие молекул газа с однородной поверхностью

Рассмотрим взаимодействие частиц А с некоторой однородной поверхностью \bar{S} в системе с постоянным объемом V:



Этот процесс можно рассматривать как состоящих из двух независимых событий:

- 1) попадание А в объем $V^* = S \cdot \lambda^*$ вблизи поверхности, где λ^* – эффективная толщина реакционного слоя, S – площадь поверхности (рис. 2.2);
- 2) реакция А с поверхностью внутри реакционного объема.

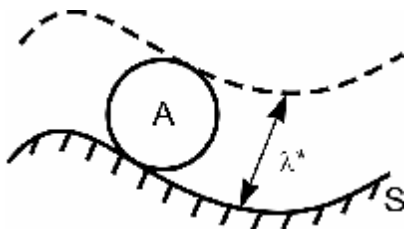


Рис. 2.2. Эффективный объем V^* для реакции на поверхности

Формально данная реакция аналогична рассмотренной выше бимолекулярной реакции, и закон действующих масс для нее можно записать в виде

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot V^* \cdot C_A \cdot C_S = -k_1 \cdot S \cdot \lambda^* \cdot C_A \cdot C_S,$$

где вместо концентрации вещества В стоит концентрация C_S .

Мы рассматриваем всю поверхность как одну частицу, поэтому $C_S = 1/V$ и

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot \lambda^* \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A,$$

или

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \quad (2.4)$$

Константа скорости

$$k_S = k_1 \cdot \lambda^*$$

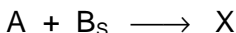
имеет размерность

$$[k_S] = [t^{-1} \cdot l] = [c^{-1} \cdot \text{см}].$$

Таким образом, скорость рассматриваемой гетерогенной реакции пропорциональна отношению S/V . Наличие множителя S/V в выражении (2.4) для C_A отражает, во-первых, тот факт, что гибель A идет только на поверхности, поэтому ее скорость пропорциональна S . Кроме того, чем больше объем системы V , тем в меньшей мере гибель A на поверхности скажется на концентрации A в объеме. Поэтому скорость обратно пропорциональна V .

б) Бимолекулярная реакция между молекулами газа и адсорбированными молекулами

Рассмотрим реакцию



между молекулами A , находящимися в газовой фазе, и молекулами B , адсорбированными на поверхности. Данную реакцию можно рассматривать как реакцию частиц A с однородной поверхностью площадью S_B :

$$S_B = \theta_B \cdot S,$$

где S – полная площадь поверхности, а θ_B – доля поверхности, занятая частицами B_S . Тогда уравнение (2.4) принимает вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B \quad (2.5)$$

Выведем теперь уравнение для $\frac{d\theta_B}{dt}$.

Для этого обозначим через $V^* = \sigma^* \cdot \lambda^*$ реакционный объем вокруг частицы B_S . Здесь σ^* – площадь поверхности, зани-

маемая одной частицей V_S , а λ^* имеет тот же смысл, что в пункте «а» данного параграфа.

$N_o = \frac{S}{\sigma^*}$ – число центров адсорбции для молекул V_S , а

$N_o \cdot \theta_B = \theta_B \cdot \frac{S}{\sigma^*} = N_{B_S}$ – число частиц V_S .

Очевидно, что

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_{B_S}}{dt}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{B_S}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{S}{\sigma^*} \cdot \frac{d\theta_B}{dt}, \\ &\Downarrow \\ \frac{d\theta_B}{dt} &= \frac{V}{S} \cdot \sigma^* \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{V}{S} \cdot \sigma^* \cdot k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B = \\ &= -k_S \cdot \sigma^* \cdot C_A \cdot \theta_B = -k_1 \cdot \lambda^* \cdot \sigma^* \cdot C_A \cdot \theta_B = -k_2 \cdot V^* \cdot C_A \cdot \theta_B. \end{aligned}$$

Итак, закон действующих масс для рассматриваемой системы имеет вид

$$\begin{cases} \frac{d\theta_B}{dt} = -k_2 \cdot C_A \cdot \theta_B, \\ \frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B. \end{cases} \quad (2.6)$$

Как и ранее, размерность $[k_2] = [c^{-1} \cdot \text{см}^3]$.

Величину $\theta_B = \frac{N_{B_S}}{N_o}$ часто называют покрытием поверхности частицами V_S . θ_B изменяется в интервале $0 \leq \theta_B \leq 1$.

в) Взаимодействие молекул газа с неоднородной поверхностью

Пусть поверхность является неоднородной и состоит из n различных участков, каждый из которых однороден.

Пример. Поверхность катализатора Pt/SiO₂ содержит участки четырех типов (рис. 2.3), т. е. $n = 4$:

- 1) атомы O поверхности SiO₂;
- 2) группы OH поверхности SiO₂ (результат гидролиза поверхности);
- 3) Pt⁰ – платина в состоянии, близком к металлической Pt;
- 4) Pt^{δ+} – платина в состоянии с дефицитом электронной плотности.

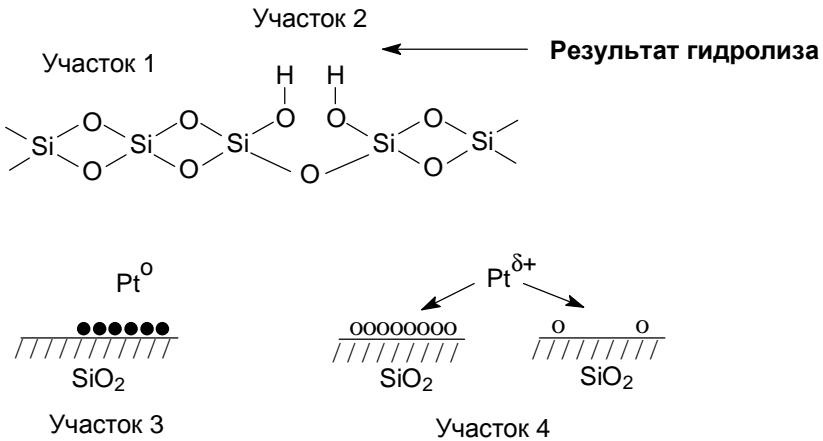


Рис. 2.3. Различные участки поверхности катализатора Pt/SiO₂

В этом случае закон действующих масс надо записать по-разному для каждого из однородных участков

$$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_i = -k_{S_i} \cdot \frac{S_i}{V} \cdot C_A \quad (2.7)$$

Здесь $\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_i$ – скорость гибели A на i -м участке.

Учитывая независимость событий гибели на различных участках, для полной скорости гибели А получим

$$\frac{dC_A}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_i = - \left(\frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^n k_{S_i} \cdot S_i \right) \cdot C_A \cdot k_{эф}$$

Вновь получим закон действующих масс с эффективной константой скорости

$$k_{эф} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^n k_{S_i} \cdot S_i$$

Размерность $[k_{эф}] = [c^{-1}]$, $[k_{S_i}] = [c^{-1} \cdot \text{см}]$.

г) Бимолекулярная реакция в адсорбированном слое

Рассмотрим бимолекулярную реакцию $A_S + B_S \rightarrow X$ между двумя частицами А и В, адсорбированными на поверхности твердого тела (рис. 2.4).

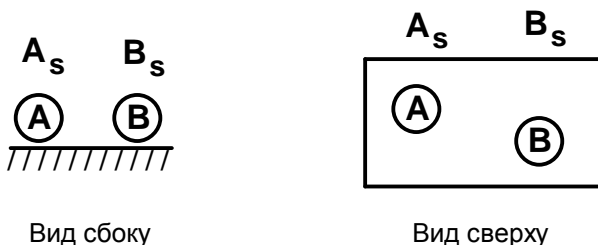


Рис. 2.4. Схематическое изображение адсорбированных молекул A_S и B_S

В этом случае надо повторить вывод закона действующих масс для бимолекулярной реакции в газах с той лишь разницей, что вместо эффективного реакционного объема V^* следует ввести эффективную реакционную площадку σ^* , а вместо объемных концентраций реагирующих веществ (т. е. числа частиц, отнесенного к единице объема) — их поверхностные концентрации (т. е. число частиц, отнесенное к единице поверхности).

Получим

$$\frac{dC_{A_s}}{dt} = \frac{dC_{B_s}}{dt} = -k_1 \cdot \sigma^* \cdot C_{A_s} \cdot C_{B_s} = -k_{2S} \cdot C_{A_s} \cdot C_{B_s}. \quad (2.8)$$

Концентрации C_{A_s} и C_{B_s} имеют размерность

$$[C_{A_s}] = [C_{B_s}] = [\text{см}^{-2}].$$

Константа скорости k_{2S} имеет размерность

$$[k_{2S}] = [k_1 \cdot \sigma^*] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^2].$$

Другая форма уравнения (2.8). Обозначим через $C_o = \frac{N_o}{S}$ поверхностную концентрацию центров адсорбции для молекул А и В. Размерность $[C_o] = [\text{см}^{-2}]$. Обозначим $\theta_A = \frac{C_{A_s}}{C_o}$

– покрытие поверхности частицами A_s , $\theta_B = \frac{C_{B_s}}{C_o}$ – покрытие поверхности частицами B_s .

Преобразуем уравнение (2.8) из уравнения для C_i в уравнение для θ_i . Для этого подставим в него

$$C_{A_s} = \theta_A \cdot C_o,$$

$$C_{B_s} = \theta_B \cdot C_o.$$

Получаем

$$C_o \cdot \frac{d\theta_A}{dt} = C_o \cdot \frac{d\theta_B}{dt} = -k_{2S} \cdot C_o^2 \cdot \theta_A \cdot \theta_B$$

↓

$$\boxed{\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = -k_{2\theta} \cdot \theta_A \cdot \theta_B}, \quad (2.9)$$

где $k_{2\theta} = k_{2S} \cdot C_o$.

Размерность $[k_{2\theta}] = [k_{2S} \cdot C_o] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}] = [\text{с}^{-1}]$.

2.1.3. Интегральная форма закона действующих масс

а) Мономолекулярные реакции

Интегрируя уравнение (2.1) в пределах по концентрации от C_0 до $C(t)$ и по времени от 0 до t , получаем

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k_1 t}, \quad (2.10)$$

где C_0 – начальная концентрация вещества А, а k имеет размерность c^{-1} , $[k_1] = [c^{-1}]$.

Физический смысл константы k_1 легко понять, вычислив среднее время жизни частицы А:

$$\tau_A = \int_0^{\infty} t \cdot \frac{d\bar{P}(t)}{dt} \cdot dt = \int_0^{\infty} t \cdot d\bar{P}(t) = -t \cdot \bar{P} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \bar{P} \cdot dt = \int_0^{\infty} \bar{P} \cdot dt = \frac{1}{k_1},$$
$$(\bar{P}(t) = e^{-k_1 t}).$$

Следовательно, $1/k_1$ – это среднее время жизни частиц А. Величину $1/k_1$ для мономолекулярных реакций также часто называют **средним временем превращения, характеристическим временем реакции или временем релаксации**.

б) Бимолекулярные реакции

Чтобы проинтегрировать уравнение (2.2), обозначим начальные концентрации веществ А и В через $C_A^0 = a$, $C_B^0 = b$ и введем **глубину превращения**

$$x = a - C_A = b - C_B.$$

Тогда уравнение (2.2) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a - x) \cdot (b - x),$$

или

$$k_2 dt = \frac{dx}{(a - x) \cdot (b - x)}.$$

Рассмотрим случай $a \neq b$.

Примем для определенности, что $a > b$, тогда

$$k_2 \cdot t = \int_0^x \frac{dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \cdot \ln \left(\frac{1 - \frac{x}{a}}{1 - \frac{x}{b}} \right). \quad (2.11)$$

Обозначив $k_2 \cdot (a-b) = k'_2$, получим

$$x = a \cdot b \cdot \frac{e^{k'_2 t} - 1}{a \cdot e^{k'_2 t} - b},$$

или

$$C_A = \frac{a-b}{a-b \cdot e^{k'_2 t}} \cdot a, \quad C_B = \frac{a-b}{a \cdot e^{k'_2 t} - b} \cdot b.$$

В этом случае величина

$$\tau = \frac{1}{k_2 \cdot (a-b)}$$

не имеет такого простого смысла, как для мономолекулярных реакций.

Однако τ приобретает простой смысл, если $a \gg b$. В этом случае концентрацию C_A в уравнении (2.2) можно считать постоянной:

$$C_A(t) \approx a,$$

и уравнение (2.2) приобретает вид кинетического уравнения первого порядка с константой скорости

$$k'_2 = k_2 \cdot a$$

и характеристическим временем превращения вещества B

$$\tau_B = \frac{1}{k_2 \cdot a}.$$

Зависимость C_B от времени имеет вид

$$C_B(t) = b \cdot e^{-k_2 a t}.$$

Аналогичным образом, при $b \gg a$ получим

$$C_B = b - \text{константа},$$

$$C_A = a \cdot e^{-k_2 b t}$$

и характеристическое время превращения

$$\tau_A = \frac{1}{k_2 \cdot b}.$$

Рассмотрим случай $a = b$.

Полученное решение не выполняется при $a = b = C_0$.
В этом случае $C_A(t) = C_B(t) = C(t)$ и уравнение (2.2) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= -k_2 \cdot C^2 \\ \Downarrow \\ k_2 \cdot t &= \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \end{aligned} \quad (2.12)$$

или

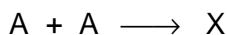
$$C = \frac{C_0}{1 + k_2 \cdot C_0 \cdot t}.$$

При $t = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}$ $C = \frac{1}{2} C_0$, т. е. время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}.$$

Рассмотрим случай реакции между одинаковыми частицами.

Для бимолекулярной реакции между одинаковыми молекулами



закон действующих масс имеет вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -2k_2 \cdot C_A^2,$$

\Downarrow

$$C = \frac{C_0}{1 + 2k_2 \cdot C_0 \cdot t},$$

\Downarrow

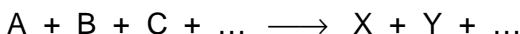
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2k_2 \cdot C_0}.$$

Размерность константы скорости во всех трех случаях

$$k_2 = [t^{-1} \cdot C^1] = \begin{cases} \left[\frac{CM^3}{c} \right], \left[\frac{CM^3}{\text{молекул} \cdot c} \right] \\ \text{или} \\ \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot c} \right], [M^{-1} \cdot c^{-1}] \end{cases}$$

в) Тримолекулярные и полимолекулярные реакции

Для полимолекулярной реакции



закон действующих масс в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_n \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \dots, \quad (2.13)$$

где константа скорости $k_n = k_1 \cdot (V^*)^{n-1}$ имеет размерность

$$[k_n] = [t^{-1} \cdot C^{n-1}] = \left[\frac{CM^{3(n-1)}}{c} \right].$$

Для тримолекулярных реакций $n = 3$ и

$$[k_3] = \left[\frac{CM^6}{c} \right], \left[\frac{CM^6}{\text{молекул}^2 \cdot c} \right], \left[\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot c} \right], [M^{-2} \cdot c^{-1}].$$

Интегральный вид уравнения (2.13) рассмотрим только для случая равных начальных концентраций $a = b = c = \dots = C_0$. Тогда

$$-\frac{dC}{dt} = k_n \cdot C^n$$

и

$$k_n \cdot t = - \int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right),$$

т. е.

$$\left(\frac{C_o}{C}\right)^{n-1} = 1 + (n-1) \cdot C_o^{n-1} \cdot k_n \cdot t. \quad (2.14)$$

Найдем время полупревращения

$$2^{n-1} - 1 = (n-1) \cdot C_o^{n-1} \cdot k_n \cdot \tau_{1/2},$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot C_o^{n-1} \cdot k_n}, \quad \tau_{1/2} \approx \frac{1}{k_n \cdot C_o^{n-1}}.$$

Для $n = 3$

$$\left(\frac{C_o}{C}\right)^2 = 1 + 2C_o^2 \cdot k_n \cdot t;$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_3 \cdot C_o^2} \approx \frac{1}{k_3 \cdot C_o^2}.$$

2.1.4. Кинетические уравнения для заселенностей уровней и концентраций. Вывод закона Аррениуса. «Нормальные» значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса

1. Заселенности уровней и концентрации. Закон Аррениуса

Применительно к химическим процессам постулат о независимости элементарных превращений предполагает, в частности, что вероятность частицы вступить в реакцию не зависит от времени. Это справедливо только в том случае, если частица все время находится в неизменном квантовом состоянии. Отсюда следует, что закон действующих масс, строго говоря, справедлив для так называемых заселенностей квантовых уровней, а не концентраций частиц. Это означает, например, что для реакции распада молекулы Cl_2 на два атома Cl нужно, строго говоря, рассматривать не просто процесс $Cl_2 \rightarrow 2Cl$, а процессы распада на атомы молекул Cl_2 , находящихся во всех возможных колебательных состояниях – $V = 0, 1, 2, \dots$ (рис. 2.5), и только для частиц с фиксированным квантовым числом V справедлив закон действующих масс.

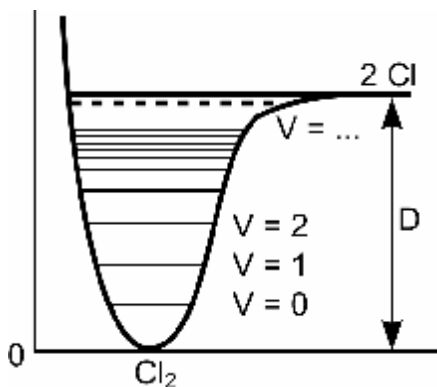


Рис. 2.5. Состояния молекулы Cl_2 с различными значениями колебательного квантового числа V , D – энергия диссоциации Cl_2

Именно такой подход рассматривается в строгой теории элементарных процессов.

Однако, к счастью, во многих практически важных случаях ситуация упрощается благодаря применению статистической термодинамики.

Случай 1. Пусть распад молекулы Cl_2 (или какая-нибудь другая реакция) происходит только с некоторого верхнего уровня $V = n$, энергия которого практически равна энергии ее диссоциации.

В равновесии концентрация $C_{V=n}$ «активных частиц» на этом верхнем уровне может быть выражена через полную концентрацию частиц C следующим образом:

$$C_{V=n} = C \cdot \frac{g_n e^{-E_n/RT}}{F},$$

где F – сумма состояний; E_n – энергия верхнего уровня; g_n – его статистический вес.

Допустим, что химическая реакция не нарушает распределения частиц по состояниям. Тогда ее скорость

$$-\frac{dC}{dt} = k_{1(V=n)} \cdot C_{V=n} = k_{1(V=n)} \cdot \frac{g_n e^{-E_n/RT}}{F} \cdot C = k_1 \cdot C,$$

где

$$k_1 = \frac{k_{1(V=n)} \cdot g_n}{F} \cdot e^{-E_n/RT},$$

$k_{1(V=n)}$ – константа скорости распада с уровня $V = n$.

Таким образом, в рассматриваемом случае: 1) закон действующих масс выполняется и для концентрации частиц, а не только для заселенностей квантовых уровней, и 2) для константы скорости выполняется закон Аррениуса

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-E/RT},$$

где

$$k_0 = \frac{k_{1(V=n)} \cdot g_n}{F}, \quad E = E_n.$$

Случай 2. К аналогичным выводам мы придем, если предположить, что распад (или реакция другого типа) возможен для частиц, находящихся на многих верхних уровнях, расположенных начиная с уровня $V = n$.

В этом случае в равновесии для концентрации частиц с $V \geq n$ имеем

$$C_{V \geq n} = \frac{\sum_{V \geq n} e^{-E_V/RT} \cdot g_V}{F} \cdot C.$$

Здесь индекс V может обозначать любые (не обязательно колебательные) квантовые состояния системы.

Предположим для простоты, что плотность уровней велика и возможны состояния с любой энергией, а все значения g_V примерно одинаковы. Тогда

$$C_{V \geq n} \approx C \cdot \frac{\int_{E_n}^{\infty} e^{-E/RT} \cdot dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/RT} \cdot dE} = C \cdot e^{-E_n/RT}.$$

Пусть константы скорости $k_{1(V)} = k_0$, т. е. одинаковы для всех $V \geq n$. В этом случае

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_0 \cdot e^{-E_n/RT}}{k_1} \cdot C.$$

Мы видим, что для двух предельных случаев, когда реагируют только частицы, находящиеся на одном верхнем уровне с $V = n$, или когда реагируют частицы, находящиеся на всех верхних уровнях с $V = n$, закон действующих масс для полных концентраций выполняется, если химическая реакция не нарушает равновесного распределения частиц по энергиям.

Кроме того, в обоих случаях выполняется закон Аррениуса для константы скорости.

Итак, мы показали, что закон действующих масс, выраженный через концентрации, справедлив при равновесном распределении частиц по энергиям.

Условием корректности такой «равновесной» кинетики является быстрый обмен между разными состояниями частиц, восполняющий потерю (или поступление) частиц с высокой энергией ($E \geq E_n$) за счет реакции.

Равновесная кинетика хорошо описывает реальную ситуацию в большинстве практически важных случаев реакций в **конденсированных средах и в газах при высоких давлениях**.

Однако в случае быстрых реакций, протекающих в разреженных газах, или для реакций, протекающих при интенсивном (например, лазерном) облучении системы, возможно нарушение равновесного распределения по энергиям. В этом случае надо пользоваться «неравновесной» кинетикой и применять закон действующих масс только к заселенностям уровней.

Пример, когда приходится учитывать нарушение равновесного распределения вследствие потери высокоэнергетических частиц в ходе химической реакции, будет рассмотрен в гл. 4.

2. «Нормальные» значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса

а) Мономолекулярная реакция

Для мономолекулярной реакции $A \rightarrow X$ значения констант скорости k_{1V} для уровней с $E \geq E_n$ разумно принять равными по порядку величины частоте колебаний атомов в молекулах,

т. е. $k_{1(V \geq n)} \approx v \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Тогда характеристическое время реакции для частиц, находящихся на этих уровнях,

$$\tau_{1(V \geq n)} = \frac{1}{v} \approx 10^{-13} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таким образом, в уравнении Аррениуса

$$k_1 = k_{10} \cdot e^{-E_n/RT}$$

предэкспоненциальный множитель равняется

$$k_{10} \approx v \approx 10^{13} \text{ с}.$$

Это так называемое «нормальное» значение предэкспоненциального множителя для мономолекулярной реакции.

б) Бимолекулярные реакции

Для бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow X$ константа скорости

$$k_{20} = k_{10} \cdot V^*,$$

где V^* – реакционный объем.

Приняв характерный размер реакционного объема r^* по порядку величины равным $r^* \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получим

$$V^* \approx (r^*)^3 \approx 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Отсюда

$$k_{20} = k_{10} \cdot V^* \approx 10^{13} \cdot 10^{-23} = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Это так называемое нормальное значение предэкспоненциального множителя для бимолекулярной реакции.

в) Тримолекулярные реакции

Нормальное значение предэкспоненциального множителя для тримолекулярной реакции $A + B + C \rightarrow X$

$$K_{30} = k_{10} \cdot (V^*)^2 = 10^{13} \cdot (10^{-23})^2 \approx 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}.$$

3. Нормальные значения предэкспоненциальных множителей при измерении концентраций в моль / л. До сих пор мы использовали значения концентраций, выраженные в числе молекул в 1 см^3 . Если измерять C в других величинах, то «нормальное» значение предэкспоненциального множите-

ля не изменится для мономолекулярной реакции, но изменится для бимолекулярной и тримолекулярной реакции.

Например, можно измерять концентрацию в моль / л. Учтем, что

$$C \text{ (моль/л)} = \frac{C \text{ (см}^{-3}\text{)}}{6 \cdot 10^{20}}.$$

Рассмотрим бимолекулярную реакцию. Для нее

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 \cdot C_A \cdot C_B.$$

При переходе от измерения концентраций в числе молекул в 1 см^3 к ее измерению в моль / л левая часть уравнения уменьшится в $6 \cdot 10^{20}$ раз, а правая – в $(6 \cdot 10^{20})^2$ раз. Следовательно, для сохранения равенства между левой и правой частями уравнения надо умножить k_2 на $6 \cdot 10^{20}$, т. е.

$$K_{20}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 6 \cdot 10^{20} (k_{20}/\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}) \approx 6 \cdot 10^{10} \approx 10^{11}.$$

Аналогичным образом получаем для тримолекулярной реакции

$$\begin{aligned} K_{30}/\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} &= (6 \cdot 10^{20})^2 \cdot (k_{30}/\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}) = \\ &= 36 \cdot 10^{+40} \cdot 10^{-33} = 3 \cdot 10^8. \end{aligned}$$

Таким образом:

1) закон действующих масс позволяет **количественно** описать кинетику химических реакций в простых системах с помощью **одной** константы скорости, не зависящей от концентрации реагирующих частиц;

2) интегрирование дифференциальных уравнений, соответствующих закону действующих масс, дает закон изменения концентрации во времени;

3) величина, обратная константе скорости, всегда в той или иной степени характеризует время превращения. Для оценки этого времени часто можно пользоваться соотношением

$$\tau \sim \frac{1}{k \cdot C^{n-1}},$$

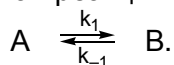
где n – порядок реакции;

4) данные, полученные в этой главе, позволяют детализировать понятие простой реакции. **Простая реакция** – это такая реакция, скорость которой описывается законом действующих масс, а порядок реакции по каждому из веществ совпадает с соответствующим стехиометрическим коэффициентом.

§ 2.2. Кинетическое описание обратимых реакций. Кинетика и равновесие

2.2.1. Обратимые реакции и равновесие

Рассмотрим теперь мономолекулярную реакцию с учетом обратимости. Иначе говоря, наряду с прямым превращением $A \rightarrow B$, идет и обратная реакция $B \rightarrow A$:



Из принципа независимости элементарных событий прямую и обратную реакции можно рассматривать как два независимые параллельно протекающие превращения. Поэтому

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B, \\ \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}. \end{cases}$$

Что означает достижение равновесия? Очевидно, что в равновесии $\frac{dC_A}{dt} = 0$, т. е.

$$k_1 \cdot \tilde{C}_A = k_{-1} \cdot \tilde{C}_B,$$

где \tilde{C}_A и \tilde{C}_B – равновесные концентрации.

Значит, в равновесии

$$\frac{\tilde{C}_B}{\tilde{C}_A} = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Но из курса термодинамики известно, что

$$\frac{\tilde{C}_B}{\tilde{C}_A} = K_p,$$

где K_p – константа равновесия.

Из двух последних равенств следует, что

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_p. \quad (2.15)$$

Таким образом, константа равновесия K_p представляет собой отношение констант скорости прямой и обратной реакции.

Рассмотрим теперь обратимую простую реакцию в общем виде



Пусть как для прямой, так и для обратной реакции выполняется закон действующих масс, т. е.

$$W_+ = k_+ \cdot \prod_{i=1}^m C_{A_i}^{\nu_i}, \quad W_- = k_- \cdot \prod_{j=1}^n C_{B_j}^{\nu_j}.$$

В состоянии равновесия

$$-\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_{A_i}}{dt} = k_+ \cdot \prod_i \tilde{C}_{A_i}^{\nu_i} - k_- \cdot \prod_j \tilde{C}_{B_j}^{\nu_j} = 0,$$

откуда

$$K_p = \frac{\prod_j \tilde{C}_{B_j}^{\nu_j}}{\prod_i \tilde{C}_{A_i}^{\nu_i}} = \frac{k_+}{k_-},$$

т. е. вновь получаем, что

$$\frac{k_+}{k_-} = K_p.$$

2.2.2. Кинетика релаксации к равновесию в замкнутой системе

Проинтегрируем кинетическое уравнение для простейшей обратимой реакции



при начальных условиях $C_A(0) = a$, $C_B(0) = 0$. Учтем, что $C_A = a - C_B$.

Уравнение для изменения концентрации B имеет вид

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B = k_1 \cdot a - (k_1 + k_{-1})C_B,$$

⇓

$$\frac{dC_B}{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} - C_B} = (k_1 + k_{-1}) \cdot dt,$$

⇓

$$dC_B = -dx$$

$$\int_{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}}}^{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} - C_B} \frac{dx}{x} = -(k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt,$$

⇓

$$\ln \frac{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} - C_B}{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}}} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t,$$

$$\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} - C_B = \frac{k_1 \cdot a}{(k_1 + k_{-1})} \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t},$$

⇓

$$C_B = \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} \left[1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right].$$

Найдем теперь C_A , учитывая, что $C_A + C_B = a$:

$$C_A = \frac{k_{-1} \cdot a}{k_1 + k_{-1}} \cdot \left[1 + \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right].$$

Введем константу равновесия

$$K_P = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\tilde{C}_B}{\tilde{C}_A}$$

и время релаксации

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}.$$

Тогда

$$C_B = \frac{a \cdot K_P}{1 + K_P} \cdot (1 - e^{-t/\tau}),$$

$$C_A = \frac{a}{1 + K_P} \cdot (1 + K_P \cdot e^{-t/\tau}),$$

$$\tilde{C}_A = C_A(\infty) = \frac{a}{1 + K_P}, \quad \tilde{C}_B = C_B(\infty) = \frac{a \cdot K_P}{1 + K_P},$$

$$\frac{C_B}{C_A} = K_P \cdot \frac{1 - e^{-t/\tau}}{1 + K_P \cdot e^{-t/\tau}},$$

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{\tilde{C}_B}{\tilde{C}_A} \cdot \frac{1 - e^{-t/\tau}}{1 + K_P \cdot e^{-t/\tau}}.$$

Видим, что характеристическое время установления равновесия

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

определяется суммой констант скоростей прямой и обратной реакции.

График зависимости C_A и C_B от t (для $K_P > 1$) изображен на рис. 2.6.

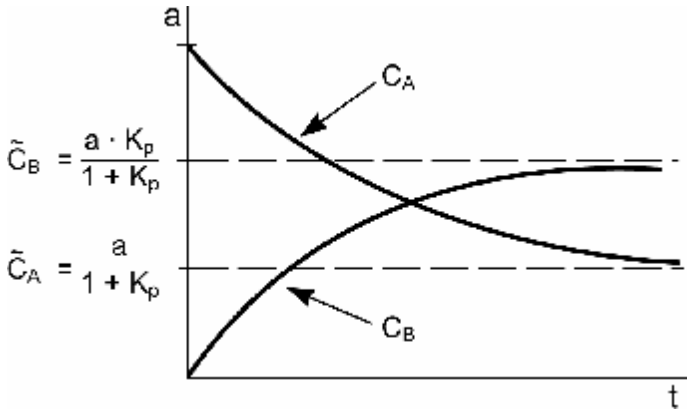


Рис. 2.6. Кинетические кривые для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$

Если $k_1 \gg k_{-1}$ (т. е. $K_p \gg 1$ и равновесие сдвинуто вправо), то

$$\begin{cases} C_A \approx a \cdot (K_p^{-1} + e^{-t/\tau}) \approx a \cdot e^{-k_1 t} , \\ C_B \approx a \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \end{cases}$$

до достаточно больших $t \gg \tau$.

Как видим, в этом случае кинетика описывается теми же уравнениями, что и для необратимой реакции $A \rightarrow B$, т. е. обратную реакцию можно не учитывать.

Аналогичным способом можно рассмотреть обратимые реакции и более высокого порядка.

2.2.3. Стационарные состояния в открытых системах

Если открытая система поддерживается в термодинамически неравновесных условиях, в ней могут устанавливаться так называемые стационарные состояния, когда концентрации не изменяются во времени, поскольку скорость подвода частиц в систему или их отвода из системы равна скорости их расхода или образования в реакции.

Пусть скорость подвода частиц равна W_0 . Для определенности примем $W_0 > 0$, хотя в общем случае $W_0 = W_+ - W_-$ (где W_+ и W_- – скорости подачи и отбора частиц, соответственно) может быть как больше, так и меньше нуля.

Пусть далее частицы расходятся в реакции. Скорость реакции в соответствии с законом действующих масс есть степенной многочлен $L(C)$.

Тогда кинетическое уравнение

$$\frac{dC}{dt} = W_0 - L(C), \quad (2.16)$$

причем в системах с единственным стационарным состоянием $L(C)$ – монотонно возрастающая функция концентрации.

Следовательно, $\frac{dC}{dt}$ есть монотонно убывающая функция концентрации.

Из уравнения (2.16) следует, что

$$t = \int_{C_0}^C \frac{dC}{W_0 - L(C)}.$$

Рассмотрим состояние системы при $t \rightarrow \infty$. Здесь в принципе возможны **два** состояния:

- 1) $C \rightarrow \infty$;
- 2) $W_0 - L(C) \rightarrow 0$.

Другими словами, в открытых системах рассматриваемого типа концентрация либо неограниченно возрастает, либо стремится к **постоянному стационарному** значению, которое соответствует уравнению

$$\frac{dC}{dt} = W_0 - L(C) = 0.$$

При этом уравнение $W_0 - L(C) = 0$ имеет только один корень, так как функция $L(C)$ – монотонно возрастающая, и, следовательно, $\frac{dC}{dt}$ может иметь только один нуль.

Рассмотрим сначала случай, когда $L(C) = 0$, т. е. реакция вообще отсутствует. Тогда

$$\frac{dC}{dt} = W_0$$

и

$$C = C_0 + W_0 t.$$

«Включение» реакции уменьшает скорость тем больше, чем больше концентрация. Поэтому качественно для изменения концентрации будет наблюдаться картина, изображенная на рис. 2.7.

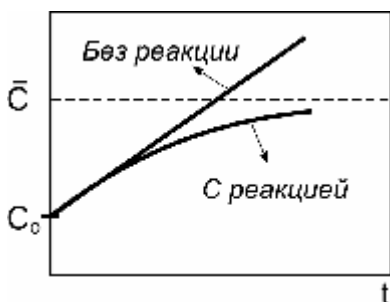


Рис. 2.7. Кинетические кривые для накопления частиц в открытой системе при $W_0 > 0$ в отсутствие и в присутствии химической реакции, приводящей к гибели частиц

Нижняя кривая соответствует установлению стационарной концентрации \bar{C} , определяемой из условия

$$\left(\frac{dC}{dt} \right)_{C=\bar{C}} = 0.$$

За какое время будет устанавливаться стационарное состояние? Чтобы ответить на этот вопрос, заметим, что постоянные времени, которые входят в уравнение (2.16), должны быть такими же, как и для однородного уравнения

$$\frac{dC}{dt} = -L(C),$$

описывающего поведение замкнутой системы.

Рассмотрим это на двух конкретных примерах.

а) Накопление частиц с данным (постоянным) временем жизни t при постоянной скорости генерации W_0

Пример – генерация возбужденных частиц светом и их спонтанная деактивация.

Имеем процесса типа $A \rightarrow X$. Кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = W_0 - k_1 \cdot C, \quad \int_{C_0}^C \frac{dC}{\frac{W_0}{k_1} - C} = k_1 \cdot \int_0^t dt .$$

Его решение при $C_0 = 0$

$$\ln \left(\frac{\frac{W_0}{k_1} - C}{\frac{W_0}{k_1}} \right) = -k_1 \cdot t,$$

↓

$$\ln \left(1 - \frac{k_1}{W_0} \cdot C \right) = -k_1 \cdot t \Rightarrow C = \frac{W_0}{k_1} \cdot (1 - e^{-k_1 t}).$$

Видим, что:

1) время релаксации действительно равно времени релаксации $\tau = \frac{1}{k_1}$ для закрытой системы;

2) при $t \gg \frac{1}{k_1}$ устанавливается стационарная концентрация

$$\boxed{\bar{C} = \frac{W_0}{k_1} = W_0 \cdot \tau}, \quad (2.17)$$

соответствующая условию

$$\left(\frac{dC}{dt} \right)_{C=\bar{C}} = W_0 - k_1 \cdot \bar{C} = 0.$$

б) Накопление частиц, гибнущих в бимолекулярной реакции $2A \rightarrow X$

Пример – генерация светом свободных радикалов и их гибель путем рекомбинации. В этом случае кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = W_0 - 2k_2 \cdot C^2,$$

причем $\frac{dC}{dt} = 0$ при $\bar{C} = \sqrt{\frac{W_0}{2k_2}}$.

Проинтегрируем кинетическое уравнение при $C_0 = 0$:

$$\frac{dC}{dt} = 2k_2 \cdot \left(\frac{W_0}{2k_2} - C^2 \right),$$

$$2k_2 \cdot t = \int_0^C \frac{dC}{\frac{W_0}{2k_2} - C^2},$$

⇓

$$2k_2 \cdot t = \int_0^C \frac{dC}{(\bar{C}^2 - C^2)}.$$

Интеграл в правой части этого уравнения – табличный:

$$\int \frac{dx}{a^2 - x^2} = \begin{cases} \frac{1}{2a} \cdot \ln \frac{a+x}{a-x} & \text{при } |x| < a; \\ \frac{1}{2a} \cdot \ln \frac{x+a}{x-a} & \text{при } |x| > a. \end{cases}$$

С учетом этого наше кинетическое уравнение принимает вид

$$2k_2 \cdot t = \int_0^C \frac{dC}{\bar{C}^2 - C^2},$$

↓

$$2k_2 \cdot t = \frac{1}{2\bar{C}} \cdot \left[\ln \frac{\bar{C} + C}{\bar{C} - C} - 0 \right],$$

$$4k_2 \cdot \bar{C} \cdot t = \ln \frac{\bar{C} + C}{\bar{C} - C},$$

$$\frac{\bar{C} + C}{\bar{C} - C} = e^{4k_2 \bar{C} t}, \quad \bar{C} + C = \bar{C} \cdot e^{4k_2 \bar{C} t} - C \cdot e^{4k_2 \bar{C} t},$$

$$C \cdot (1 + e^{4k_2 \bar{C} t}) = \bar{C} \cdot (e^{4k_2 \bar{C} t} - 1),$$

$$C = \bar{C} \cdot \frac{e^{4k_2 \bar{C} t} - 1}{e^{4k_2 \bar{C} t} + 1},$$

$$C = \bar{C} \cdot \frac{e^{2k_2 \bar{C} t} - e^{-2k_2 \bar{C} t}}{e^{2k_2 \bar{C} t} + e^{-2k_2 \bar{C} t}}.$$

Отметим, что

$$\tau = \frac{1}{2k_2 \cdot \bar{C}}$$

равняется (как было показано в разд. 2.1.3) характеристическому времени для бимолекулярной реакции в замкнутой системе при $C_0 = \bar{C}$.

Полезно убедиться, что в этом случае, как и в случае «а», выполняется условие (2.17): $C = W_{0\tau}$.

Действительно, из

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{W_0}{2k_2}},$$

т. е.

$$\bar{C}^2 = \frac{W_0}{2k_2} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{1}{2k_2 \cdot \bar{C}}$$

или

$$\frac{1}{2k_2} = \tau \cdot \bar{C},$$

имеем

$$\bar{C}^2 = \frac{W_0}{2k_2} = W_0 \cdot \tau \cdot \bar{C},$$

↓

$$\boxed{\bar{C} = W_0 \tau}.$$

Соотношение типа (2.17) весьма полезно для оценки стационарной концентрации в различных ситуациях.

§ 2.3. Составление кинетических уравнений для простых реакций

2.3.1. Кинетическое уравнение как частный случай уравнения материального баланса. Диффузионно-контролируемые реакции в жидкости

Кинетические уравнения представляют собой один из видов уравнения материального баланса.

До сих пор мы рассматривали только изотропные системы, т. е. считали концентрации одинаковыми во всех точках системы.

Рассмотрим общий вид кинетического уравнения материального баланса для системы, в которой имеются **градиенты концентраций**. Примером систем, где в принципе возможны градиенты концентрации, являются рассмотренные в разд. 2.1.2 гетерогенные системы, в которых молекулы газовой фазы реагируют с твердой поверхностью или с молекулами, адсорбированными на этой поверхности. При наличии градиентов концентрации C является функцией не только от времени t , но и от координат x, y, z , т. е.

$$C = C(x, y, z, t).$$

Выделим внутри системы бесконечно малый объем. Для этого объема кинетическое уравнение для вещества А можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 \cdot C_A + W_o + \sum_i v_i \cdot W_i, \quad (2.18)$$

где член

$$D \cdot \nabla^2 \cdot C_A = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

описывает диффузионный поток, W_o – не зависящую от C_A скорость подвода (или отвода) частиц А за счет обмена веществом или энергией с внешней средой, W_i – скорости химических реакций, приводящих к образованию или гибели частиц А, v_i – число частиц А, образующихся ($v_i > 0$) или гибнущих ($v_i < 0$) в i -й реакции.

В качестве примера рассмотрим два частных случая применения уравнения (2.18).

а) Закрытые системы при равномерном распределении частиц

Именно этот случай мы все время рассматривали до сих пор (за исключением разд. 2.2.3, посвященного открытым системам). В этом случае

$$W_o = 0, \quad C_A = C_A(t) = \text{const} (x, y, z) \quad \text{и} \quad \nabla^2 \cdot C_A = 0.$$

Поэтому

$$\frac{dC_A}{dt} = \sum_i v_i \cdot W_i.$$

б) Диффузионно-контролируемые реакции в жидкости. Первый закон Фика:

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -D \cdot \text{grad } C, \\ &\Downarrow \\ \mathbf{J} &= -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \mathbf{k} \right). \end{aligned}$$

Здесь \vec{J} – вектор плотности потока частиц, т. е. количество вещества, диффундирующего в 1 с через 1 см² поверхности, перпендикулярной направлению \vec{J} .

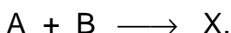
Второй закон Фика (уравнение непрерывности):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J} = D \cdot \nabla^2 \cdot C,$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right).$$

Рассмотрим бимолекулярную реакцию в изотропной жидкости



Столкновения A с B осуществляются путем диффузии.

Рассмотрим поток частиц B в направлении частиц A. В изотропной жидкости этот поток будет сферически симметричным, т. е. распределение концентраций B относительно A будет только функцией расстояния r между ними.

Очертим вокруг частицы A сферу радиуса r (рис. 2.8):

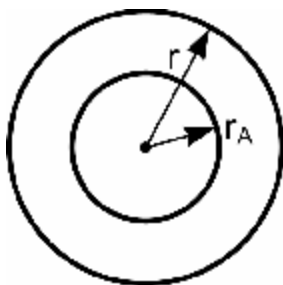


Рис. 2.8. Сферы радиуса r и r_A вокруг частицы A, r_A – собственный радиус частицы A

Если концентрация A равна C_A, то в единице объема суммарная поверхность сфер радиуса r, окружающих частицы A, равна 4πr²C_A.

В отсутствие реакции суммарный поток через эту поверхность при любом r равен нулю, так как диффузия частиц B в равной мере происходит как в направлении A, так и в противоположном направлении.

Если же при встречах A с B возможна реакция со скоростью

W , то возникает результирующий поток частиц В в сторону А, так как поток в обратном направлении будет частично подавлен из-за гибели В.

Очевидно, что суммарный поток ϕ , т. е. число частиц В, пересекающих любую сферу, окружающую А, равен скорости реакции

$$\phi = 4\pi r^2 C_A J = -W.$$

В этом выражении J – плотность потока (отрицательная, так как поток направлен к началу координат).

Согласно первому закону Фика,

$$J = -(D_A + D_B) \cdot \frac{dC_B(r)}{dr},$$

где $C_B(r)$ – локальная концентрация В вблизи А как функция расстояния до центра А, а D_A и D_B – коэффициенты диффузии А и В.

Подставляя это выражение для J в предыдущее уравнение для ϕ и обозначая $D_A + D_B = D$, получаем

$$\begin{aligned} -4\pi r^2 \cdot C_A \cdot D \frac{dC_B(r)}{dr} &= \phi \\ \Downarrow \\ \frac{dC_B(r)}{dr} &= -\frac{\phi}{4\pi r^2 \cdot D \cdot C_A}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

При $r \rightarrow \infty$ $C_B(r) \rightarrow C_B$, где C_B – обычная средняя концентрация частиц В.

Интегрируя уравнение (2.19) в пределах от $r = r$ до $r = \infty$ с учетом этого условия, получаем

$$C_B - C_B(r) = -\frac{\phi}{4\pi D \cdot C_A \cdot r}.$$

Саму реакцию можно рассматривать как бимолекулярный процесс, описываемый законом действующих масс

$$W = k_2 \cdot C_A \cdot C_B(r = r_A + r_B),$$

где r_A и r_B – радиусы частиц А и В, $C_B(r = r_A + r_B)$ – значение $C_B(r)$ при $r = r_A + r_B$.

Учтем, что

$$\begin{aligned}
 C_B(r = r_A + r_B) &= C_B - \frac{k_2 C_A C_B(r = r_A + r_B)}{4\pi D \cdot (r_A + r_B) \cdot C_A}, \\
 &\Downarrow \\
 C_B(r = r_A + r_B) \cdot \left[1 + \frac{k_2}{4\pi D \cdot (r_A + r_B)} \right] &= C_B, \\
 &\Downarrow \\
 C_B(r = r_A + r_B) &= \frac{C_B}{1 + \frac{k_2}{4\pi D \cdot (r_A + r_B)}}, \\
 &\Downarrow \\
 W = k_2 C_A C_B(r = r_A + r_B) &= \frac{k_2 C_A C_B}{1 + \frac{k_2}{4\pi D \cdot (r_A + r_B)}}. \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

Мы вновь получили **закон действующих масс**

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_A \cdot C_B,$$

но с эффективной константой скорости

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2}{1 + \frac{k_2}{4\pi D \cdot (r_A + r_B)}},$$

т. е.

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 k_D}{k_2 + k_D}, \quad (2.21)$$

где $k_D = 4\pi D \cdot (r_A + r_B)$ – так называемая **диффузионная константа скорости**.

При быстрой диффузии, когда $k_2 \ll k_D$,

$$W = k_2 \cdot C_A \cdot C_B,$$

т. е. эффективная константа скорости равна истинной константе скорости k_2 . Скорость суммарного процесса **диффузия + реакция** лимитируется собственно **реакцией**. Такой случай называется случаем **кинетического контроля** реакции.

При медленной диффузии, когда $k_2 \gg k_D$,

$$W = k_D \cdot C_A \cdot C_B,$$

т. е. $k_{эф} = k_D$. Скорость процесса лимитируется диффузией. Такой случай называется случаем **диффузионного контроля** реакции.

Выражение (2.21) можно переписать в виде

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_D}. \quad (2.22)$$

Величина $\frac{1}{k_2 C_A}$ имеет физический смысл среднего времени, необходимого для превращения частицы В, которая уже продиффундировала к частице А.

Величина $\frac{1}{k_D C_A}$ имеет физический смысл среднего времени, необходимого для диффузии частицы В к частице А.

Величина $\frac{1}{k_{эф} C_A} = \frac{1}{k_2 C_A} + \frac{1}{k_D C_A}$ имеет физический смысл среднего времени жизни частицы В.

Для частиц сферической формы D_i можно выразить через уравнение Эйнштейна

$$D_1 = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i},$$

где η – вязкость, T – температура, k_B – постоянная Больцмана. Отсюда

$$k_D = \frac{2}{3} \cdot \frac{k_B \cdot T}{\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A \cdot r_B}.$$

При $r_A = r_B$ имеем

$$k_D = \frac{8}{3} \cdot \frac{k_B \cdot T}{\eta}. \quad (2.23)$$

Уравнение (2.23) весьма полезно для оценки k_D в различных ситуациях.

Например, для водных растворов при 300 К $\eta = 10^{-2}$ пз и

$$k_D \approx \frac{8 \cdot 1,4 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{3 \cdot 10^{-2}} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \approx 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \approx \\ \approx 6 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Аналогичным образом можно рассмотреть совместное протекание диффузии и реакции для процесса гибели частиц жидкости или газа на стенках реактора или любой другой твердой поверхности, например, поверхности катализатора. И в этом случае эффективная константа скорости может быть представлена в виде уравнения (2.21):

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 \cdot k_D}{k_2 + k_D},$$

где диффузионная константа скорости k_D пропорциональна коэффициенту диффузии D :

$$k_D = \alpha \cdot D.$$

Однако значение коэффициента α в этом выражении будет зависеть от геометрической формы поверхности и может отличаться от значения $\alpha = 4\pi \cdot (r_A + r_B)$, полученного для бимолекулярной реакции в жидкости.

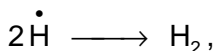
2.3.2. Кинетическое описание простых систем (примеры)

а) Рекомбинация атомов

Рассмотрим реакцию рекомбинации атомов водорода в различных встречающихся на практике случаях.

Случай 1. Рекомбинация в жидкости или в объеме твердого тела при случайном начальном распределении.

Здесь мы имеем дело с обычной реакцией второго порядка,



поэтому

$$\frac{dC_{\dot{\text{H}}}}{dt} = -2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\dot{\text{H}}}^2$$

и

$$C_{\dot{\text{H}}} = \frac{C_0}{1 + 2k_{2\text{эф}} \cdot C_0 \cdot t}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k_{2\text{эф}} \cdot C_0}.$$

Энергия, выделяющаяся при рекомбинации, тут же передается соседним молекулам, которые всегда есть и в жидкости, и в твердом теле. Поэтому обратный процесс распада молекул H_2 подавлен:

$$k_{2\text{эф}} = \frac{k_2 \cdot k_D}{k_2 + k_D}.$$

При $\eta = 1$ спз (H_2O при 300 К)

$$k_2 \approx 10^{-10} \text{ с}^{-1} \text{ см}^3, \quad k_D \approx 10^{-11} \text{ с}^{-1} \text{ см}^3.$$

Следовательно, $k_2 \gg k_D$ и $k_{\text{эф}} \approx k_D$.

Мы приняли, что для рекомбинации атомов энергия активации собственно реакции равна нулю, т. е. $k_2 = k_{20}$, где k_{20} – предэкспоненциальный множитель. В этом случае при $\eta = 10^{-2}$ $k_{2\text{эф}} = k_D$, так как $k_2 \gg k_D$.

Рассмотрим теперь активированную рекомбинацию с $E = 3$ ккал / моль.

$$\begin{aligned} k_2 &= k_{20} \cdot e^{-E/RT} = 10^{-10} \cdot e^{-3000/2 \cdot 300} \text{ с}^{-1} \text{ см}^3 = \\ &= 10^{-10} \cdot e^{-5} = 10^{-10-5/2,3} \approx 10^{-12} \text{ с}^{-1} \text{ см}^3. \end{aligned}$$

В этом случае $k_2 \ll k_D$ и $k_{2\text{эф}} = k_2$.

Как видим, диффузия может лимитировать скорость бимолекулярной реакции в жидкости только при очень малых E .

Случай 2. Рекомбинация при парном распределении.

Такое распределение может возникнуть, например, при диссоциации молекул H_2 на атомы (рис. 2.9):

а) в элементарной ячейке («клетке») жидкости или твердого тела;

б) на одном или соседних атомах поверхности твердого тела.

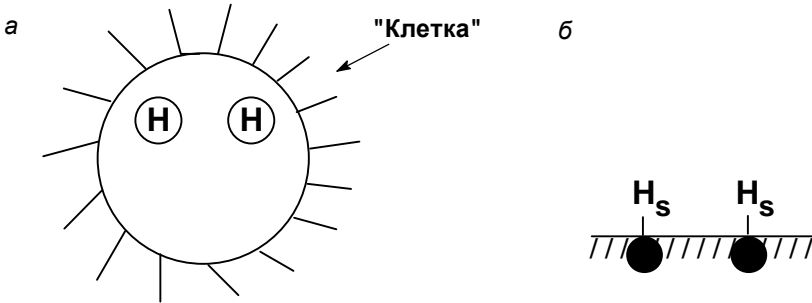


Рис. 2.9. Парное распределение атомов H в элементарной ячейке жидкости или твердого тела (а) и на поверхности твердого тела (б)

В этом случае для рекомбинации атомам не надо предварительно сталкиваться и реакция идет как мономолекулярная реакция в паре:

$$\begin{aligned}\frac{dC_H}{dt} &= 2 \frac{dC_{\text{пар}}}{dt}, \\ \frac{dC_{\text{пар}}}{dt} &= -k_1 C_{\text{пар}}, \\ C_H &= 2 C_{\text{пар}} = 2 C_{\text{пар}}^{(0)} \cdot e^{-k_1 t}.\end{aligned}$$

Это реакция первого порядка.

Случай 3. Рекомбинация при начальном расположении атомов \dot{N} группами по n атомов.

Такое распределение атомов \dot{N} возможно, например, в треках, образующихся при низкотемпературном радиолизе застеклованных растворов кислот.

Если считать, что все n атомов в группе могут равновероятно взаимодействовать друг с другом, то внутри группы

$$\frac{dC_{\text{лок}}}{dt} = -2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\text{лок}}^2,$$

где $C_{\text{лок}} = \frac{n}{V_{\text{гр}}}$ – локальная концентрация атомов \dot{N} .

Отсюда

$$C_{\text{лок}} = \frac{C_{\text{лок}}^{(0)}}{1 + 2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\text{лок}}^{(0)} \cdot t}.$$

Таким же образом изменяется концентрация в других группах.

Пусть $C_{\text{лок}}^{(0)}$ одинаковы для всех групп.

Поскольку общее число атомов \dot{N}

$$N_{\dot{N}} = \sum C_{\text{лок}} \cdot V_{\text{гр}} = C_{\text{лок}} \cdot \sum V_{\text{гр}},$$

то

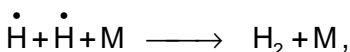
$$C_{\dot{N}} = C_{\text{лок}} \cdot \frac{\sum V_{\text{гр}}}{V} = \frac{C_{\dot{N}}^{(0)}}{1 + 2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\text{лок}}^{(0)} \cdot t},$$

где

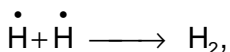
$$C_{\dot{N}} = \frac{N_{\dot{N}}}{V}, \quad C_{\dot{N}}^{(0)} = \frac{N_{\dot{N}}^{(0)}}{V}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\text{лок}}^{(0)}}.$$

Случай 4. Рекомбинация в газах.

В этом случае реакция является тримолекулярной



поскольку в отсутствие M молекула H_2 , образующаяся при двойных столкновениях



имеет энергию, равную энергии ее диссоциации. Следовательно, она распадется обратно на атомы $\dot{\text{H}}$ за время порядка характеристического времени одного колебания, т. е. за

$$\tau = \frac{1}{\nu} \approx 10^{-13} \text{ с.}$$

Кинетическое уравнение для рассматриваемой тримолекулярной реакции:

$$\frac{dC_{\dot{\text{H}}}}{dt} = -2k_3 \cdot C_{\text{M}} \cdot C_{\dot{\text{H}}}^2.$$

При этом роль M может играть либо третий атом $\dot{\text{H}}$, либо любая другая частица M_1 , имеющаяся в системе.

При $C_{\text{M}_1} \gg C_{\dot{\text{H}}}$ имеем

$$\frac{dC_{\dot{\text{H}}}}{dt} = -2k_3 \cdot C_{\text{M}_1} \cdot C_{\dot{\text{H}}}^2,$$

где $C_{\text{M}_1} = \text{const.}$

Тогда

$$C_{\dot{\text{H}}} = \frac{C_{\dot{\text{H}}}^{(0)}}{1 + 2k_3 \cdot C_{\text{M}_1} \cdot C_{\dot{\text{H}}}^{(0)} \cdot t}.$$

Это – кинетическое уравнение второго порядка с эффективной константой скорости

$$k_{\text{эф}} = 2 k_3 C_{M_1} \quad \text{и} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2 k_3 \cdot C_{M_1} \cdot C_H^{(0)}}.$$

Случай 5. Гибель на стенках реакционного сосуда.

Гибель по такому каналу является одним из механизмов обрыва цепей при цепных реакциях.

В рассматриваемом случае рекомбинация состоит из двух стадий:



и



Тогда скорость гибели определяется скоростью только первой стадии, реакцию можно записать в виде $\dot{H} + s \rightarrow$ гибель и

$$\frac{dC_{\dot{H}}}{dt} = -k_r \cdot \frac{S_0}{V} \cdot C_{\dot{H}},$$

где k_r – эффективная константа скорости гибели, S_0 – площадь поверхности.

Отсюда

$$C_{\dot{H}} = C_{\dot{H}}^{(0)} \cdot e^{-k_r \frac{S_0}{V} t}.$$

При этом

$$k_r = \frac{k_s \cdot k_D}{k_s + k_D},$$

где k_D – константа скорости диффузии атома \dot{H} к стенке, k_s – константа скорости его реакции со стенкой.

Для газов коэффициент диффузии равен (с точностью до численного коэффициента порядка единицы)

$$D \approx \bar{v} \cdot \lambda,$$

где \bar{v} – средняя скорость молекул, λ – длина свободного пробега.

Поскольку $\lambda \sim P^{-1}$, то $D \sim P^{-1}$ и $k_D \sim P^{-1}$, где P – давление.

б) Радиоактивный распад атомных ядер

Рассматривая распад разных ядер одного и того же вещества как независимые события, получаем для числа ядер $N(t)$ уравнение

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\beta \cdot N(t)$$

⇓

$$N = N_0 \cdot e^{-\beta t}.$$

Это закон радиоактивного распада, известный из курса физики.

Константа β называется **постоянной радиоактивного распада**. По своему смыслу она является константой скорости k_1 для радиоактивного распада.

Глава 3

Формальная кинетика сложных реакций. Определение кинетических констант из экспериментальных данных

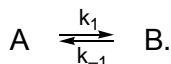
Выше нами рассмотрены простые реакции, т. е. реакции, протекающие в одну стадию. Единственным исключением были обратимые реакции, рассмотренные в § 2.2 при анализе взаимосвязи между кинетикой и равновесием.

Перейдем теперь к рассмотрению формальной кинетики сложных реакций, т. е. реакций, состоящих из двух и более стадий.

Классическими видами сложных реакций являются обратимые реакции, параллельные реакции и последовательные реакции.

§ 3.1. Обратимые реакции

Кинетика обратимой реакции первого порядка



рассмотрена в § 2.2.

Рассмотрим теперь кинетику обратимых реакций второго порядка. Обратимые реакции второго порядка — это реакции, в которых одна из стадий, прямая или обратная, является реакцией второго порядка, а вторая реакция может быть либо первого, либо второго порядка.

В кинетическом отношении все возможные случаи обратимых реакций аналогичны друг другу. Поэтому подробно мы рассмотрим только один (наиболее сложный) случай, когда скорости обеих стадий пропорциональны произведению концентраций двух веществ.

Это случай реакции



Обозначим через a_1 , a_2 , b_1 и b_2 начальные концентрации веществ A_1 , A_2 , B_1 и B_2 соответственно, а через x_{A_1} , x_{A_2} , x_{B_1} и x_{B_2} – изменение концентрации этих веществ.

Очевидно, что

$$-x_{A_1} = -x_{A_2} = x_{B_1} = x_{B_2} = x.$$

Система кинетических уравнений имеет вид

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{dC_{A_2}}{dt} = \frac{dC_{B_1}}{dt} = \frac{dC_{B_2}}{dt} = \frac{dx}{dt}; \quad (3.1)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_+ \cdot (a_1 - x) \cdot (a_2 - x) - k_- \cdot (b_1 + x) \cdot (b_2 + x). \quad (3.2)$$

Константа равновесия в этом случае равна

$$K_p = \frac{(b_1 + \tilde{x}) \cdot (b_2 + \tilde{x})}{(a_1 - \tilde{x}) \cdot (a_2 - \tilde{x})}, \quad (3.3)$$

где \tilde{x} – значение x при равновесии.

Таким образом, \tilde{x} является корнем квадратного уравнения

$$K_p \cdot (a_1 - x) \cdot (a_2 - x) - (b_1 + x) \cdot (b_2 + x) = 0,$$

↓

$$\underbrace{(K_p - 1)}_a \cdot x^2 - \underbrace{\{K_p(a_1 + a_2) + b_1 + b_2\}}_b \cdot x + \underbrace{(K_p \cdot a_1 \cdot a_2 - b_1 \cdot b_2)}_c = 0.$$

Обозначим трехчлен в левой части уравнения через $F(x)$. Примем для определенности, что $a_1 \leq a_2$ и $b_1 \leq b_2$. Очевидно, что прирост C_{B_1} и C_{B_2} не может быть больше a_1 . Следовательно, интервал между $-b_1$ и a_1 есть интервал значений x , имеющих физический смысл.

Значения трехчлена $F(x)$ на концах рассматриваемого интервала:

$$F(a_1) = -a_1^2 - a_1 \cdot b_1 - a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot b_2 < 0,$$

$$F(-b_1) = K_p \cdot (b_1^2 + a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_1 + a_1 \cdot a_2) > 0.$$

Следовательно, в интервале $(-b_1, a_1)$ трехчлен меняет знак. Значит, он имеет корень, лежащий в этом интервале. Этот корень имеет физический смысл (так как он лежит в интервале $(-b_1, a_1)$) и соответствует равновесному значению $x_1 = \bar{x}$. Обозначим второй корень трехчлена $F(x)$ через x_2 . Тогда $F(x)$ может быть записан в виде

$$F(x) = (K_p - 1) \cdot (\bar{x} - x) \cdot (x_2 - x).$$

При этом \bar{x} и x_2 связаны соотношением

$$\hat{x} + x_2 = -\frac{b}{a} = \frac{1}{K_p - 1} \cdot \{K_p \cdot (a_1 + a_2) + b_1 + b_2\}. \quad (3.4)$$

Теперь обратим внимание на то, что правую часть уравнения (3.2) можно преобразовать в трехчлен $F(x)$. Для этого надо вынести за скобку k_- . Получим

$$\frac{dx}{dt} = k_- \cdot [K_p \cdot (a_1 - x) \cdot (a_2 - x) - (b_1 + x) \cdot (b_2 + x)],$$

↓

$$\frac{dx}{dt} = k_- \cdot F(x),$$

↓

$$\frac{dx}{dt} = k_- \cdot (K_p - 1) \cdot (\bar{x} - x) \cdot (x_2 - x),$$

↓

$$\frac{dx}{dt} = (k_+ - k_-) \cdot (\bar{x} - x) \cdot (x_2 - x),$$

↓

$$\int_0^x \frac{dx}{(x - \bar{x}) \cdot (x - x_2)} = (k_+ - k_-) \int_0^t dt.$$

Учтем, что

$$I(x) = \int \frac{dx}{(x - \bar{x}) \cdot (x - x_2)} = \int \frac{A dx}{x - \bar{x}} + \int \frac{B dx}{x - x_2}$$

(это разложение дробно-рациональной функции на простые дроби).

Обозначим $P(x) = (x - \tilde{x}) \cdot (x - x_2)$, тогда

$$A = \frac{1}{P'(\tilde{x})}, \quad B = \frac{1}{P'(x_2)}, \quad P(x) = x^2 - (\tilde{x} + x_2) \cdot x + \tilde{x} \cdot x_2,$$

$$P'(x) = 2x - (\tilde{x} + x_2), \quad P'(\tilde{x}) = (\tilde{x} - x_2), \quad P'(x_2) = x_2 - \tilde{x}.$$

Итак,

$$I(x) = \frac{1}{\tilde{x} - x_2} \cdot \int \frac{dx}{x - \tilde{x}} + \frac{1}{x_2 - \tilde{x}} \cdot \int \frac{dx}{x - x_2} = \frac{1}{\tilde{x} - x_2} \cdot \ln \frac{x - \tilde{x}}{x - x_2}.$$

Кинетическое уравнение имеет вид

$$I(x) - I(0) = (k_+ - k_-) \cdot t,$$

↓

$$\ln \frac{x - \tilde{x}}{x - x_2} - \ln \frac{\tilde{x}}{x_2} = (k_+ - k_-) \cdot (\tilde{x} - x_2) \cdot t,$$

↓

$$\ln \frac{x - \tilde{x}}{x - x_2} \cdot \frac{x_2}{\tilde{x}} = \underbrace{(k_+ - k_-)}_{\alpha} \cdot (\tilde{x} - x_2) \cdot t,$$

↓

$$\frac{x - \tilde{x}}{x - x_2} \cdot \frac{x_2}{\tilde{x}} = e^{\alpha t},$$

↓

$$x \cdot x_2 - \tilde{x} \cdot x_2 = x \cdot \tilde{x} \cdot e^{\alpha t} - \tilde{x} \cdot x_2 \cdot e^{\alpha t},$$

↓

$$x \cdot (x_2 - \tilde{x} \cdot e^{\alpha t}) = \tilde{x} \cdot x_2 \cdot (1 - e^{\alpha t}),$$

↓

$$x = \tilde{x} \cdot x_2 \cdot \frac{1 - e^{\alpha t}}{x_2 - \tilde{x} \cdot e^{\alpha t}},$$

↓

$$x = \bar{x} \cdot x_2 \cdot \frac{e^{-(\bar{x}-x_2) \cdot (k_+ - k_-) \cdot t} - 1}{x_2 \cdot e^{-(\bar{x}-x_2) \cdot (k_+ - k_-) \cdot t} - \bar{x}},$$

$$\Downarrow$$

$$x = \bar{x} \cdot x_2 \cdot \frac{e^{(x_2 - \bar{x}) \cdot (k_+ - k_-) \cdot t} - 1}{x_2 \cdot e^{(x_2 - \bar{x}) \cdot (k_+ - k_-) \cdot t} - \bar{x}}. \quad (3.5)$$

Рассмотрим метод определения констант скорости k_+ и k_- .

1. Величина \bar{x} определяется из опытных данных, если известен состав смеси при $t \rightarrow \infty$ (при $t \rightarrow \infty$ $x \rightarrow \bar{x}$).

2. Зная \bar{x} и состав смеси при $t = 0$, можно найти K_p из уравнения (3.3), а затем и x_2 по уравнению (3.4).

3. После этого по уравнению (3.5) можно найти $(k_+ - k_-)$.

4. Зная $(k_+ - k_-)$ и $K_p = \frac{k_+}{k_-}$, можно найти k_+ и k_- порознь.

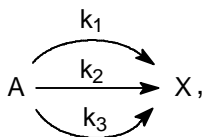
Аналогичным способом, т. е. через разложение дробно-рациональных функций на простые дроби, можно найти выражение для x как функции t для других видов обратимых реакций второго порядка, а также для обратимых реакций третьего порядка.

§ 3.2. Параллельные реакции

Две и более реакции называются параллельными, если в каждой из них участвует одно и то же исходное вещество.

На практике чаще всего приходится иметь дело с тремя типами параллельных реакций.

А) Реакции типа



соответствующие нескольким каналам одного и того же превращения.

Учитывая независимость событий превращения по каждому из каналов, имеем

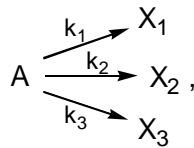
$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3) \cdot C_A,$$

и если при $t = 0$, $C_A(0) = a$ и $C_X(0) = 0$, то

$$\begin{aligned} C_A &= a \cdot \exp\{-(k_1 + k_2 + k_3) \cdot t\}, \\ C_X &= a \cdot [1 - \exp\{-(k_1 + k_2 + k_3) \cdot t\}]. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Очевидно, что превращение будет в основном идти по каналу с наибольшей константой скорости.

Б) Реакции типа



в которых из одного вещества по параллельным каналам образуется несколько разных конечных продуктов. Здесь условие материального баланса $C_A + C_{X_i} = \text{const}$ отсутствует, но выполняется условие материального баланса

$$C_A + \sum_{i=1}^3 C_{X_i} = \text{const}.$$

Примем, что при $t = 0$ $C_A = a$ и $C_{X_i} = 0$ для всех веществ X_i . Тогда для исходного вещества по-прежнему (как и в случае А) имеем

$$C_A = a \cdot \exp\{-(k_1 + k_2 + k_3) \cdot t\}.$$

Для продуктов получим

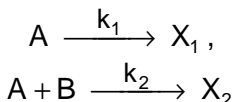
$$C_{X_i} = \frac{k_i}{\sum_i k_i} \cdot [a - C_A] = \frac{k_i}{\sum_i k_i} \cdot a \cdot \left[1 - \exp\left\{-\sum_i k_i \cdot t\right\}\right]. \quad (3.7)$$

Как видим, доля каждого из веществ X_i в образовавшихся продуктах $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots$ в любой момент времени составляет

$$\frac{k_i}{\sum_i k_i}.$$

Из анализа экспериментальной зависимости C_A от t можно найти $\sum_i k_i$, а из отношений $\frac{C_{X_{i1}}}{C_{X_{i2}}} = \frac{k_{i1}}{k_{i2}}$ – константы k_i порознь.

В) Реакции типа



требуют для кинетического описания решения системы двух линейно независимых уравнений:

$$\begin{cases} -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A \cdot C_B, \\ -\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B. \end{cases}$$

Третье и четвертое уравнения $\frac{dC_{X_1}}{dt} = k_1 \cdot C_A$ и

$\frac{dC_{X_2}}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$ не являются линейно независимыми, так как

$$\frac{dC_{X_1}}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_B}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dC_{X_2}}{dt} = -\frac{dC_B}{dt}.$$

Дифференциальные уравнения для C_A и C_B интегрируются в квадратурах, но выражения при этом получаются довольно громоздкие. Однако ситуация существенно упрощается при $C_B(0) \gg C_A(0)$. В этом случае $C_B(t)$ можно считать константой, т. е. принять $C_B(t) = C_B(0) = b$. Тогда кинетика реакций типа «В» будет описываться теми же уравнениями, что и для реак-

ций типа «Б» с эффективной константой скорости для второго канала $k_{2\text{эф}} = k_2 \cdot b$, т. е.

$$\begin{aligned} C_{X_1} &= \frac{k_1}{k_1 + k_2 \cdot b} \cdot a \cdot [1 - \exp\{-(k_1 + k_2 b) \cdot t\}], \\ C_{X_2} &= \frac{k_2 \cdot b}{k_1 + k_2 \cdot b} \cdot a \cdot [1 - \exp\{-(k_1 + k_2 b) \cdot t\}], \end{aligned} \quad (3.8)$$

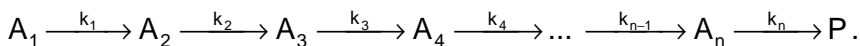
где, как и раньше, $a = C_A(0)$ – начальная концентрация вещества А.

§ 3.3. Последовательные реакции

Реакции называются последовательными, если продукт, образующийся в одной из стадий, расходуется в другой.

В качестве характерных примеров рассмотрим два случая:

Случай А. Цепочка последовательных необратимых мономолекулярных реакций



Для рассматриваемого случая система кинетических уравнений имеет вид

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_{A_1}}{dt} &= -k_1 \cdot C_{A_1}, \\ \frac{dC_{A_2}}{dt} &= k_1 \cdot C_{A_1} - k_2 \cdot C_{A_2}, \\ \frac{dC_{A_3}}{dt} &= k_2 \cdot C_{A_2} - k_3 \cdot C_{A_3}, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{dC_{A_n}}{dt} &= k_{n-1} \cdot C_{A_{n-1}} - k_n \cdot C_{A_n}. \end{aligned} \right.$$

Это система из линейных уравнений с постоянными коэффициентами. Из курса дифференциальных уравнений известно, что такая система интегрируется. Решение представ-

ляет собой линейную комбинацию экспонент $e^{\lambda_i t}$, где λ_i – корни характеристического уравнения.

В рассматриваемом случае характеристическое уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} (-k_1 - \lambda) & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ k_1 & (-k_2 - \lambda) & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & (-k_3 - \lambda) & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_{n-1} & (-k_n - \lambda) \end{vmatrix} = 0 .$$

Решив это характеристическое уравнение, можно найти все значения λ_i . Нетрудно увидеть, что $\lambda_1 = -k_1$, $\lambda_2 = -k_2$, $\lambda_3 = -k_3$, ... $\lambda_n = -k_n$. Далее можно выразить все концентрации C_i в виде линейных комбинаций экспонент $e^{\lambda_i t}$. Мы не будем проделывать все эти громоздкие вычисления. Отметим лишь три обстоятельства.

1. Очевидно, что зависимость от t для C_{A_1} будет иметь вид

$$C_{A_1} = a \cdot e^{-k_1 t} , \quad \text{т. е.} \quad \lambda_1 = -k_1 . \quad (3.9)$$

2. Выражение для C_{A_2} будет зависеть только от k_1 и k_2 , но не от k_i с $i > 2$. Следовательно, C_{A_2} можно представить в виде

$$C_{A_2} = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} .$$

Из условия $C_{A_2} = 0$ при $t = 0$ получаем следующее соотношение между коэффициентами A и B :

$$0 = A + B \Rightarrow B = -A .$$

Следовательно,

$$C_{A_2} = A \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) .$$

Значение коэффициента A можно получить из условия

$$\left. \frac{dC_{A_2}}{dt} \right|_{t=0} = k_1 \cdot C_{A_1} \Big|_{t=0} = k_1 \cdot a ,$$

⇓

$$\begin{aligned}
 k_1 \cdot a &= A \cdot (-k_1 + k_2) , \\
 &\Downarrow \\
 A &= \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} , \\
 &\Downarrow \\
 C_{A_2} &= \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) . \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

3. Графики зависимости концентраций различных веществ от времени **качественно** будут иметь вид (рис. 3.1):

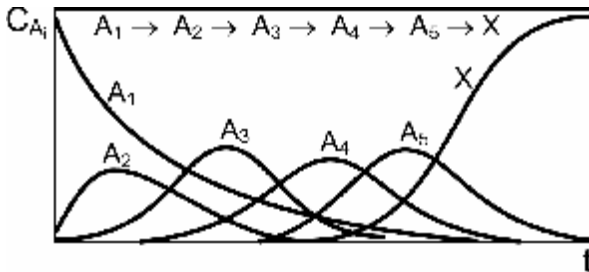


Рис. 3.1. Графики зависимости концентраций различных веществ от времени для последовательной реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow A_4 \rightarrow A_5 \rightarrow X$

Существенно, что концентрация исходного вещества A_1 монотонно убывает во времени, концентрация конечного продукта монотонно возрастает во времени, а концентрации всех промежуточных веществ проходят через максимум. При этом концентрация первого промежуточного продукта A_2 при малых t является линейной функцией t :

$$\left. \frac{dC_{A_2}}{dt} \right|_{t=0} = k_1 \cdot a ,$$

а концентрации всех остальных промежуточных веществ при малых t не являются линейными функциями t .

Отмеченные закономерности могут быть использованы для того, чтобы судить на качественном уровне о некоторых осо-

бенностях механизмов реакций на основании вида кинетических кривых. Например, на основании кинетических зависимостей вида (рис. 3.2):

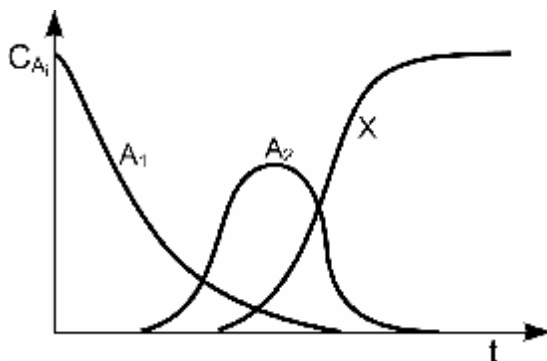
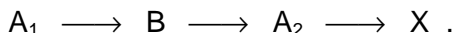


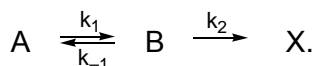
Рис. 3.2. Типичный пример экспериментально наблюдаемых кинетических зависимостей

Можно предположить, что A_1 – исходное вещество, X – продукт реакции, A_2 – промежуточное вещество. При этом A_1 превращается в A_2 не прямо, а через некоторое другое (ненаблюдаемое экспериментально) промежуточное вещество B . Об этом говорит форма кривой для A_2 в области левее максимума. Таким образом, можно предложить следующий механизм для данной реакции:



Однако для окончательного доказательства такого механизма необходим количественный анализ всех кинетических кривых.

Случай Б. Двухстадийная последовательная реакция с одной обратимой стадией



Здесь три реакции, но только два линейно независимых кинетических уравнения:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B ,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - (k_{-1} + k_2) \cdot C_B .$$

Третье уравнение для C_X

$$\frac{dC_X}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

является линейной комбинацией двух предыдущих:

$$\frac{dC_B}{dt} + \frac{dC_X}{dt} = - \frac{dC_A}{dt} .$$

Это очевидно и из условий материального баланса, и из непосредственных вычислений. Действительно, левая часть последнего уравнения

$$k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B - k_2 \cdot C_B + k_2 \cdot C_B = k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B$$

равняется правой

$$k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B .$$

Пусть при $t = 0$ $C_A = a$ и $C_B = 0$.

Мы имеем систему из двух линейных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами.

Составим характеристическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} -(k_1 + \lambda) & k_{-1} \\ k_1 & -(k_{-1} + k_2 + \lambda) \end{vmatrix} = 0,$$

↓

$$(k_1 + \lambda) \cdot (k_{-1} + k_2 + \lambda) - k_1 k_{-1} = 0,$$

↓

$$k_1 \cdot k_{-1} + k_1 \cdot k_2 + k_1 \cdot \lambda + (k_{-1} + k_2) \cdot \lambda + \lambda^2 - k_1 \cdot k_{-1} = 0,$$

↓

$$\lambda^2 + (k_1 + k_{-1} + k_2) \cdot \lambda + k_1 \cdot k_2 = 0,$$

↓

$$\lambda_{1,2} = - \frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}{4} - k_1 \cdot k_2} . \quad (3.11)$$

Ищем решение в виде

$$\frac{C_A}{a} = A \cdot e^{\lambda_1 t} + B \cdot e^{\lambda_2 t}, \quad \frac{C_B}{a} = P \cdot e^{\lambda_1 t} + Q \cdot e^{\lambda_2 t}.$$

Учтем, что при $t = 0$ $C_A = a$ и $C_B = 0$

$$\begin{cases} 1 = A + B \\ 0 = P + Q \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} B = 1 - A \\ Q = -P \end{cases}$$

Следовательно,

$$\frac{C_A}{a} = A \cdot e^{\lambda_1 t} + (1 - A) \cdot e^{\lambda_2 t},$$

$$\frac{C_B}{a} = P \cdot (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}).$$

Учтем, что при $t = 0$

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot \frac{C_A}{a}, \quad A \cdot \lambda_1 + (1 - A) \cdot \lambda_2 = -k_1,$$

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot \frac{C_B}{a}, \quad P \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) = k_1,$$

⇓

$$A \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) = -k_1 - \lambda_2, \quad A = \frac{k_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad P = \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

⇓

$$1 - A = \frac{\lambda_2 - \lambda_1 - k_1 - \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = -\frac{k_1 + \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad P = \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

В итоге получаем

$$\frac{C_A}{a} = \frac{k_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_1 t} - \frac{k_1 + \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_2 t},$$

(3.12)

$$\frac{C_B}{a} = \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}).$$

§ 3.4. Составление кинетических уравнений для сложных реакций. Скорости изменения концентраций, кинетические константы и константы скорости

Любая сложная реакция может быть представлена в виде сочетания обратимых, параллельных и последовательных реакций. На основании данных, изложенных в гл. 2 и предыдущих параграфах гл. 3, можно построить систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику любой сложной реакции. Алгоритм такого построения состоит в следующем:

1. Для любого соединения (исходного вещества, продукта реакции или промежуточного вещества) выписываются уравнения, левая часть которых представляет собой первую производную от концентрации во времени, $\frac{dC_i}{dt}$. (Для простоты

мы рассматриваем реакции в системе с постоянным объемом, $V = \text{const}$, поэтому именно производная от концентрации C_i по времени есть мера скорости расходования или образования веществ.)

2. Для каждого вещества правая часть уравнения представляет собой сумму членов, каждый из которых представляет собой правую часть закона действующих масс для стадии (т. е. простой реакции), в которой образуется или расходуеться данное вещество. Число таких членов равно числу простых реакций, в которых образуется или расходуеться данное вещество.

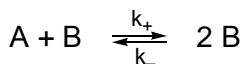
3. Член, соответствующий простой реакции, входит в правую часть уравнения для $\frac{dC_i}{dt}$ со знаком «плюс», если i -е вещество в этой реакции образуется, и со знаком «минус», если оно в этой реакции расходуеться.

4. Численный коэффициент при каждом члене равен числу частиц i -го вещества, образующихся или расходующихся в данной простой реакции.

5. Порядок простой реакции по j -му веществу, т. е. показатель степени ν_j для множителя $C_j^{\nu_j}$ в члене, соответствующем данной простой реакции, равен числу частиц j -го вещества, участвующих в этой реакции.

Примеры

Правильное кинетическое уравнение **для обратимой автокаталитической реакции**



получится, если учесть, что B выступает как в роли реагента, так и продукта реакции:

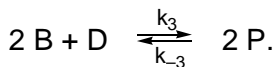
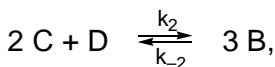
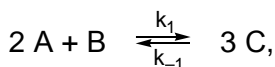
$$\frac{dC_A}{dt} = -k_+ \cdot C_A \cdot C_B + k_- \cdot C_B^2,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \underbrace{-k_+ \cdot C_A \cdot C_B + k_- \cdot C_B^2}_{\text{скорость изменения концентрации в прямой реакции}} + \underbrace{2k_+ \cdot C_A \cdot C_B - 2k_- \cdot C_B^2}_{\text{скорость изменения концентрации в обратной реакции}}$$

⇓

$$\frac{dC_B}{dt} = k_+ \cdot C_A \cdot C_B - k_- \cdot C_B^2.$$

Рассмотрим **сложную реакцию**, состоящую из шести стадий (простых реакций):



Этой реакции соответствует следующая система кинетических уравнений:

$$\frac{dC_A}{dt} = -2k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B + 2k_{-1} \cdot C_C^3,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B + k_{-1} \cdot C_C^3 + 3k_2 \cdot C_C^2 \cdot C_D - 3k_{-2} \cdot C_B^3 - 2k_3 \cdot C_B^2 \cdot C_D + 2k_{-3} \cdot C_P^2,$$

$$\frac{dC_C}{dt} = 3k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B - 3k_{-1} \cdot C_C^3 - 2k_2 \cdot C_C^2 \cdot C_D + 2k_{-2} \cdot C_B^3,$$

$$\frac{dC_D}{dt} = -k_2 \cdot C_C^2 \cdot C_D + k_{-2} \cdot C_B^3 - k_3 \cdot C_B^2 \cdot C_D + k_{-3} \cdot C_P^2,$$

$$\frac{dC_P}{dt} = 2k_3 \cdot C_B^2 \cdot C_D - 2k_{-3} \cdot C_P^2.$$

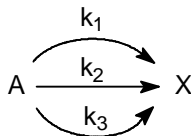
Производную в левой части каждого из этих уравнений называют **скоростью изменения концентрации данного вещества**.

Константы k_i , где i изменяется от -3 до 3 , называют **константами скорости**.

Любую комбинацию констант скорости называют **кинетической константой**. Например, в выражении (3.6)

$$C_A = a \cdot e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

для изменения концентрации вещества A в ходе параллельной реакции

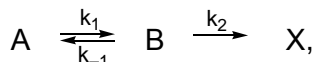


величина $k = k_1 + k_2 + k_3$ является кинетической константой. Для рассматриваемой реакции из зависимости C_A от t можно определить только k , но нельзя определить порознь константы скорости k_1 , k_2 и k_3 .

§ 3.5. Метод квазистационарных концентраций

Для того чтобы обойти трудности, связанные с решением громоздких систем кинетических уравнений, применяется весьма эффективный приближенный метод – метод квазистационарных концентраций. Его физической основой является тот факт, что компоненты сложной реакции – исходные, конечные и промежуточные вещества – отличаются не только по названию: промежуточные вещества потому и не являются конечными продуктами, что они в данных условиях достаточно быстро вступают в дальнейшие реакции, то есть время их жизни часто много меньше времени жизни остальных веществ.

1. Вернемся в качестве примера к последовательной реакции



рассмотренной в § 3.3. Применительно к этой реакции условие, что время жизни промежуточного вещества много меньше, чем время жизни остальных веществ, означает, что

$$k_{-1} + k_2 \gg k_1.$$

Тогда выражение (3.11) для характеристических корней

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= -\frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}{4} - k_1 \cdot k_2} = \\ &= -\frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \cdot \left[1 \mp \sqrt{1 - \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}} \right] \end{aligned}$$

существенно упрощается.

Действительно, при $k_{-1} + k_2 \gg k_1$ имеем

$$\lambda_{1,2} = -\frac{k_{-1} + k_2}{2} \cdot \left[1 \mp \sqrt{1 - \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2}} \right],$$

причем

$$\frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \ll 1.$$

В этом случае корень квадратный в правой части выражения для $\lambda_{1,2}$ можно разложить в ряд Тейлора, ограничившись первыми двумя членами:

$$\sqrt{1 - \frac{4k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2}} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{4k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} = 1 - \frac{2k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2}.$$

Подставляя это выражение в выражение для $\lambda_{1,2}$, получаем

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= -\frac{k_{-1} + k_2}{2} \cdot \left[1 \mp \left(1 - \frac{2k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \right) \right] = \\ &= \begin{cases} -\frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)} \\ -\frac{2(k_{-1} + k_2)}{2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)} \end{cases} = \begin{cases} -\frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)} \\ -(k_{-1} + k_2) \end{cases}. \end{aligned}$$

Как видим,

$$|\lambda_1| = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \ll |\lambda_2| = k_{-1} + k_2.$$

В этом случае в выражениях для C_A и C_B

$$C_A = a \cdot \left[\frac{k_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_1 t} - \frac{k_1 + \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_2 t} \right], \quad (3.14)$$

$$C_B = a \cdot \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t})$$

начиная с некоторых достаточно больших значений t будет выполняться условие

$$e^{\lambda_1 t} \gg e^{\lambda_2 t},$$

т. е. можно пренебречь членами, содержащими $e^{\lambda_2 t}$.

При этом получаем

$$C_A = a \cdot \frac{k_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_1 t},$$

$$C_B = a \cdot \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot e^{\lambda_1 t}.$$

Учтем, что:

$$1) k_1 + \lambda_2 = k_1 - (k_{-1} + k_2) \approx -(k_{-1} + k_2);$$

$$2) \lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2 = -(k_{-1} + k_2).$$

Тогда получим

$$C_A = a \cdot e^{-\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot t}; \quad (3.15)$$

$$C_B = a \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot e^{-\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot t}, \quad (3.16)$$

т. е.

$$\boxed{C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A}. \quad (3.17)$$

Таким образом, мы получили легко анализируемые уравнения как для C_A , так и для C_B .

$$2. \text{ Теперь заметим, что соотношение } C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A$$

можно получить из исходных кинетических уравнений

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B - k_2 \cdot C_B$$

сразу, положив $\frac{dC_B}{dt} = 0$.

Действительно, в этом случае

$$k_1 C_A - (k_{-1} + k_2) \cdot C_B = 0,$$

↓

$$C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A.$$

Подставив затем это выражение для C_B в выражение для $\frac{dC_A}{dt}$, получим

$$\frac{dC_A}{dt} = \left(-k_1 + \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right) \cdot C_A,$$

↓

$$\frac{dC_A}{dt} = - \frac{k_1 \cdot k_{-1} + k_1 \cdot k_2 - k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A,$$

↓

$$\frac{dC_A}{dt} = - \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A,$$

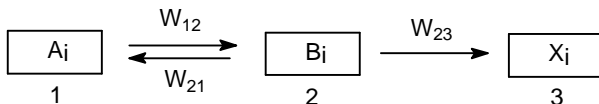
↓

$$C_A = a \cdot e^{-\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot t}.$$

Таким образом, мы сразу приходим к приближенному уравнению, учитывающему, что $k_1 \ll (k_{-1} + k_2)$.

Значит, для рассмотренной сложной реакции при выполнении условия, что время жизни промежуточного вещества В много меньше времени жизни других веществ, участвующих в реакции (А и Х), можно сразу принять, что скорость изменения концентрации промежуточного вещества В равна нулю. При этом дифференциальное уравнение для В заменяется на алгебраическое и система кинетических уравнений сильно упрощается.

3. Случайно ли помог в данном случае такой упрощающий подход? Можно утверждать, что нет. Рассмотрим сложную реакцию как состоящую условно из трех подсистем: исходных веществ A_i , промежуточных веществ B_i и продуктов реакции X_i :



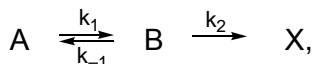
Если промежуточные вещества B_i вступают в реакцию достаточно быстро, можно попытаться рассмотреть подсистему 2 как самостоятельную открытую систему. Тогда в ней должно установиться стационарное состояние, т. е. должно выполняться соотношение

$$\frac{dC_{B_i}}{dt} = W_{12} - W_{21} - W_{23} = 0.$$

Это и есть то соотношение, которое мы использовали выше. Но в каких условиях его можно считать применимым?

Когда в разд. 2.2.3 мы анализировали проблему установления стационарного состояния в открытой системе, скорость подвода частиц W_0 полагалась постоянной. Применительно к случаю, рассматриваемому сейчас, это означает, что скорость W_{12} должна быть постоянной. Другими словами, концентрации исходных веществ A_i должны изменяться медленно по сравнению с характеристическим временем подсистемы 2, т. е. по сравнению с временем жизни промежуточных частиц B_i .

4. Заметим, что для рассмотренной выше реакции



время жизни вещества B равняется

$$\tau_B = \frac{1}{k_{-1} + k_2}.$$

Таким образом, для этой реакции условие применимости метода квазистационарных концентраций имеет вид

$$\begin{aligned} \tau_A \gg \tau_B, \\ \Downarrow \\ \frac{1}{k_1} \gg \frac{1}{k_{-1} + k_2} \Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \ll 1, \end{aligned}$$

что и предполагалось с самого начала (см. разд. 1 данного параграфа).

5. Как продемонстрировано выше, возможность использования метода квазистационарных концентраций для рассматриваемой реакции связана с возможностью пренебречь в выражениях для C_A и C_B членами, содержащими $e^{\lambda_2 t}$, по сравнению с членами, содержащими $e^{\lambda_1 t}$. Другими словами, метод можно применять начиная с таких времен t , когда начинает выполняться условие

$$e^{\lambda_1 t} \gg e^{\lambda_2 t}, \quad \text{т. е.} \quad e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} \gg 1.$$

Учтем, что $|\lambda_1| \ll |\lambda_2|$. Поэтому последнее неравенство сведется к

$$\begin{aligned} e^{-\lambda_2 t} &\gg 1, \\ \Downarrow \\ e^{(k_{-1} + k_2)t} &\gg 1, \\ \Downarrow \\ (k_{-1} + k_2)t &> 3, \\ \Downarrow \\ t &> \frac{3}{k_{-1} + k_2} = 3 \tau_B. \end{aligned}$$

Следовательно, членом с $e^{\lambda_2 t}$ можно пренебречь по сравнению с членом $e^{\lambda_1 t}$ начиная с $t_{\text{CT}} = 3 \cdot \tau_B$. Как видим, время t_{CT} , начиная с которого можно применять метод квазистационарных концентраций, зависит от констант k_{-1} и k_2 , но не зависит от константы k_1 . При этом $t_{\text{CT}} = 3 \cdot \tau_B$, где τ_B – время жизни вещества В, а характеристическое время τ выхода реакции на стационарный режим $\tau = \tau_B$.

Графически изменение концентраций A, B и X во времени можно представить, как на рис. 3.3.

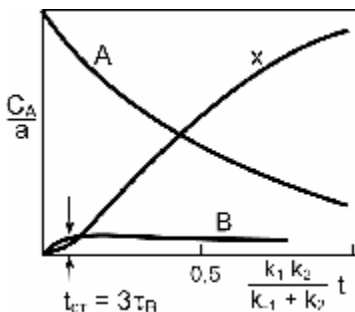


Рис. 3.3. Иллюстрация условий применимости метода квазистационарных концентраций. Стрелками обозначен момент времени $t_{ст}$, начиная с которого можно использовать стационарное приближение

6. Итак, если времена жизни промежуточных веществ таковы, что за эти времена концентрации исходных веществ изменяются незначительно, то концентрации промежуточных веществ в ходе реакции можно считать постоянными в том смысле, что они успевают подстроиться под изменение концентраций исходных веществ.

Схема использования метода квазистационарных концентраций в общем случае такова:

а) выделяем промежуточные вещества B_i ;

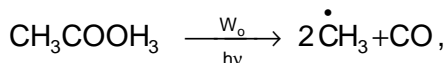
б) используя предположение о стационарности концентраций B_i , т. е. полагая $\frac{dC_{B_i}}{dt} = 0$, решаем упрощенную кинетическую задачу, а именно решаем систему алгебраических уравнений для концентраций C_{B_i} ;

в) оцениваем время установления стационарности τ_{B_i} и проверяем, корректно ли предположение о стационарности, т. е. действительно ли за время τ_{B_i} расход исходных веществ пренебрежимо мал:

$$\left| \Delta C_{A_i} \right| \ll C_{A_i}^{(o)} \quad (\text{т. е. } \tau_{A_i} \gg \tau_{B_i}).$$

Для того чтобы лучше усвоить метод квазистационарных концентраций, рассмотрим еще несколько примеров.

7. Рассмотрим реакцию фотолиза ацетона в растворе инертного растворителя:



Здесь $W_0 = k_0 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$ – скорость расходования ацетона.

Растворитель инертен в том смысле, что не реагирует со свободными радикалами $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Рассматриваемый случай называется **случаем квадратичной гибели активных частиц**.

Каковы условия применимости метода квазистационарных концентраций для описания кинетики данной реакции?

Чтобы ответить на этот вопрос, воспользуемся результатами разд. 2.2.3 об установлении стационарного состояния в открытой системе для случая накопления частиц, гибнущих в бимолекулярной реакции $2\text{A} \rightarrow \text{X}$. Это случай «б» разд. 2.2.3. Для этого случая характеристическое время выхода на стационарный режим

$$\tau = \frac{1}{2k_2 \cdot \bar{C}_{\text{CH}_3}},$$

где \bar{C}_{CH_3} – стационарная концентрация промежуточного вещества $\dot{\text{C}}\text{H}_3$.

Условие применимости метода квазистационарных концентраций – это малый расход исходного вещества (т. е. ацетона) за время τ :

$$-\Delta C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}(\tau) \ll a,$$

где a – начальная концентрация ацетона.

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}_3} = a \cdot e^{-k_0 t},$$

т. е.

$$\Delta C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = a \cdot (1 - e^{-k_0 \tau}).$$

Тогда приведенное выше неравенство принимает вид

$$\begin{aligned}
 a \cdot (1 - e^{-k_0 \tau}) &\ll a, \\
 \Downarrow \\
 1 - 1 + k_0 \cdot \tau - \frac{(k_0 \cdot \tau)^2}{2} &\ll 1, \\
 \Downarrow \\
 k_0 \cdot \tau &\ll 1, \\
 \Downarrow \\
 k_0 \cdot \frac{1}{2 k_2 \cdot \bar{C}_{\text{CH}_3}} &\ll 1.
 \end{aligned}$$

Найдем \bar{C}_{CH_3} из условия

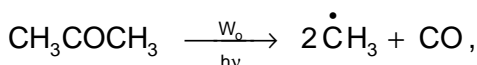
$$\left. \frac{dC_{\text{CH}_3}}{dt} \right|_{C_{\text{CH}_3} = \bar{C}_{\text{CH}_3}} = 2 W_0 - 2 k_2 \cdot \bar{C}_{\text{CH}_3}^2 = 0, \quad \bar{C}_{\text{CH}_3} = \sqrt{\frac{W_0}{k_2}}.$$

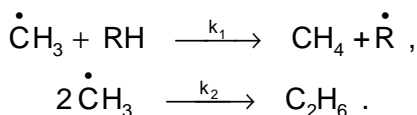
Подставив это значение \bar{C}_{CH_3} в последнее из записанных выше неравенств, получим

$$\begin{aligned}
 k_0 \cdot \frac{\sqrt{k_2}}{2 k_2 \cdot \sqrt{k_0 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}} &\ll 1, \\
 \Downarrow \\
 \sqrt{\frac{k_0}{4 k_2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}} &\ll 1, \\
 \Downarrow \\
 \sqrt{k_0} &\ll \sqrt{4 k_2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}.
 \end{aligned}$$

Это неравенство и есть условие применимости метода квазистационарных концентраций для рассматриваемой реакции.

8. Рассмотрим теперь реакцию фотолиза ацетона в инертном растворителе, содержащем добавки углеводорода RH:





Пусть концентрация RH достаточно велика для того, чтобы выполнялись условия

$$C_{RH} \gg C_{CH_3} \quad \text{и} \quad k_1 \cdot C_{CH_3} \cdot C_{RH} \gg 2k_2 \cdot C_{CH_3}^2 .$$

Таким образом, гибель $\dot{C}H_3$ шла преимущественно по его реакции с RH. Тогда третью реакцию можно не учитывать. Это так называемый случай линейной гибели активных частиц.

Каковы условия применимости метода квазистационарных концентраций в этом случае? Чтобы ответить на этот вопрос, используем результат разд. 2.2.3 об установлении стационарного состояния в открытой системе для случая накопления частиц, гибнущих в реакции первого порядка. Это случай «а» разд. 2.2.3. Для этого случая характеристическое время выхода на стационарный режим

$$\tau = \frac{1}{k_1 \cdot C_{RH}} .$$

(Реакция гибели $\dot{C}H_3$ описывается кинетическим уравнением первого порядка с эффективной константой скорости $k_{эф} = k_1 \cdot C_{RH}$, поскольку $C_{RH} \gg C_{CH_3}$, т. е. можно принять, что $C_{RH} = \text{const}$.)

Условие применимости метода квазистационарных концентраций

$$-\Delta C_{CH_3COCH_3}(\tau) \ll a$$

для рассматриваемого превращения ацетона, как было показано в пункте 7, имеет вид $k_0 \cdot \tau \ll 1$.

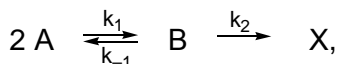
Подставляя в это неравенство выражение для τ , получаем

$$k_0 \cdot \frac{1}{k_1 \cdot C_{RH}} \ll 1 , \quad \text{т. е.} \quad k_0 \ll k_1 \cdot C_{RH} .$$

Это неравенство и есть условие применимости метода квазистационарных концентраций для рассматриваемой реакции.

Отметим, что в согласии с результатами п. 3 данного параграфа, условие $-\Delta C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}(\tau) \ll C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$, использованное нами для обеих ситуаций (квадратичной и линейной гибели частиц $\dot{\text{C}}\text{H}_3$), означает, что скорость генерации промежуточных частиц $2W_0 = 2k_0 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$ можно рассматривать как величину постоянную в том смысле, что она практически не изменяется за время τ установления стационарного состояния.

9. Рассмотрим еще один пример. Это сложная реакция, включающая простую бимолекулярную реакцию как одну из стадий:



Система кинетических уравнений для этой реакции имеет вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -2k_1 \cdot C_A^2 + 2k_{-1} \cdot C_B,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A^2 - (k_{-1} + k_2) \cdot C_B.$$

Применяем метод квазистационарных концентраций, следуя стандартной схеме.

а) Промежуточное вещество – это B. Время установления стационарной концентрации

$$\tau_B = \frac{1}{k_{-1} + k_2}.$$

Записывая τ_B в таком виде, мы учитывали, что при применимости метода квазистационарных концентраций величину W_1 можно формально рассматривать как постоянную, т. е. принять $W_1 = \text{const} = W_0$. В этом случае, как показано в разд. 2.2.3, характеристическое время установления стационарного состояния τ_B не зависит от скорости генерирования частиц B.

Эта скорость была обозначена как W_0 в разд. 2.2.3 и как W_1 – в данном параграфе.

б) Из условия стационарности $\frac{dC_B}{dt} = 0$ находим, что

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_A^2}{k_{-1} + k_2}.$$

Тогда

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2 \left(k_1 - \frac{k_{-1} \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} \right) \cdot C_A^2,$$

т. е.

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{2 k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A^2,$$

или

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2 k_{\text{эф}} \cdot C_A^2,$$

где $k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}$ – кинетическая константа.

Интегрируя последнее уравнение для $\frac{dC_A}{dt}$, получаем

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{a} + \frac{2 k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot t,$$

где $a = C_A^{(0)}$ – начальная концентрация А.

в) Для изменения концентрации А за время $\tau_B = \frac{1}{k_{-1} + k_2}$

получаем выражения

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{a} = \frac{2k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot \tau_B,$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta \left(\frac{1}{C_A} \right) = \frac{2k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \cdot$$

Поскольку $\Delta \left(\frac{1}{C_A} \right) = -\frac{\Delta C_A}{C_A^2}$, то $-\Delta C_A = \Delta \left(\frac{1}{C_A} \right) \cdot C_A^2$.

Условие применимости метода квазистационарных концентраций

$$\Delta C_A \ll C_A,$$

т. е.

$$\Delta \left(\frac{1}{C_A} \right) \cdot C_A^2 \ll C_A,$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta \left(\frac{1}{C_A} \right) \cdot C_A \ll 1,$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{2k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \cdot C_A \ll 1,$$

$$\Downarrow$$

$$(k_{-1} + k_2)^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot C_A.$$

Более сильное и потому достаточное условие:

$$(k_{-1} + k_2)^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot a.$$

Покажем, что это условие заведомо выполняется, если

$$\frac{k_1 \cdot a}{k_{-1}} \ll 1 \Rightarrow K_p^{(1)} \cdot a \ll 1,$$

т. е. когда равновесие первой стадии сильно сдвинуто влево. Поделим обе части неравенства $(k_{-1} + k_2)^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot a$ на произведение $k_{-1} \cdot k_2$. Получим

$$\frac{(k_{-1} + k_2)^2}{k_{-1} \cdot k_2} \gg 2K_p^{(1)} \cdot a ,$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{k_{-1}}{k_2} + 2 + \frac{k_2}{k_{-1}} \gg 2K_p^{(1)} \cdot a .$$

Более сильное и потому достаточное условие:

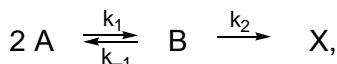
$$2 \gg 2K_p^{(1)} \cdot a ,$$

$$1 \gg K_p^{(1)} \cdot a .$$

§ 3.6. Лимитирующая стадия сложного процесса. Закон сложения кинетических сопротивлений

Как было показано в предыдущем параграфе, предположение о стационарности концентраций промежуточных частиц позволяет значительно упростить кинетические уравнения. При этом в простых случаях, которые мы рассматривали до сих пор, удается записать уравнение для скорости сложной реакции в виде, имитирующем простую реакцию.

Например, для реакции вида



мы получили

$$\frac{dC_A}{dt} = -2 \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A^2 .$$

При этом, так как $\frac{dC_B}{dt} = 0$, то $\frac{dC_X}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_A}{dt}$. Следовательно, можно пользоваться понятием о скорости реакции в целом и записать

$$W = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_X}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A^2.$$

Очевидно, что в предельных ситуациях

$$k_2 \gg k_{-1} \Rightarrow W = k_1 \cdot C_A^2$$

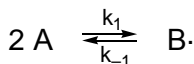
и

$$k_{-1} \gg k_2 \Rightarrow W = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot C_A^2 = k_2 \cdot K_P^{(1)} \cdot C_A^2.$$

Видно, что в этих предельных ситуациях скорость реакции в целом определяется константой скорости лишь одной, самой медленной из элементарных стадий.

Если в кинетическое уравнение или в систему кинетических уравнений, описывающих сложный химический процесс, входит абсолютное значение константы скорости только одной из его стадий, то такая стадия называется лимитирующей стадией сложного химического процесса.

В нашем примере при $k_2 \gg k_{-1}$ процесс лимитируется первой стадией – образованием В из А. При $k_{-1} \gg k_2$ процесс лимитируется второй стадией, т. е. образованием Х из В. Поскольку распад В в Х идет медленнее, чем распад В назад в А, то устанавливается равновесие



При этом концентрация В

$$C_B = K_P^{(1)} \cdot C_A^2$$

и скорость реакции

$$W = k_2 C_B = \frac{k_1 \cdot K_P^{(1)}}{k_2} \cdot C_A^2.$$

Заметим, что в обоих предельных случаях полученные выражения для W справедливы, только если выполняется условие применимости метода квазистационарных концентраций:

$$(k_{-1} + k_2)^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot C_A.$$

При $k_2 \gg k_{-1}$ это условие принимает вид

$$k_2 \gg 2k_1 \cdot C_A.$$

При $k_{-1} \gg k_2$ оно принимает вид

$$k_{-1}^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot C_A,$$

т. е.

$$k_{-1} \gg 2k_2 \cdot K_P^{(1)} \cdot C_A.$$

Поскольку при $k_{-1} \gg k_2$ устанавливается концентрация C_B , равновесная по отношению к концентрации C_A , этот частный случай стационарного состояния для рассматриваемой реакции называют **квазиравновесным**.

Как было показано в примере 9 предыдущего параграфа, для рассматриваемой реакции в случае применимости метода стационарных концентраций выражение для $\frac{dC_A}{dt}$ имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2k_{\text{эф}} \cdot C_A^2,$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2},$$

т. е.

$$W = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_A}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot C_A^2.$$

Выражение для эффективной константы скорости можно представить в виде

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k'_2},$$

где

$$k'_2 = k_2 \cdot K_P^{(1)}. \quad (3.18)$$

Такое соотношение характерно для стационарных последовательных реакций. Оно носит название **закона сложения кинетических сопротивлений**.

Этот закон имеет следующий простой физический смысл.

Величина $\frac{1}{k_i}$ всегда пропорциональна характеристическому

времени соответствующей реакции. Таким образом, смысл закона сложения кинетических сопротивлений состоит в том, что суммарное время превращения складывается из характеристических времен отдельных стадий. Если какое-то из этих времен τ_i много больше других (т. е. k_i мало), то время реакции в целом определяется характеристическим временем одной этой стадии. В этом случае такая стадия называется лимитирующей.

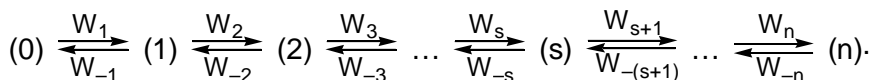
Мы уже сталкивались с законом сложения кинетических сопротивлений в разд. 2.3.1 при рассмотрении влияния диффузии на скорость бимолекулярной реакции в жидкости. В зависимости от соотношения между константой скорости реакции k_2 и константой скорости реакции k_D мы выделяли для таких реакций два предельных случая: 1) диффузионный контроль, когда $k_D \ll k_2$, т. е. лимитирующей стадией является диффузия, и 2) кинетический контроль, когда $k_2 \ll k_D$, т. е. лимитирующей стадией является собственно реакция.

Смысл сложения кинетических сопротивлений и лимитирующей стадии легко понять из аналогии с простой гидродинамической моделью: если пережать одну из последовательно соединенных трубок, то скорость потока в целом будет определяться пропускной способностью получившегося «узкого горла». Поэтому эффект лимитирующей стадии называют иногда эффектом узкого горла. Эффект узкого горла может пропасть, если превращение пойдет по параллельному пути. Поэтому проведенные рассуждения могут оказаться неверными для сложных последовательно-параллельных реакций. Однако для реакций последовательного типа, включающих обратимые

и в некоторых участках параллельные стадии, понятие лимитирующей стадии имеет принципиальное значение.

§ 3.7. Расчет сложных стационарных процессов

1. Чтобы продемонстрировать, насколько метод квазистационарных концентраций упрощает кинетический расчет, рассмотрим систему последовательных обратимых реакций:



Реакции могут быть разного порядка, поэтому будем рассматривать скорости W_i , а не константы скорости k_i . Цифры (0), (1) и т. д. обозначают совокупность веществ, участвующих в стадиях.

Если концентрации всех промежуточных веществ стационарны, то для любого такого вещества

$$\frac{dC_s}{dt} = W_s + W_{-(s+1)} - W_{-s} - W_{s+1} = 0,$$

откуда

$$W_s - W_{-s} = W_{s+1} - W_{-(s+1)}.$$

Видим, что разность скоростей с одним индексом постоянна и равна скорости процесса в целом:

$$W = W_1 - W_{-1} = \dots = W_s - W_{-s} = \dots = W_n - W_{-n}.$$

Далее рассмотрим тождество

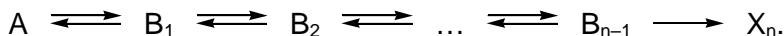
$$\begin{aligned} & (W_1 - W_{-1}) \cdot W_2 \cdot W_3 \dots + W_{-1} \cdot (W_2 - W_{-2}) \cdot W_3 \dots + \\ & + W_{-1} \cdot W_{-2} \cdot (W_3 - W_{-3}) \cdot W_4 \dots + \dots = \quad (3.19) \\ & = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \dots - W_{-1} \cdot W_{-2} \cdot W_{-3} \dots \end{aligned}$$

Заменим $W_s - W_{-s}$ на W и поделим обе части этого тождества на $W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \dots$, получим

$$W \cdot \left(\frac{1}{W_1} + \frac{W_{-1}}{W_1 \cdot W_2} + \frac{W_{-1} \cdot W_{-2}}{W_1 \cdot W_2 \cdot W_3} + \dots \right) = 1 - \frac{W_{-1} \cdot W_{-2} \cdot W_{-3} \dots}{W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \dots} \quad (3.20)$$

Это соотношение между скоростью процесса в целом и скоростью его стадий.

2. Чтобы понять, как пользоваться этим соотношением, рассмотрим цепочку реакций первого порядка:



Поскольку $W_{-n} = 0$, то правая часть уравнения (3.20) равна 1.

Учтем далее, что $W_{\pm S} = k_{\pm S} \cdot C_{\pm S}$, где C_{+S} – концентрация вещества, расходующегося в стадии S, а C_{-S} – концентрация вещества, расходующегося в стадии $-S$. Кроме того, представим W в виде

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_A.$$

Тогда из уравнения (3.20) получим

$$k_{\text{эф}} \cdot C_A \left(\frac{1}{k_1 C_A} + \frac{k_{-1} \cdot C_{B_1}}{k_1 C_A k_2 C_{B_1}} + \frac{k_{-1} C_{B_1} k_{-2} C_{B_2}}{k_1 C_A k_2 C_{B_1} k_3 C_{B_2}} + \dots \right) = 1,$$

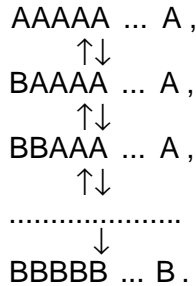
$$\Downarrow$$

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2 K_P^{(1)}} + \frac{1}{k_3 K_P^{(1)} K_P^{(2)}} + \dots, \quad (3.21)$$

где $K_P^{(i)}$ – константы равновесия для стадий.

Полученное соотношение – это закон сложения кинетических сопротивлений для многостадийного процесса.

3. Как частный случай системы последовательных реакций, рассмотрим кооперативный переход в линейной цепочке. Промоделируем его схемой:



Примем для простоты, что все константы скорости и константы равновесия для перестройки одного звена цепи (например, для вращения функциональной группы полимерной цепи) одинаковы. Тогда из уравнения (3.21) получим

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k} \cdot \sum_{m=1}^n \frac{1}{K_p^{m-1}},$$

где n – число звеньев.

В правой части имеем сумму членов геометрической прогрессии. Выражение для суммы:

$$S_n = \frac{a_1(q^n - 1)}{q - 1},$$

где a_1 – первый член прогрессии, q – ее знаменатель. В нашем случае $a_1 = 1$, $q = K_p^{-1}$. Получаем

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{K_p^{-n} - 1}{K_p^{-1} - 1}.$$

Рассмотрим два предельных случая:

1. Если переход термодинамически выгоден, т. е. $K_p \gg 1$, то

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k}.$$

Как видим, в этом случае скорость процесса лимитируется его первой стадией. Характеристические времена всех последующих стадий намного более коротки. Действительно:

$$\tau_1 = \frac{1}{k}, \quad \tau_2 = \frac{1}{k \cdot K_p} \ll \tau_1, \quad \dots, \quad \tau_i = \tau_{i-1} K_p^{-1} \ll \tau_{i-1}.$$

2. Если переход термодинамически невыгоден, т. е. $K_p \ll 1$, то

$$k_{эф} = k \cdot K_p^{(n-1)}.$$

Энергия активации такого кооперативного перехода:

$$E_{эф} = E + (n - 1) \cdot Q,$$

где E – энергия активации одного акта, Q – тепловой эффект одного акта.

При большом n $E_{эф}$ может быть огромна. Отсюда становится понятным, что скорость кооперативных переходов может очень сильно изменяться при изменении температуры.

§ 3.8. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Методы определения порядка реакции и кинетических констант из экспериментальных данных

Задачи, решаемые химической кинетикой, можно разделить на две большие группы. Это так называемые **прямые задачи и обратные задачи**.

Прямые задачи. Дан механизм реакции в виде последовательности стадий с известными значениями констант скорости. *Требуется*, записав и решив систему дифференциальных кинетических уравнений, соответствующую данному механизму, найти концентрацию любого вещества – участника реакции для любого момента времени.

Обратные задачи. *Даны* (т. е. найдены экспериментально) зависимости концентраций от времени для всех или некоторых реагентов. *Требуется* установить механизм реакций и определить константы скорости стадий.

Частным случаем обратной задачи является задача о нахождении констант скорости из зависимостей концентраций веществ от времени при известном механизме.

Прямые задачи приходится решать, например, при проектировании химических реакторов, когда механизм реакции предварительно изучен.

Обратные задачи приходится решать, например, при изучении механизмов химических реакций.

Для реакций сравнительно простых типов можно привести некоторые полезные приемы, позволяющие решать обратную кинетическую задачу. При этом в данном параграфе мы рассмотрим только такие реакции, скорость которых соответствует закону действующих масс:

$$W = k \cdot C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}.$$

Подобные уравнения получаются для элементарных реакций, а также для сложных последовательных реакций при стационарном режиме их протекания. Поэтому рассматриваемый случай представляет достаточно общий интерес.

1. Графический метод. Удобным и надежным способом определения порядка реакции и константы скорости является построение экспериментальных данных в так называемых **спрямляющих координатах**.

Например, для реакции нулевого порядка

$$C = C_0 - k_0 \cdot t$$

и зависимость C от t должна спрямляться в координатах $\{C, t\}$.

Для реакции первого порядка

$$C = C_0 \cdot \exp\{-k_1 \cdot t\},$$

↓

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 \cdot t$$

и спрямляющими являются координаты $\{\ln C, t\}$.

Для реакции второго порядка при $C_A^{(0)} = C_B^{(0)}$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t$$

и спрямляющими являются координаты $\left\{ \frac{1}{C}, t \right\}$.

Для реакции n -го порядка при одинаковых начальных концентрациях

$$\frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1) \cdot k_n t$$

и спрямляющими являются координаты $\left\{ \frac{1}{C^{n-1}}, t \right\}$.

2. Подстановка в формулы. Если используется правильное кинетическое уравнение, то константа скорости, вычисленная в любой момент реакции из значений концентраций, должна быть постоянной, т. е. не должна изменяться во времени.

3. Метод характеристических времен. Выше мы видели, что для реакции первого порядка $\tau = \frac{1}{k_1}$, а $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$, для реакции второго порядка при $C_A = C_B$ $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}$, для реакции n -го порядка при одинаковых начальных концентрациях реагентов

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k_n \cdot C_0^{n-1}}.$$

Таким образом, из зависимости $\tau_{1/2}$ от C_0 можно определить порядок реакции и затем найти константу скорости.

4. Метод начальных скоростей. Поскольку в начальный момент времени

$$W_0 = k \cdot a^{v_A} \cdot b^{v_B} \cdot c^{v_C} \dots,$$

где a, b, c, \dots – начальные концентрации, то даже при сложном кинетическом уравнении можно определить порядок по каждому из компонентов A, B и т. д., увеличивая поочередно

концентрации реагентов и определяя начальную скорость реакции W_0 .

5. Метод псевдоизоляции. В систему добавляется большой избыток одного или нескольких реагентов, так чтобы их концентрация практически не менялась в ходе реакции. Тогда порядок реакции по расходуемому реагенту можно определить так же, как для простой реакции (например, первого или второго порядка), либо непосредственно из соотношения

$$\ln W = \text{const} + v_i \cdot \ln C_i .$$

Этот метод можно применять совместно с методом начальных скоростей, изменяя начальную концентрацию только одного из веществ (например, концентрацию а вещества А при одних и тех же значениях b, с и т. д.):

$$\ln W_0 = \text{const} + v_A \cdot \ln a .$$

Определив порядок по каждому из веществ и зная их концентрации, можно из значений W или W_0 найти константу скорости k .

6. Аррениусовский график. Зная температурную зависимость константы скорости реакции, можно определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Традиционным способом представления результатов является построение зависимости константы скорости от температуры в координатах Аррениуса: $\ln(k) - 1/T$. Действительно, логарифмируя формулу (1.4а), получаем

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} .$$

Таким образом, аппроксимируя экспериментальные данные в координатах Аррениуса линейной анаморфозой, по наклону определяем энергию активации реакции, а по отсекаемому отрезку – предэкспоненциальный фактор.

§ 3.9. Расчет процессов при постоянном давлении

В предыдущих разделах были подробно рассмотрены правила составления кинетических уравнений в случае, когда изменением объема реагирующей системы можно пренебречь. Это предположение выполняется для реакций в замкнутом объеме, в конденсированной фазе, а также для реакций в газовой фазе, не приводящих к изменению числа молей. Данное предположение было использовано при выводе закона действующих масс в подразд. 2.1.1 в виде условия $V = \text{const}$, что позволило внести объем под знак дифференциала. В то же время многие промышленно важные процессы проводят в проточных реакторах, для которых более правильно полагать $P = \text{const}$.

По определению, скорость химической реакции W – это число актов превращения в единице объема в единицу времени. Таким образом, если в объеме V содержится N_A реагирующих частиц, то их количество будет изменяться как

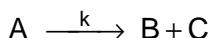
$$\frac{dN_A}{dt} = -\nu_A \cdot V \cdot W, \quad (3.22)$$

где ν_A – стехиометрический коэффициент вещества A в данной реакции. При этом и объем V системы, и скорость реакции W изменяются по мере превращения реагента.

Примеры. Отметим, что используемый метод решения задач по своей идеологии близок к методу нахождения равновесного состава при постоянном давлении, который подробно рассматривают в курсе термодинамики.

Мономолекулярное превращение с образованием двух молекул продукта

Рассмотрим простую реакцию в газовой фазе



при начальном условии $N_A = N_0$. Введем химическую переменную $\xi = N_0 - N_A = N_B = N_C$. При постоянном давлении в системе ее объем пропорционален количеству частиц, поэтому

$$V = V_0 \frac{N_A + N_B + N_C}{N_0} = V_0 \frac{N_0 + \xi}{N_0}.$$

Скорость реакции определяется законом действующих масс:

$$W = k \cdot C_A = k \cdot \frac{N_A}{V} = k \cdot \frac{N_0}{V_0} \cdot \frac{N_0 - \xi}{N_0 + \xi}, \quad (3.23)$$

Подставляя эти выражения в формулу (3.22), получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dN_A}{dt} = -k \cdot \frac{N_0}{V_0} \cdot \frac{N_0 - \xi}{N_0 + \xi} \cdot V_0 \left(1 + \frac{\xi}{N_0} \right) = -k \cdot (N_0 - \xi) = -k \cdot N_A,$$

которое полностью аналогично выражению для скорости превращения при постоянном объеме. Этот результат легко понять, поскольку вероятность превращения в простой мономолекулярной реакции не зависит от концентрации молекул.

Решим уравнение и найдем зависимость концентрации от времени:

$$N_A = N_0 e^{-k \cdot t}, \quad \xi = N_0 (1 - e^{-k \cdot t}), \quad V = V_0 (2 - e^{-k \cdot t}),$$

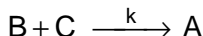
↓

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_0}{V_0} \cdot \frac{e^{-k \cdot t}}{2 - e^{-k \cdot t}} = C_0 \cdot \frac{e^{-k \cdot t}}{2 - e^{-k \cdot t}}.$$

Полученное выражение для концентрации отличается от формулы 2.10 только знаменателем, который учитывает расширение газа в ходе реакции.

Бимолекулярная реакция ассоциации

Теперь рассмотрим обратную реакцию



с начальным условием $N_B = N_C = N_0$. Введя химическую переменную $\xi = N_0 - N_B = N_0 - N_C = N_A$, выразим объем системы

$$V = V_0 \frac{N_A + N_B + N_C}{2 \cdot N_0} = V_0 \frac{2N_0 - \xi}{2N_0}$$

и скорость реакции

$$W = k \cdot C_B C_C = k \cdot \frac{N_B N_C}{V^2} = k \cdot \frac{4N_0^2}{V_0^2} \cdot \left(\frac{N_0 - \xi}{2N_0 - \xi} \right)^2. \quad (3.24)$$

Подставляя эти выражения в формулу (3.22), получаем

$$\frac{dN_A}{dt} = k \cdot \frac{2N_0}{V_0} \cdot \frac{(N_0 - \xi)^2}{2N_0 - \xi},$$

или

$$\frac{d\xi}{dt} = k \cdot \frac{2N_0}{V_0} \cdot \frac{(N_0 - \xi)^2}{2N_0 - \xi}.$$

В отличие от мономолекулярной реакции, мы имеем разные кинетические уравнения при постоянном объеме (2.2) и постоянном давлении. Действительно, изменение концентрации реагирующих молекул при уменьшении объема должно сказываться на скорости, поскольку вероятность бимолекулярного взаимодействия зависит от концентрации молекул реагентов.

3.9.1. Проточный реактор идеального вытеснения

Этот реактор можно представить себе в виде трубы, в один конец которой подают реагенты, а с другого отводят продукты (рис. 3.4). Если выделить внутри реактора идеального вытеснения некоторую область пространства, то находящиеся в ней частицы можно рассматривать как закрытую систему. Физическим основанием для такого приближения является медленная диффузия вещества в реакторе, вследствие чего не происходит заметного обмена веществом между слоями (объемами), движущимися по реактору. Реакция запускается в момент, когда вещество поступает в реактор и идет до тех пор, пока вещество не покинет реактор. Выделим в поступающей смеси

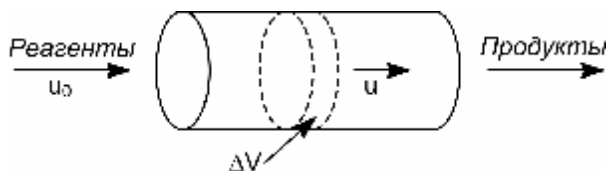


Рис. 3.4. Реактор идеального вытеснения

некоторое количество молекул и будем следить за их эволюцией в реакторе. Важно, что общая концентрация газа в объеме остается постоянной, так как реакция происходит при постоянном давлении. Поэтому изменение количества частиц в выделенном объеме приведет к изменению занимаемого ими объема ΔV . Это должно быть скомпенсировано изменением объемной скорости движения u по реактору таким образом, что их отношение остается постоянным:

$$\frac{\Delta V_0}{u_0} = \frac{\Delta V}{u}.$$

Если бы это было не так, то реагенты накапливались бы в реакторе, что не согласуется со стационарным режимом.

Запишем кинетическое уравнение для выделенной области реактора

$$\frac{d\xi}{dt} = W \cdot \Delta V,$$

где W – скорость химической реакции, а ξ – химическая переменная. Чтобы преобразовать уравнение к более удобному для использования виду, перейдем к безразмерной переменной $y = \frac{\xi}{n_0}$, где n_0 – начальное количество молекул в выделенном объеме.

Также разделим левую и правую части уравнения на объемную скорость движения u :

$$\frac{d\xi}{n_0 u dt} = W \cdot \frac{\Delta V}{n_0 u} = W \cdot \frac{\Delta V_0}{n_0 u_0}.$$

Заметим, что $u dt = dV$ – объем реактора, который проходит рассматриваемая подсистема за время dt , а $\frac{n_0}{\Delta V_0} = C$ – концентрация газа, которая постоянна по всей длине реактора:

$$\frac{dy}{dV} = \frac{W}{u_0 C}.$$

Чтобы найти степень превращения на выходе из реактора, нужно проинтегрировать уравнение по всему объему V реактора:

$$\int_0^y \frac{dy}{W} = \int_0^V \frac{dV}{u_0 C} = \frac{1}{C} \frac{V}{u_0},$$

$$\boxed{\int_0^y \frac{dy}{W} = \frac{\tau}{C}}, \quad (3.25)$$

где τ – **время контакта** реакционной смеси.

Рассмотрим несколько простых **примеров**.

Мономолекулярное превращение $A \xrightarrow{k} B$ при начальном условии $C_A = C$, $C_B = 0$. Скорость реакции в соответствии с выражением (3.23)

$$W = k \cdot C_A = k \cdot C \cdot \frac{N_0 - \xi}{N_0} = k \cdot C \cdot (1 - y).$$

Степень превращения на выходе реактора:

$$\int_0^y \frac{dy}{k \cdot C \cdot (1 - x)} = -\frac{1}{k \cdot C} \ln(1 - y) = \frac{\tau}{C},$$

⇓

$$y = 1 - e^{-k \cdot \tau},$$

⇓

$$C_A = C \cdot e^{-k \cdot \tau}, \quad C_B = C \cdot (1 - e^{-k \cdot \tau}).$$

Эти решения полностью совпадают с решениями той же задачи для замкнутого реактора, если предположить что реак-

ция остановлена в момент τ . Тот же результат получится и для других реакций, не изменяющих общего числа молей, а также в случае сильного разбавления реакционной смеси инертным газом.

Бимолекулярная реакция $B + C \xrightarrow{k} A$ при начальном условии $C_C = C_B = C$, $C_A = 0$. Скорость реакции определяется выражением (3.24):

$$W = k \cdot C_B C_C = k \cdot 4C^2 \cdot \left(\frac{1-y}{2-y} \right)^2,$$

а состав смеси на выходе находим интегрированием уравнения (3.25):

$$\int_0^y \frac{(2-y)^2 dy}{k \cdot 4C^2 \cdot (1-y)^2} = -\frac{1}{k \cdot 4C^2} \int_0^y \left[\frac{1}{(1-y)^2} + \frac{2}{(1-y)} + 1 \right] \cdot dy = \frac{\tau}{C},$$

↓

$$\frac{1}{1-y} - 1 - 2\ln(1-y) + y = 4k \cdot C \cdot \tau.$$

Уравнение на y может быть решено только численно, однако достаточно простые аналитические выражения можно получить в предельных случаях

$$y \approx 0,$$

↓

$$y = k \cdot C \cdot \tau,$$

↓

$$C_B = C_C = C \cdot (1 - k \cdot C \cdot \tau)$$

и

$$y \approx 1,$$

↓

$$\frac{1}{1-y} = 4k \cdot C \cdot \tau,$$

↓

$$C_B = C_C = \frac{1}{4 \cdot k \cdot \tau}.$$

3.9.2. Проточный реактор идеального смешения

Представляет собой проточный сосуд, в котором благодаря интенсивному перемешиванию устанавливается одна и та же концентрация по всему объёму реактора (рис. 3.5). Поэтому

му реактор идеального смешения часто называют безградиентным. Еще одно название – проточно-циркуляционный – связано с одной из практических реализаций данного типа реакторов.

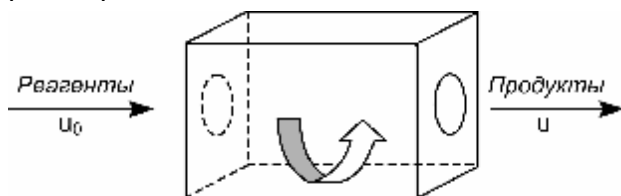


Рис. 3.5. Реактор идеального смешения

Для достижения постоянства концентрации по всему объему реактора скорость перемешивания должна быть много больше скорости химической реакции. Другими словами, характеристическое время перемешивания должно быть во много раз меньше характеристического времени реакции. Кинетическое уравнение для реактора идеального смешения должно учитывать подвод реагентов и отвод продуктов из реактора:

$$\frac{dN_i}{dt} = \nu_i \cdot W \cdot V + C_{i0}u_0 - C_i u,$$

где N_i – количество молекул реагента или продукта; ν_i – соответствующий стехиометрический коэффициент; C_{i0} и C_i – концентрации рассматриваемого вещества на входе и выходе из реактора (концентрация на выходе из реактора равна концентрации внутри!); u_0 – объемная скорость подачи реагентов; u – объемная скорость отвода продуктов из реактора.

Поскольку объем реактора не меняется, его можно внести под знак дифференциала:

$$\frac{dN_i}{Vdt} = \frac{dC_i}{dt} = \nu_i \cdot W + C_{i0} \frac{u_0}{V} - \frac{u}{V}. \quad (3.26)$$

Наиболее важен для практики стационарный режим работы реактора $\frac{dC_i}{dt} = 0$. Рассмотрим процедуру определения стационарной концентрации продуктов на выходе реактора на

примере бимолекулярной реакции $B + C \xrightarrow{k} A$ при начальном условии $C_C = C_B = C$, $C_A = 0$.

Поскольку реакция идет с изменением объема, необходимо учитывать, что объемная скорость u на выходе реактора отличается от скорости u_0 подачи газа на вход реактора:

$$\frac{u}{u_0} = \frac{2-y}{2},$$

где $0 \leq y \leq 1$ – степень превращения.

Выразим через степень превращения концентрации C_B и C_C :

$$C_B = C_C = 2C \cdot \frac{1-y}{2-y}$$

и скорость реакции:

$$W = k \cdot C_B C_C = k \cdot 4C^2 \cdot \left(\frac{1-y}{2-y} \right)^2.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (3.26), получаем уравнение на y :

$$-k \cdot 4C^2 \cdot \left(\frac{1-y}{2-y} \right)^2 + C \frac{u_0}{V} - 2C \cdot \frac{1-y}{2-y} \cdot \frac{u_0}{V} \cdot \frac{2-y}{2} = 0,$$

⇓

$$-k \cdot 4C^2 \cdot \left(\frac{1-y}{2-y} \right)^2 + \frac{1}{\tau} \cdot C \cdot x = 0,$$

где τ – время контакта. Решение этого уравнения третьего порядка позволяет найти стационарную степень превращения и концентрации реагентов в реакторе идеального смешения.

Учебное издание

Замараев К. И.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Курс лекций

Часть 1

Второе издание, дополненное

Подписано в печать	2004	Формат 60x84/16	
Печать офсетная.		Уч.-изд.л.	
Тираж	экз.	Заказ №	
		Цена	р.

Редакционно-издательский отдел Новосибирского университета; участок оперативной полиграфии НГУ; 630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.

Компьютерная верстка
Н. А. Чистякова

Подготовка электронной версии: Климова Ю.В., Спиридонов А.А.
Институт катализа СО РАН. 2018