

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Кафедра физической химии

А.А. Кубасов

Химическая кинетика и катализ

Часть 1

Статистически равновесная феноменологическая кинетика

Часть 1. Феноменологическая кинетика

Глава 1. Основные определения и постулаты

Глава 2. Кинетика простых необратимых реакций в реакторе периодического действия

Допущено Советом УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов, обучающихся по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 - Химия

(<http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/01.pdf>)

*Электронная версия подготовлена на основе издания:
А.А.Кубасов «Химическая кинетика и катализ. Часть 1»,
Москва: Изд-во Московского университета, 2004 г.*

Предисловие

Настоящее учебное пособие является первой частью готовящейся к изданию книги по программе дисциплины «Физическая химия. Кинетика и катализ».

В основу издания положено содержание лекций, читаемых автором в течение многих лет на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова студентам специализированной 410 группы «Высокомолекулярные соединения», а также материал, используемый автором при проведении семинаров (по физической химии - для студентов специализированной физико-химической 311 группы, и по математическим методам в химии – для студентов специализированной 413 группы химиков-вычислителей). Отдельные разделы использованы при чтении спецкурса студентам – дипломникам 414 группы.

Настоящий выпуск содержит материал по разделу **«Феноменологическая Химическая Кинетика»**.

Изложены основные понятия и постулаты химической кинетики, дан анализ кинетики процессов в статическом и проточном реакторах, рассмотрены некоторые нетрадиционные методы изучения кинетики химических реакций, а также приведены особенности цепных, автокаталитических и колебательных реакций. Обсуждены также методы анализа сложных реакций с использованием линейной алгебры и теории графов.

В последующих двух частях будет изложен материал разделов:

«Теоретические основы химической кинетики» и «Катализ».

Материал выпусков данного учебного пособия несколько шире читаемого автором лекционного курса и предназначен для углубленного изучения отдельных ключевых вопросов физической химии.

Автор благодарен проф. Н.Ф. Степанову, проф. Б.В. Романовскому и доц. Л.Е. Китаеву за ценные замечания при неоднократном обсуждении отдельных вопросов курса.

А также м. н. с. Е.Я. Ермаковой, помощь которой при редактировании и оформлении текста сделала возможной подготовку книги к изданию.

Особая признательность автора студентам 410, 311, 413 и 414 групп химического факультета МГУ, работавшим с книгой в ее электронном варианте и сделавшим ряд очень полезных замечаний и дополнений.

Автор был бы признателен за предложения от читателей, направленные на совершенствование учебного материала.

Химическая кинетика и катализ.

Предмет химической кинетики.

Основными разделами физической химии являются строение вещества, химическая термодинамика и химическая кинетика. Изучая свойства веществ в разделе «Строение молекул», можно получить представление о возможной реакционной способности какой-либо молекулы (отдавать протон, присоединять другие молекулы по двойной связи и т.п.) и составить уравнение предполагаемой химической реакции. Анализ термодинамических свойств системы позволяет определить направление химического превращения, оценить соотношение исходных веществ и получаемых продуктов при достижении равновесия.

Так, из расчета термодинамического равновесия следует, что при температурах выше 250 - 300°С предпочтителен термический крекинг углеводородов с образованием олефина и парафина, а ниже - алкилирование парафина олефином. Причем при изменении температуры значение константы равновесия может изменяться на несколько порядков: при взаимодействии этана и этилена с образованием н-бутана при 300К константа равновесия, K_p , равна $1,48 \cdot 10^9$, а при 800К 0,11. Еще большая разница для дегидрирования циклогексана до бензола и водорода: $K_p(300\text{К}) = 1,15 \cdot 10^{-17}$, $K_p(800\text{К}) = 1,46 \cdot 10^8$. Однако, термодинамический анализ, рассматривая начальные и конечные состояния системы, не дает ответа на два важных вопроса: как происходит превращение и будет ли оно протекать с заметной скоростью за определенное время. Самый наглядный пример: в системе H_2 , O_2 и H_2O термодинамически выгодно образование воды, однако смесь водорода и кислорода может существовать длительное время без химического взаимодействия. Введение платины при комнатной температуре приводит к воспламенению. Другим примером может быть синтез аммиака при комнатной температуре. По термодинамическим соображениям эта реакция возможна ($\Delta G^\circ < 0$). Но, очевидно, что одновременное соударение 4-х молекул ($N_2 + 3H_2$) в газовой фазе маловероятно, т.е. реакция получения аммиака состоит из нескольких стадий. Причем первая из них имеет довольно значительное положительное изменение ΔG° , поэтому даже в присутствии гетерогенных катализаторов она при комнатной температуре в заметной степени не протекает. Можно получить и хранить бутен-1, но по термодинамическим расчетам при 300К в равновесии будут находиться (в мольных долях): бутена -1 0,01, цис-бутена -2 0,06, транс-бутена - 2 0,21 и изобутена 0,72. В присутствии оксида алюминия превращение бутена - 1 будет наблюдаться, но в начале в продуктах будет больше термодинамически менее стабильного цис - бутена-2.

Очевидно, что достаточно сложные молекулы могут превращаться в целый набор

различных продуктов. Например, этиловый спирт способен давать олефин, эфир, альдегид, кикислоту, дивинил. Понятно, что скорости этих процессов и вероятность преимущественного получения какого-либо продукта зависят от условий опытов, различных воздействий на систему, в частности, от присутствия катализатора, облучения. В свою очередь многие продукты реакции способны к дальнейшим превращениям. А развитие теории и техники эксперимента привело к пониманию того, что большая часть превращений происходит с образованием неустойчивых промежуточных соединений. Следовательно, для рассмотрения поведения системы важны не только ее начальное и конечное состояния, но и путь достижения последнего.

Взаимодействие молекул разной природы протекает с разрывом одних и образованием других химических связей. Из разделов строения вещества и химической термодинамики известно, что энергия межмолекулярного взаимодействия нейтральных молекул превышает kT , энергию относительного движения молекул, только при их практически непосредственном контакте (расстояние между молекулами порядка 1Å), т.к. кривая потенциала взаимодействия крутая. Для заряженных частиц это расстояние будет больше.

	Потенциал	E	$T(K)$
Ион - ион	$Z_1Z_2e^2/r$	278	33436
Ион - диполь	$-Z_1e\mu_2 \cos\theta/r^2$	17,4	2093
Ион – наведенный диполь	$-2\alpha_2(Z_1e)^2/r^4$	3,34	402
Диполь – наведенный диполь	$-\alpha_2\mu_1^2 (3 \cos^2\theta + 1)/2r^6$	2,17	261

E (кДж/моль) – энергия взаимодействия на расстоянии 5Å , $T(K)$ – температура, соответствующая такому же значению кинетической энергии

На ббльшие расстояния, как это показывает квантовая механика, малые частицы (электрон, протон) могут туннелировать. Так в реакции, протекающей с переносом электрона по гарпунному механизму, $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$, перескок электрона может происходить на расстоянии до 4Å . Но такие процессы в химии не так часты.

Кроме того, в газовой фазе одновременное соударение более чем двух молекул маловероятно. Как правило, превращение молекул одной химической природы (распад, изомеризация) возможно лишь при переносе энергии на исходную молекулу, происходящем в момент соударения. Известно, при одних и тех же условиях молекулы обладают различными скоростями движения (распределение Максвелла - Больцмана). Имеется также вероятность возбуждения колебательных, вращательных и электронных состояний. Эти характеристики сталкивающихся частиц влияют на скорость их

взаимодействия. Определенную роль играет окружающая среда (растворитель, соударения со стенками, наличие излучения и т.п.). Становится понятным, что путь реакции может быть сложным и зависеть от свойств системы и условий опыта.

Процессы превращений, в которых из исходных веществ, ионов, радикалов образуются новые химические вещества, ионы, радикалы, являются сложными и состоящими из нескольких последовательных стадий. Среди них могут быть чисто физические: диффузия компонентов в объеме реактора или в объеме твердой фазы, к внешней и внутренней поверхности зерна катализатора перед актом взаимодействия, которое происходит при сближении частиц на расстояние несколько Å . Кроме того, в ходе химического превращения могут образовываться новые фазы. При образовании твердой фазы на скорость ее образования влияет скорость образования зародышей и размер растущего зародыша новой фазы. В открытом реакторе легко летучий компонент может испаряться и количество его в жидкой фазе, в которой происходит взаимодействие, может уменьшаться. В гетерогенной системе будет происходить адсорбция на поверхности раздела и, если реакция происходит в адсорбционном объеме, то при быстрой стадии химического взаимодействия и отсутствии диффузионного торможения, скорость всего превращения может определяться скоростью адсорбции - физико-химического по своей природе процесса.

Т.е. наряду с химическим взаимодействием в реакционной системе могут проходить различные физические процессы. Не привлекая математику, легко понять, что в последовательных стадиях скорость превращения будет определяться скоростью самого медленного, а в параллельных – самого быстрого из происходящих процессов. И тогда скорость образования желаемого продукта может определяться не скоростью взаимодействия реагентов, а скоростью физической стадии, если ее скорость меньше скорости химического взаимодействия. Здесь химическая кинетика смыкается с физической. Физическая кинетика – микроскопическая теория процессов в неравновесных средах, изучающая процессы переноса энергии, импульса, заряда и вещества. При этом химический состав и строение молекул не изменяются. Влияние макроскопических физических процессов переноса массы и тепла на протекание процессов в химии принято называть макрокинетикой. Но может быть определяющей скоростью передачи энергии: протекание реакций под действием света (фотохимия) или при облучении частицами высокой энергии (радиационная химия). В таких случаях первая стадия поглощения энергии будет определяться не концентрациями реагентов, а интенсивностью воздействия (числом поглощенных квантов в фотохимии).

Из статистической термодинамики известно, что реагирующие молекулы обладают

различной энергией поступательных и внутренних степеней свободы. Превращение будет протекать при взаимодействии молекул, обладающих энергией равной или превышающей некоторое пороговое значение – энергия активации, E . При этом доля молекул, способных к превращению, должна в ходе реакции уменьшаться. Однако процессы релаксации энергии восстанавливают статистически равновесное распределение энергии. Таким образом, превращение молекул состоит из двух стадий: собственно химической реакции и процесса перераспределения энергии между степенями свободы. Если скорость стадии химической реакции заметно меньше скорости релаксации энергии, то скорость процесса превращения будет определяться именно этой стадией. Быстрые стадии релаксации энергии будут восстанавливать статистически равновесное распределение энергии и для объяснения закономерностей динамики химических систем можно привлекать положения статистической термодинамики. Обычно это наблюдается при выполнении соотношения $E > 5RT$. Но для процессов, в которых для превращения молекул не требуется активация, скорость может определяться перераспределением энергии – физическая стадия. Химическая кинетика имеет дело, как правило, с превращениями, скорость которых определяется химической стадией. Процессы, для которых необходимо учитывать скорость физической стадии, являются предметом неравновесной химической кинетики. Кроме того, особенно при больших значениях концентрации свойства системы не описываются уравнениями термодинамики идеальных систем, что следует учитывать и в химической кинетике. Вводят понятие коэффициента активности, и это будет неидеальная химическая кинетика.

В нашем курсе будем рассматривать, в основном, идеальную равновесную кинетику – т.е. процессы, протекающие без нарушения статистически равновесного распределения энергии по степеням свободы. В некоторых случаях будем рассматривать и процессы, скорость которых зависит и от физических стадий (фотохимия, радиационная химия, гетерогенный катализ).

Путь химической реакции называют механизмом. Это понятие подразумевает знание всех этапов превращения из исходных соединений в конечные, природы всех промежуточных соединений, распределения энергии для всех участников реакции, влияния условий проведения превращения, а в гетерогенной кинетике и свойств поверхности, характера адсорбции реагентов и продуктов, процессов тепло - и массопереноса. В формальной кинетике часто используют понятие механизма и для обозначения набора простых реакций превращения исходных веществ в продукты через определенные промежуточные состояния, достаточного для описания кинетики процесса. Однако, согласно рекомендациям ИЮПАК, в данном случае следует использовать

понятие «кинетическая схема процесса» или просто схема.

Рассмотрение механизмов химических превращений, изучение влияния на них и на скорость превращения внутренних и внешних параметров и есть предмет химической кинетики. Достаточно условно можно разделить предмет статистически равновесной химической кинетики на три основных раздела.

Описание зависимости скорости реакции от времени, температуры и количества участвующих в превращении веществ, а также и других внешних воздействий на основе предполагаемой кинетической схемы - феноменологическая (формальная) кинетика. При этом может решаться как прямая задача: расчет кинетического поведения участников превращения при заданной схеме реакции и известным константам скорости, так и обратная: нахождение схемы реакции и кинетических параметров по данным опыта.

Вычисление значений констант скоростей и энергий активации реакции с использованием молекулярных постоянных на основе теории строения молекул и статистической физики - теоретическая кинетика или химическая физика.

Описание закономерностей протекания химических процессов при тепло - и массопереносе - макрокинетика.

Очевидным образом нужно ввести еще несколько понятий.

Кинетика гомогенных процессов изучает реакции, протекающие в гомогенной (однородной) среде (растворы, в том числе и твердые, газовые реакции). Реагирующие вещества могут находиться в разных фазах и реакции протекают на поверхности раздела фаз - это предмет гетерогенной кинетики. В случае реакций на поверхности также можно различать гомофазные превращения (оба реагента адсорбированы) и гетерофазные (один реагент адсорбирован, другой взаимодействует ударом из газовой фазы). В газовых системах взаимодействие происходит во всем объеме реактора, в конденсированных средах реакция ограничена объемом раствора (гомогенные системы) или поверхностью раздела фаз (гетерогенные системы). Возникает понятие реакционного пространства, т.е. того объема, в котором протекает превращение.

В общем случае аппаратом для проведения химического превращения является какой либо сосуд заданного объема и содержащий реакционную смесь. В ходе превращения может происходить разогрев или охлаждение системы за счет тепла, выделяющегося или поглощающегося в ходе эксперимента. Возможно также возникновение градиентов концентрации, связанных с процессами диффузии, наличием перепада давления в узкой трубке проточного реактора. Эти изменения могут быть функциями времени или геометрии реактора.

Одновременное решение для такой многопараметрической задачи сложно или

просто невозможно. Поэтому в реальных исследованиях пытаются частично или полностью устранить градиенты массы и температуры. Это позволяет провести классификацию различных режимов проведения кинетических опытов.

Реакции могут протекать при постоянном объеме (закрытые сосуды для газовых реакций или в жидкой фазе, объем которой считают обычно постоянным) или при постоянном давлении (реакции в потоке в открытой системе). В первом случае скорость реакции не зависит от положения точки измерения в объеме реактора, если устранено влияние диффузии (созданы условия идеального перемешивания), - реактор периодического действия. В потоке скорость реакции будет меняться по объему реактора, причем можно задавать режим постоянного потока без перемешивания - режим идеального вытеснения. Если мы создаем условия, позволяющие считать концентрацию постоянной во всем объеме реактора, то будет режим полного (идеального) смешения. По аппаратному оформлению реакторы могут быть изотермическими (во время опыта температуру поддерживают постоянной) или адиабатическими (теплообмен с окружающей средой практически отсутствует). Можно проводить превращение и при постоянном изменении внешних условий - нестационарные (неизотермические). Математическое описание таких систем будет различным.

Обычно опыты проводят, измеряя концентрацию участников превращения как функцию времени опыта или скорости подачи (времени пребывания в реакторе) исходного вещества. Математическая обработка результатов опыта требует или графического дифференцирования получаемой зависимости, или интегрирования дифференциальных уравнений скорости. Такие методы называют интегральными. Если при проведении опыта использовать циркуляцию смеси со скоростью, превышающей скорости подачи исходного вещества в реактор, то градиенты концентрации отсутствуют, и непосредственно по данным опыта определяем скорость реакции. Такие методы называют безградиентными (в зарубежной литературе – дифференциальными).

Часть I. Феноменологическая кинетика.

При изучении кинетики в реакторе периодического действия получают кривую

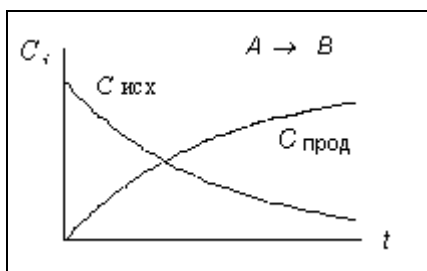


рис. 1

зависимости изменения количества участников превращения от времени: кинетическую кривую (рис. 1).

При изучении кинетики в потоке обычно при изменении скорости подачи исходной смеси постоянного состава в реактор измеряют концентрации на выходе из реактора, а в некоторых методах и от времени. Математическое уравнение, описывающее ход кривой, можно просто подобрать на ЭВМ, но оно не будет иметь физического смысла.

Задача химической кинетики состоит в том, чтобы на основе сформулированных законов и постулатов и предполагаемой схемы получить уравнение, описывающее ход этой кривой: уравнение кинетической кривой. В него обязательно входит начальная концентрация. Такое уравнение содержит постоянные при заданных условиях опыта величины, характерные для данного превращения (константы скорости, энергии активации, а иногда и константы равновесия), и позволяет выразить количество вещества в заданный момент времени. Особенностью протекания химических превращений является то, что образование продуктов в заметных количествах в разных реакциях происходит за существенно разное время. Так гидролиз сахарозы требует несколько часов, а рекомбинация метильных радикалов – несколько микросекунд. Это требует использования разнообразных методов измерений.

Глава 1. Основные определения и постулаты

Скорость химической реакции.

Обычно принято рассматривать превращение исходных веществ, количество которых в ходе эксперимента уменьшается. Для описания этого процесса во времени требуется введение понятия скорости превращения. Химическая реакция может протекать (кроме самопроизвольного распада) только при непосредственном контакте (соударении) реагирующих частиц. Если в результате соударения сразу получаются только предполагаемые продукты, такую реакцию называют простой (используют и понятие элементарная) реакцией. При этом обычно преодолевается только один энергетический барьер. Однако в некоторых случаях наличие энергетического барьера не обязательно (реакции рекомбинации радикалов, взаимодействие разноименных ионов в растворе).

Понятно, что такое определение реакции как элементарной при квантовохимическом рассмотрении будет нестрогим. Там простая реакция будет суммой элементарных актов превращения частиц в определенном квантовом состоянии в продукты, также характеризуемых определенным набором квантовых чисел. Так, при взаимодействии $He^+ + O_2$ получаются He , атом O и ион O^+ , причем атом и ион кислорода могут быть в разных электронных состояниях. Поэтому более строго использовать понятие простая реакция. Если превращение состоит из нескольких простых реакций (обратимые, параллельные, последовательные и их различные комбинации), такую реакцию называем сложной.

Число актов взаимодействия с образованием продуктов в единицу времени в единице реакционного пространства называют числом пробегов реакции. Но чаще пользуются понятием скорость химической реакции, определяемой как число частиц, превращающихся или образующихся в реакции, в единицу времени в единице объема реакционного пространства, V . В газовой фазе превращение происходит во всем объеме реактора, в жидкой – в объеме раствора, в гетерогенных системах – в объеме поверхностного слоя. При неизменности ориентации молекул относительно поверхности число превращающихся частиц можно относить к единице площади поверхности. Очевидно, что изменение числа частиц в единице объема реакционного пространства за счет физических процессов (испарение, разбавление, удаление из объема каким-либо другим способом) не должно входить в определение скорости химической реакции.

В опытах определяют среднюю скорость, т.е. число превратившихся (получившихся) частиц, ΔN , за конечный, хотя бы и малый промежуток времени Δt : $W = \pm \Delta N / (V \Delta t)$. Скорость химической реакции обычно считаем положительной величиной¹.

Величина Δt должна быть выбрана с таким расчетом, чтобы за этот промежуток израсходовалось или образовалось превышающее точность выбранного метода анализа количество вещества. В пределе этот интервал не может быть меньше времени колебания атомов по связи в молекулах (10^{-13} с). Значение определяемой таким образом скорости относится к средним значениям времени, объема и числа частиц на выбранном интервале. Поскольку скорость является непрерывной функцией времени и числа частиц, можем перейти к бесконечно малой величине времени. Тогда $W = \pm dN / (V dt)$. Очевидно, что для исходного вещества dN будет отрицательно, и в уравнении для расчета скорости реакции должен быть поставлен знак $-$, а для продуктов $+$. Скорость реакции в СИ имеет размерность моль/м³·с, но обычно ее принято относить к объему, выраженному в литрах

¹ В случае последовательных и колебательных реакций знак изменения количества вещества во времени может меняться.

или в см³.

Если в ходе превращения объем реакционного пространства не меняется (замкнутая система постоянного объема), то можно $dN/(Vdt)$ заменить на dc/dt , где c - концентрация вещества. Выражение для скорости превращения тогда будет иметь вид: $r = \pm dC/dt$. Если объем реакционного пространства меняется во времени (реакции в растворах при заметном различии в плотности реагентов и продуктов; сгорание топлива в цилиндре двигателя с движущимся поршнем; реакции в потоке, когда в результате реакции число молекул меняется, а давление остается практически постоянным), то это

необходимо учесть. Тогда мы получим уравнение: $\frac{d(N/V)}{dt} = \frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} - \frac{N}{V^2} \frac{dV}{dt}$, где первое слагаемое будет соответствовать скорости химической реакции со знаком минус (для исходного вещества), а второе - отражать изменение реакционного объема в ходе реакции.

Если в системе протекает реакция $\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \nu_C C + \nu_D D + \dots$, то очевидно, что скорости расходования веществ A, B, \dots и образования C, D, \dots могут различаться, если стехиометрические коэффициенты веществ различны. Поэтому используют такое

определение скорости: $r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dc_i}{dt}$, где ν_i - стехиометрический коэффициент вещества

i . При такой записи скорости превращения (получения) каждого вещества будут равны. Различия в способах расчета скорости могут привести к некоторым неопределенностям. Поэтому по правилам ИЮПАК рекомендовано использовать разные понятия для определения скорости.

Скорость превращения: изменение степени полноты реакции или химической переменной во времени: $d\xi/dt$ {моль/с}. В этом выражении использовано понятие степени

полноты реакции (химическая переменная, введенная Жуге - Де Донде), $\xi = \frac{N_i - N_{i,0}}{\nu_i}$, и

$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$. В начале реакции $\xi = 0$. Тогда нет необходимости учитывать

стехиометрические коэффициенты, и химическая переменная всегда положительна.

Существует понятие скорости реакции (удельной скорости превращения): $\nu = \frac{d\xi}{Vdt}$.

Такую скорость обычно обозначают как ν , что представляется не вполне удобным, так как аналогичный символ используется при расчетах скорости подачи вещества в

проточный реактор. При постоянном объеме $\nu = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc}{dt}$. Отметим, что так скорость

реакции можно определить только при постоянной и известной стехиометрии. Величину dc/dt обозначают также как r : скорость изменения концентрации вещества. Можно также использовать обозначение r_p - скорость, определяемая по изменению давления и т.п., указывая в виде индекса параметр, по которому производится расчет (поверхностные концентрации, объемные). Значения v и r могут различаться по абсолютной величине и будут равны только при стехиометрическом коэффициенте равном 1.

В кинетических исследованиях часто используют безразмерную величину, характеризующую глубину протекания реакции: степень превращения, т.е. количество превратившегося вещества (или концентрация), отнесенное к исходному количеству (концентрации) и обозначаемую обычно как u или α .

Основной постулат химической кинетики

Химическое превращение происходит при взаимодействии молекул, т.е. скорость пропорциональна числу соударений молекул, а, следовательно, и их концентрации, что следует из статистической термодинамики. Это справедливо и для реакций распада, требующих энергии активации. Отсюда следует важный вывод о том, что при постоянной температуре среды скорость простой реакции в любой заданный момент времени пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в этот момент времени, возведенных в степень, соответствующую стехиометрическому коэффициенту. Это правило неоднократно подтверждено опытами и составляет содержание основного постулата химической кинетики. Последний применим при небольших концентрациях исходных веществ (при больших может возникнуть необходимость введения коэффициента активности) и только к простым реакциям, так как в сложных скорость превращения вещества может определяться скоростью протекания нескольких простых реакций и задается несколькими слагаемыми. Далее увидим, что этот постулат тесно связан с законом действующих масс в термодинамике.

Очевидно, что в химической кинетике при рассмотрении реакций взаимного превращения веществ при неизменном элементном составе в закрытой системе достаточно точно должен выполняться закон сохранения массы (сейчас измерен дефект массы для некоторых реакций, но его величина пренебрежимо мала). Это позволяет записывать уравнения материального баланса, упрощающие в ряде случаев вычисления. В изолированных системах также достаточно точно выполним и закон сохранения энергии.

Уравнение, отражающее зависимость скорости реакции от концентраций участников превращения, называют кинетическим. В него могут и не входить начальные концентрации. В соответствии со сказанным, для реакции $\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \nu_C C + \nu_D D +$

..., мы можем определить скорость (r_c) изменения концентрации вещества A при постоянном объеме по уравнению: $r_c = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} \dots$. При протекании химических реакций частицы в системе, как правило, статистически независимы, т.е. будет верно утверждение, что при увеличении концентрации A в n раз скорость увеличится в n^{ν_A} раз.

Вернемся к основному постулату химической кинетики. Область определения концентрации c положительна: $0 \leq c_i \leq \infty$, а k – коэффициент пропорциональности, не зависящий от нее. При значениях $c = 1$, он равен удельной скорости химической реакции и называется константой скорости химической реакции. В случае сложных процессов такой коэффициент пропорциональности в последнее время принято определять как кинетический коэффициент. Ниже будет показано, что он может быть комбинацией нескольких констант скорости отдельных простых стадий. Для элементарных актов аналогичной характеристикой будет вероятность перехода исходных веществ в определенном квантовом состоянии в конечные также в определенном квантовом состоянии, как бы микроскопическая константа скорости.

Коэффициент ν_i (порядок по веществу) соответствует числу молекул вещества, участвующих в превращении в случае простых реакций (стехиометрическому коэффициенту), или означает степень, в которую надо возвести соответствующую концентрацию для сложных. В последнем случае порядок по веществу в кинетическом уравнении может быть и не целым числом. Сумма порядков по каждому из превращающихся веществ дает порядок реакции. Так процесс $A + B \rightarrow \dots$, в котором порядки по A и B первые, будет реакций второго порядка.

В закрытой системе при постоянном подводе одного из веществ, обеспечивающем его концентрацию постоянной, или при содержании мало растворимой твердой фазы при условии, что скорость растворения велика, скорость превращения не будет зависеть от общего количества данного вещества в системе (нулевой порядок по данному веществу). Если в закрытой системе одно из исходных веществ присутствует в значительном избытке и его концентрация в пределах точности измерения не изменяется во времени, то мы получаем по нему псевдонулевой порядок. Очевидно, что истинно нулевого порядка в этом случае быть не может, а проявление подобной кинетической закономерности зависит от точности эксперимента. В таких случаях определяем эффективную константу скорости – произведение истинной константы и концентрации не изменяющегося количественно вещества.

Решение кинетического уравнения при задаваемых граничных условиях дает

возможность установить связь изменения концентрации во времени и начальных концентраций, т.е. получить уравнение кинетической кривой. По теореме Коши – Липшица – Горовица для функции $dc/dt = f(k,c)$ (f – автономная функция, т.к. t не входит в правую часть уравнения) при заданном при $t = 0$ значении c_0 существует единственное решение. Это есть математическая основа феноменологической химической кинетики. При решении надо учитывать, что может быть лимитирующий компонент, т.е. исходное количество которого таково, что в соответствии со стехиометрией реакции он может прореагировать целиком, а другие, количество которых больше, останутся еще в заметных количествах. Скорость реакции лучше в таком случае можно выражать через лимитирующее вещество, принимая (при большом избытке) количества остальных постоянными.

Определить скорость химической реакции можно графическим дифференцированием кинетической кривой. В соответствии с формой записи скорость химической реакции имеет размерность моль/л.с, а размерность константы скорости зависит от значений показателей степени, в которых концентрации реагентов входят в кинетическое уравнение (порядка по каждому веществу). Абсолютная величина константы скорости зависит от размерности концентрации и времени.

Введем понятие молекулярности реакции, под которой будем понимать число молекул каждого из веществ, участвующих в превращении. Очевидно, что молекулярность реакции равна сумме молекулярностей по каждому из компонентов. Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают и значение это, как правило, не превышает 3. Объясняется это тем, что даже тройное соударение маловероятно: число тройных соударений в газовой фазе при не очень больших давлениях примерно на 20 порядков меньше числа двойных. Исключение составляют реакции в растворе, где за счет образования сольватных комплексов тройные соударения более вероятны, чем в газовой фазе. В сложных реакциях порядок и молекулярность обычно не совпадают. Так очевидно, что реакция $3KClO \rightarrow KClO_3 + 2KCl$ сложная, и ее можно представить как двухстадийную:



Каждая простая реакция в этой схеме бимолекулярна.

Для дальнейшего анализа кинетических зависимостей нам понадобятся понятия обратимой и необратимой реакций. Из термодинамических соображений следует, что любая реакция должна проходить в обоих направлениях - образование продуктов и их превращение в исходные соединения. Однако в случае больших значений константы равновесия количество исходных веществ в равновесии ничтожно мало и зачастую не

может быть экспериментально определено. В соответствии с точностью используемого метода анализа мы можем перестать замечать исходные вещества в реакционной среде при разных значениях их начальных концентраций. В таких случаях можно говорить о том, что реакция прошла полностью, т.е. она необратима. Несмотря на условность понятия "необратимая реакция", такой прием позволяет упростить математические преобразования и широко используется в химической кинетике.

Глава 2. Кинетика простых необратимых реакций в реакторе периодического действия

Будем рассматривать в этом разделе реакции, протекающие в гомогенной среде при постоянном объеме реакционного пространства. Пусть в каждый момент времени концентрации всех веществ постоянны по всему объему (скорость диффузии много больше скорости химической реакции). Допустим также, что условия опыта позволяют поддерживать температуру постоянной во времени и по всему объему реактора.

Для необратимых реакций присутствие некоторых количеств продуктов в системе в начальный момент времени не влияет на скорость реакции и при введенных выше условиях текущая (значение в заданный момент времени) концентрация получающегося вещества будет больше определяемого по уравнению кинетической кривой значения на величину начальной концентрации.

Параграф 1. Реакции первого порядка.

Рассмотрим реакцию первого порядка: $A \rightarrow \sum v_i P_i$, где P_i означает один из продуктов, а знак \rightarrow указывает на то, что реакция протекает в одном направлении. Если $[A]$ - текущая концентрация вещества, то по основному постулату химической кинетики скорость превращения A будет определяться как $r = -d[A]/dt = k[A]$. Разделяя переменные и интегрируя при начальных условиях: $[A] = [A]_0$, $t = 0$, получим решение $[A] = [A]_0 e^{-kt}$.

Здесь k - константа скорости реакции первого порядка. Используют и другие обозначения: a - начальная концентрация исходного A , x - концентрация A , превратившегося в продукты к моменту времени. При этом $(a - x)$ будет соответствовать концентрации вещества A в момент времени t (текущая концентрация A). Тогда выражение для скорости реакции имеет вид: $r = \frac{-d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a - x)$. После деления переменных и интегрирования

при начальных условиях: при $t = 0$ $(a - x) = a$, получим $\ln \frac{a}{a - x} = kt$ или $a - x = a \exp(-kt)$

и $x = a[1 - \exp(-kt)]$.

Из полученных формул можно сделать следующие выводы:

- На графике в координатах $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ от t получим прямую.
- Время превращения исходного вещества на $\frac{1}{2}$ не зависит от начальной концентрации, $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

- Концентрация исходного вещества при бесконечном времени будет равной нулю.
- Скорость реакции будет также выражаться экспонентой: $r = k[A]_0 \exp(-kt)$.
- Величина $1/k$ имеет размерность времени. Подстановкой в кинетическое уравнение получим, что при $t = 1/k$ начальная концентрация A уменьшается в “ e ” раз.

Далее проведем некоторые преобразования. Положим, что в начале число молекул A равным N_{A_0} , а к моменту времени t : N_A . Очевидно, что $dN_A = -kN_A dt$. Т.е. $-dN_A$ равно числу молекул, прореагировавших за время от t до $t + dt$. По теореме о среднем и с учетом выражения для

$-dN_A$ можно определить среднее время жизни молекулы $\langle t \rangle$ или τ

$$\langle t \rangle = \frac{1}{N_{A_0}} \int_0^{N_{A_0}} t dN_A = \frac{1}{N_{A_0}} \int_0^{\infty} kt N_{A_0} \exp(-kt) dt, \text{ т.к. } N_A = N_{A_0} \exp(-kt). \text{ (При переходе в}$$

пределах интегрирования от N_A к t меняем знак выражения под интегралом). Предел, равный бесконечности, вводим из вышеупомянутого вывода о бесконечном времени достижения концентрации исходного вещества, равной нулю. Умножим и поделим

$$\text{полученное выражение на } k: \langle t \rangle = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} (kt) \exp(-kt) d(kt) = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} n \exp(-n) dn = \frac{1}{k}.$$

Интегрирование (под интегралом Γ функция Эйлера) дает результат $\langle t \rangle = 1/k$, т.е.

константа скорости реакции имеет смысл среднего времени жизни молекул исходного вещества, так называемое характеристическое время реакции.

Вспомнив, что скорость определяется касательной к кинетической кривой, получим еще одно важное соотношение. Начальная скорость превращения A равняется $\frac{[A]_0}{t_0}$, где t_0 -

время

пересечения касательной к начальному участку кинетической кривой с осью времени. Отсюда, с учетом кинетического уравнения, следует, что $[A]_0/t_0 = k[A]_0$, т.е.

$$t_0 = 1/k = \tau. \text{ Т.е. при любых начальных}$$

концентрациях $[A]_0$ касательные к начальному участку (начальные скорости) пересекут ось t при одном и том же значении, соответствующем среднему времени жизни молекул (рис. 2).

Рассмотрим теперь основную формулу кинети-

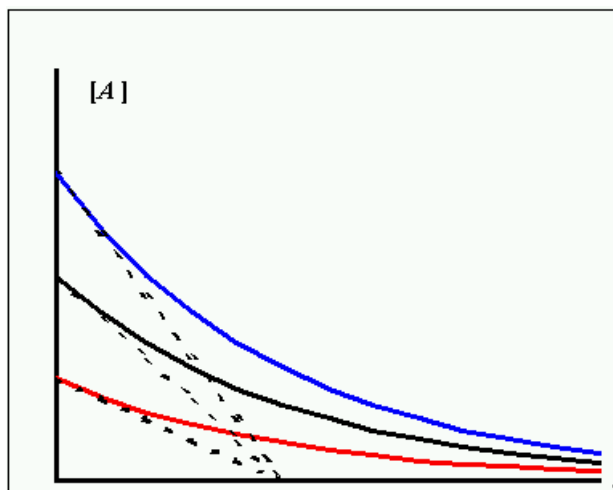


рис. 2

тики реакции первого порядка: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$. Строго говоря, протекание процесса превращения состоит из двух стадий: физической - перераспределение энергии и установление статистического равновесного распределения энергии и химической - собственно превращение молекул. В химической кинетике полагаем, что частицы статистически независимы, т.е. устанавливается равновесное распределение молекул по энергиям. Тогда при увеличении концентрации в n раз, скорость реакции растет также в n раз. Если умножить $[A]$ на постоянный коэффициент n , то получаем уравнение $-\frac{dn[A]}{dt} = kn[A]$. Поскольку n постоянная величина, то уравнение преобразуется в исходное.

Отсюда следуют два важных вывода. Во-первых, при изучении кинетики реакции первого порядка можно измерять не концентрацию, а любой из параметров, постоянно пропорциональный ей во всем интервале концентраций. Во вторых, кинетические кривые, измеренные при разных начальных концентрациях, можно привести к одной, если концентрации поделить на коэффициент их отношения к одной из них, выбранной в качестве стандартной. Такой способ обработки экспериментальных данных назовем инвариантом первого рода. Это так же, как и независимость $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации, может быть критерием выполнимости кинетики реакции 1-го порядка.

Если при изучении кинетики превращения мы измеряем концентрацию реагентов, то при постоянном объеме стехиометрия реакции (число получающихся различных продуктов)

не важна. Но если за ходом превращения следить по изменению давления, как это часто делают в газовой фазе, то стехиометрия реакции может влиять на результаты расчетов.

Например, кинетику разложения ацетона в газовой фазе можно изучать по изменению давления. В ходе реакции образуется три различных вещества, т.е. давление в системе будет расти. Рассмотрим общий случай смеси идеальных газов. Если в начале было только исходное вещество и образуется n продуктов (реакция $P \rightarrow nP_x$), то текущее давление $P = P_0 - P_x + nP_x$. Здесь P_0 - начальное давление, а P_x уменьшение давления за счет превращения исходного вещества. Текущее давление исходного вещества $P_A = P_0 - P_x$

$$\text{и } P_A = \frac{nP_0 - P}{n-1}. \text{ Для разложения ацетона получим } P_A = \frac{3P_0 - P}{2}.$$

На практике достаточно трудно определить время начала реакции, поэтому расчет по приведенным выше формулам не всегда корректен. Из выражения для текущей

концентрации исходного вещества легко получить соотношения $\frac{[A_1]}{[A_2]} = \exp(-kt(t_1 - t_2))$ и

$$\ln\left(\frac{[A_1]}{[A_2]}\right) = k\Delta t, \text{ в которые не входят время начала реакции и начальная концентрация.}$$

Рассмотрим теперь реакцию первого порядка в начальные моменты времени, когда x мало. Тогда, принимая, что $kt \ll 1$, после разложения экспоненты в ряд получим $x = akt$ и $\frac{dx}{dt} = ak = const$. Обычно трудно заметить отклонения от прямой линии при превращении исходного вещества на 10-15 %.

Если превращение идет в растворе, а плотности исходных веществ и продуктов заметно отличаются, или часть продукта выделяется в осадок, то нельзя применять приближение постоянства объема системы. Подобные рассуждения применимы и для реакций в газовой фазе в реакторе с подвижной стенкой, т.е. при постоянном давлении.

Например, для реакции $A \rightarrow B$ в идеальном растворе $V_{p-ра} = V_{p-теля} + V_A + V_B$. Тогда

$$V_A = \frac{A}{\rho_A} \text{ и } V_B = \frac{B}{\rho_B}, \text{ где } A \text{ и } B \text{ - количества веществ } A \text{ и } B, \text{ а } \rho_A \text{ и } \rho_B \text{ - их плотности.}$$

Оче-

$$\text{видно, что } dA/dt = dB/dt. \text{ Тогда } \frac{d[A]}{dt} = -k[A] - \frac{[A]\left(\frac{dA}{dt}\right)\Delta}{V}, \text{ где } \Delta = \frac{1}{\rho_A} - \frac{1}{\rho_B}, \text{ и}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k[A]^2 \Delta.$$

Рассмотрим теперь разложение ацетона в газе при постоянном P : $A(\text{г}) \rightarrow B(\text{г}) + C(\text{г}) + D(\text{г})$, где B , C , и D есть C_2H_4 , H_2 и CO . Проводим реакцию в сосуде с движущейся стенкой. Считаем газы идеальными и начальные концентрации продуктов равными нулю. После

достаточно простых преобразований получим $kt = \ln \left(\frac{\left(C_{A_0} \right) \left(1 + \frac{2RT}{P} C_A \right)}{\left(C_A \right) \left(1 + \frac{2RT}{P} C_{A_0} \right)} \right)$ и

$$\frac{V}{V_0} = \frac{3P/RT}{P/RT + 2C_A}. \text{ Отметим, что при постоянном значении } V: kt = \ln(C_0/C).$$

К превращениям первого порядка относятся изомеризация, разложение сложных молекул в газовой фазе. Некоторые реакции, например гидролиз в растворе, также могут быть рассмотрены как реакции первого порядка, поскольку концентрация воды, очевидно, более чем на порядок выше концентрации реагирующего вещества и ее изменение не будет влиять на скорость превращения.

Параграф 2. Реакции второго порядка.

Реакцию 2-го порядка в наиболее простом виде можно записать как $A + B \rightarrow \sum P_i$ и скорость ее в соответствии с основным постулатом химической кинетики будет рассчитываться по формуле $r = k(a-x)(b-x)$, где a и b - начальные концентрации исходных веществ, x - концентрация превратившихся A и B . После разделения переменных получим выражение $\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt$. В результате интегрирования

получаем: $kt = \left(\frac{1}{a-b} \right) \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$. Очевидно, что константа скорости реакции 2-го порядка

имеет размерность л/моль.с.

Введем новую переменную $D = \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$. В координатах $\ln(D)$ от t зависимость концентрации от времени имеет вид прямой линии. Полезно отметить, что для изучения кинетики подобной реакции не обязательно измерять концентрации обоих веществ. Из уравнения материального баланса получаем $[B] = [B_0] - [A_0] + [A]$ и $\ln \frac{[A]}{[B_0] - [A_0] + [A]}$ линейно зависит от времени.

Время полупревращения вещества A в данном случае: $\tau_{1/2} = \frac{\ln \frac{b}{2b-a}}{k(a-b)}$. Понятно,

что b должно быть больше $a/2$.

Если начальные концентрации исходных веществ совпадают или по второму порядку реагирует только одно исходное A , то предыдущее уравнение дает неопределенность. Для данных случаев кинетическое уравнение запишем в несколько ином виде. Если исходные вещества различны по природе, но концентрации их равны, то решением уравнения $r = k[A]^2$ будет $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$. Если реагирует одно вещество A , и в ходе эксперимента измеряют изменение его концентрации, то $r = 2k[A]^2$ и решение имеет вид $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$. (В одном акте превращаются две молекулы и в кинетическом уравнении из выражения для скорости переносим стехиометрический коэффициент 2 направо). Для времени полупревращения двух разных веществ при равных их начальных концентрациях получим выражение $\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$, т.е. в данном случае время полупревращения зависит от начальной концентрации. Спрямление кинетических кривых для реакции 2-го порядка достигается построением графика в координатах $1/[A]$ от t .

Допустим, что в реакции $2A \rightarrow \sum P_i$ мы изменяем начальную концентрацию в n раз. Тогда $-\frac{dn[A]}{dt} = 2kn^2[A]^2$ или $-\frac{dn^2[A]}{dnt} = 2kn^2[A]^2$. Т.е. в таком случае для получения одной кинетической кривой при разных начальных концентрациях необходимо концентрацию поделить, а время умножить на n . Такой метод назовем инвариантом 2-го рода.

Если концентрация одного из веществ будет взята в значительном избытке ($[B]_0 \gg [A]_0$), то в уравнении $r = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$ член $([B]_0 - x)$ будет практически постоянным, и мы получим псевдопервый порядок $r = k_{эф}([A]_0 - x)$. Выражение для эффективной константой скорости примет вид $k_{эф} = k([B]_0 - x)$.

Рассмотрим реакцию второго порядка в начальные моменты времени, когда x мало. Разлагая экспоненту в приведенном выше решении в ряд и полагая, что $a - x \approx a$, получим $k(a - b)t = \frac{(a - b)x}{ab}$, т.е. $x = abkt = const \cdot t$. Как и для реакции первого порядка при малом превращении концентрация исходного вещества линейно уменьшается во времени. Аналогичное выражение можно получить и из решения уравнения при условии одинаковых начальных концентраций: $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt = \frac{[A]_0 - [A]}{[A][A]_0}$ и

$$[A]_0 - [A] \approx kt[A]_0^2.$$

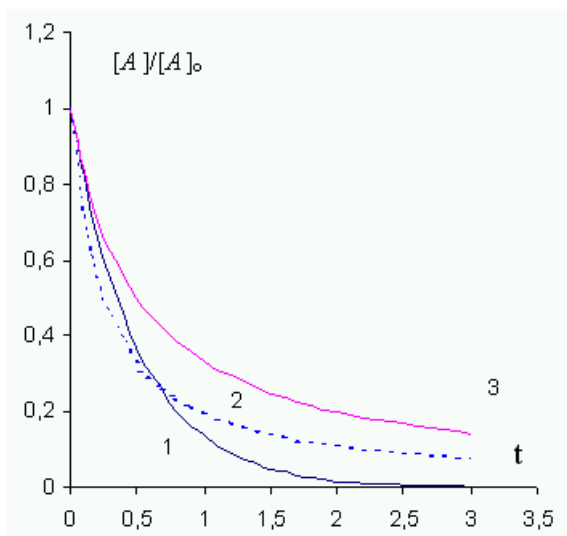


рис. 3

Сопоставим кинетические кривые реакций второго (кривая 2) и первого (кривая 1) порядков (рис. 3), откладывая на оси у изменение относительной концентрации исходного вещества $[A]/[A]_0$. Можно видеть, что при одинаковых численных значениях константы скорости в начальные моменты времени относительная концентрация исходного вещества в реакции второго порядка будет уменьшаться быстрее, а затем кинетические кривые пересекутся. Но, если мы запишем кинетическое уравнение реакции второго порядка в виде $r = k'[A]^2$, где $k' = 2k$, то кинетическая кривая

второго порядка (кривая 3) будет проходить выше при любых значениях времени. Для реакций первого и второго (третьего) порядков аналитическое выражение для определения времени пересечения получить нельзя (требуется совместное решение для экспоненциальной и показательной функций). Но анализ наклонов начальных участков

кинетических кривых дает $\frac{(dc/dt)_2}{(dc/dt)_1} = 2c_0$ при записи $r = 2kc^2$ и $\frac{(dc/dt)_2}{(dc/dt)_1} = c_0$ при записи

$r = kc^2$. Индексы 1 и 2 соответствуют первому и второму порядкам. Т.е. при $c_0 > 0,5$ в первом случае и при $c_0 > 1$ во втором, наклон кинетической кривой второго порядка будет более крутым. При этом мы учитываем то обстоятельство, что начальные участки кинетических кривых любого порядка практически прямолинейны. Таким образом, форма записи кинетического уравнения второго (и любого, отличного от первого) порядка может влиять на вид графика, а значения k и k' при этом будут различаться. Это необходимо учитывать в дальнейшем при сопоставлении рассчитанного по теории активных соударений значения константы скорости бимолекулярных реакций с результатами обработки опытных данных.

Параграф 3. Реакции других порядков

Реакция третьего порядка.

Реакции типа $A + B + C \rightarrow \dots$ практически не встречаются в газовой фазе, однако возможны в растворах. Решение общего случая для реакции третьего порядка достаточно сложно. Без вывода дадим общие решения.

$$A + B + C \rightarrow \sum P_i, \quad kt = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \ln \left(\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} + \left(\frac{b}{b-x} \right)^{a-c} + \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right) \text{ и}$$

для $2A + B \rightarrow \sum P_i$, введя $[B]_o/2 - [A] = \Delta$,

$$kt = \frac{2}{\Delta^2} \left(\Delta \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o^2} \right) + \ln \left(\frac{[A][B]_o}{[A]_o[B]} \right) \right).$$

Поэтому рассмотрим только превращение $A + B + C \rightarrow \sum P_i$ при условии, что исходные концентрации всех реагентов равны. Тогда $\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$, где $[A]$ - текущая

концентрация вещества A . Решением будет $2kt = \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_o^2}$ и

$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_o}$. Аналогично, в общем случае имеем уравнение $\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$, решение

которого для разных исходных веществ имеет вид $(n-1)kt = \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}}$ и

$\tau_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{k(n-1)[A]_o^{n-1}}$. При малых изменениях концентрации в начале реакции

$r = k[A][B][C] \approx k'$, где $k' = k[A]_o[B]_o[C]_o$, т.е. опять начальный участок кинетической кривой будет линейным.

Проанализируем возможность пересечения кинетических кривых второго и третьего порядков. Запишем уравнения скорости реакций в виде: 2-й порядок $r = 2kc^2$ и 3-

й порядок $r = 3kc^3$. Решения имеют вид: $2kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_o} \dots 6kt = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_o^2}$. При

равенстве констант скорости и начальных концентраций время пересечения кинетических

кривых будет определяться соотношением: $t_{\text{пер}} = \frac{3c_o - 2}{2kc_o}$. Положительное значение

времени будет при $c_o > 2/3$.

Реакции нулевого порядка.

Нулевой порядок характеризуется независимостью скорости от концентрации реагирующих веществ и скорость равна константе скорости: $r = k$. Кинетическое уравнение $-d[A]/dt = k$ имеет решение $kt = [A]_0 - [A]$. Т.е. концентрация A линейно уменьшается во времени. Если вспомнить анализ реакций 1 и 2-го порядков при малых степенях превращения, то очевидно, что во всех случаях концентрация изменяется в начале реакции линейно и невозможно в таких условиях различить реакции разных порядков по опытным данным. Отсюда следует важный для практики вывод, что изучение кинетики реакции при степенях превращения менее 0,15 не имеет смысла. Время полупревращения в реакции нулевого порядка вычисляется по уравнению $\tau_{1/2} = [A]_0 / 2k$.

В ряде случаев возможны реакции и дробных порядков. Так, в растворах, если реакция происходит между молекулой и ионом, образующимся при диссоциации, вероятен порядок 3/2. Аналогично и для газовой фазы при орто - пара превращении водорода, т.к. скорость реакции определяется стадией $H + p-H_2 \rightarrow o-H_2 + H$.

Реакция отрицательного первого порядка.

В ряде случаев (например, некоторые гетерогенные процессы) сложной кинетики можем наблюдать отрицательный первый порядок по реагирующему веществу. Решение уравнения $d[A]/dt = -k/[A]$ имеет вид $kt = \frac{[A]_0^2 - [A]^2}{2}$. Особенностью такой реакции является увеличение скорости во времени до бесконечности и остановка реакции при $t = [A]_0^2 / 2k$.

Параграф 4. Определение порядков реакций.

При решении обратной задачи важным является определение порядка простой реакции. Для установленного порядка можно записать уравнение кинетической кривой и определить значение константы скорости. Существуют различные методы.

Первым и наименее интересным является подстановка результатов измерений в какое-либо из известных уравнений. Правильность выбора уравнения проверяется по линейности получаемого графика в соответствующих координатах. Очевидно, что способ трудоемок, а если порядок не целочисленный, то вообще трудно определить его истинную величину.

Более надежным представляется способ обработки опытных данных, основанный

на анализе приведенных выше кинетических уравнений. Определить порядки по всем веществам сразу практически невозможно. Обычно поступают следующим образом. Все вещества, кроме одного, берут в избытке, величина которого зависит от желаемой точности обработки результатов. При этом можно принять нулевой порядок по этим веществам и определить порядок для одного из участников реакции, количество которого относительно мало. Или, предполагая определенную стехиометрию реакции, задают исходные концентрации в соотношениях стехиометрических коэффициентов. В этом случае определяют суммарный порядок реакции. Однако в реальных экспериментах стехиометрия точно неизвестна, поэтому чаще пользуются первым способом и скорость вычисляют по уравнению $r = k_{эф}[A]^n$. При этом в значение $k_{эф}$ кроме собственно константы скорости входят и концентрации других, кроме A , веществ, взятых в избытке.

Рассмотрим способ определения порядка реакции по скоростям превращения (метод Вант-Гоффа). Из общего выражения для скорости реакции по исходному веществу, превращающемуся в ходе реакции $\ln r = \ln\left(-\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) = \ln k + n \ln c$. Определив скорости и концентрации при двух разных значениях t , получим выражение для расчета порядка реакции:

$n = \ln\left\{\frac{(\Delta c'/\Delta t)/(\Delta c''/\Delta t)}{\ln(c'/c'')}\right\}$. Подставив значения порядка в уравнение, можно определить константу скорости. Метод очевидно не точен за счет ошибки графического дифференцирования. Следует обратить внимание, что при обработке результатов не должно быть систематического отклонения рассчитываемой величины от прямой, иначе можно говорить об ошибке в определении значения порядка реакции.

Вариантом этого метода является использование начальных скоростей, но ошибка в данном случае может быть еще больше, т.к. в силу экспериментальных трудностей реально невозможно, как правило, определить время начала опыта. Но в ферментативной кинетике такой метод является широко распространенным.

Удобным является использование полученных ранее формул для времени полупревращения. В общем случае $\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}}$. (Отметим, что, используя правило

Лопиталья, из этого выражения можно получить формулу и для времени полупревращения в реакции 1-го порядка). Однако, поскольку результаты опытов имеют некоторую ошибку, общую формулу можно использовать и для реакции 1-го порядка. Обработка данных даст порядок, несколько отличающийся от единицы. Если определить время полупревращения при разных начальных концентрациях (для реакции 1-го порядка оно не зависит от

начальной концентрации), то можно использовать уравнение

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right] - (n-1) \ln c_0, \text{ или сравнить результаты вычисления при двух}$$

$$\text{значениях } c_0' \text{ и } c_0'' : n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}' / t_{1/2}'')}{\ln(c_0'' / c_0')}.$$

Недостатком такого метода является то, что для медленных реакций время полупревращения велико. Значения периода полупревращения для реакций разных порядков при разных начальных концентрациях и одной и той же константе скорости ($t = \tau_{1/2} k$) приведены на (рис. 4).

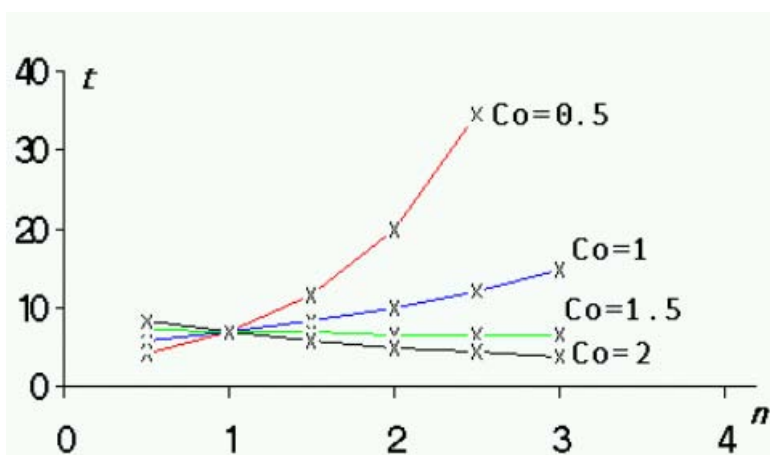


рис. 4

Метод Освальда - Нойеса. Когда время полупревращения велико, можно пользоваться более общим методом, определяя порядок реакции по времени достижения определенной доли превращения (p) $n = 1 + \ln \left(\frac{t_p' / t_p''}{c_0' / c_0''} \right)$. Сопоставим времена превращения исходного вещества в реакциях разного порядка при одной начальной концентрации (1), и равных по величине константах скорости.

ПРЕВРАЩЕНИЕ НА	ПОРЯДОК		
	0	1	2
1/3	0,33	0,40	0,50
1/2	0,50	0,69	1,00
2/3	0,66	1,10	2,00

Очевидно, что при малых степенях превращения невозможно достигнуть большой точности в определении порядков реакции.

Пользуясь аналитическими формулами для реакций разных порядков, составим таблицу выражений для времени превращения на определенную часть и их соотношений.

ПРЕВРАЩЕНИЕ НА $1/p$	ПОРЯДОК			
	1	2	3	n
$t_{1/2} / t_{1/4}$	2,4	3	3,86	$(2^{n-1} - 1) / [(4/3)^{n-1} - 1]$
$t_{1/2} / t_{1/3}$	1,7	2	2,4	$(2^{n-1} - 1) / [(3/2)^{n-1} - 1]$
$t_{1/2} / t_{3/4}$	0,5	0,33	0,2	$(2^{n-1} - 1) / [4^{n-1} - 1]$

С ее помощью сопоставляют времена превращения на выбранные определенные части от исходной концентрации. На основании полученных данных определяют порядок реакции.

Можно указать на следующую общую закономерность. Представим для реакции любого порядка кинетическое уравнение в виде $r = k[A]^n$. Решение его будет иметь вид:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right). \text{ Обозначим } \left(\frac{c}{c_0} \right)^{n-1} = z. \text{ Тогда } ktc_0^{n-1} = \left(\frac{1}{n-1} \right) \left(\frac{1}{z} - 1 \right). \text{ Очевидно,}$$

что времена превращения до достижения определенного значения z относятся, как $\frac{t''}{t'} = \frac{1/z'' - 1}{1/z' - 1}$. Если подобрать значение времени так, что $c'' = (c')^2$ или $z'' = (z')^2$, то

$$\text{получим } \frac{t''}{t'} = 1 + \frac{1}{z'} = 1 + \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}, \text{ где } \alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} \text{ - степень превращения. Удобная}$$

формула получается для определения порядка по соотношению превращения на 1/2 и 3/4:

$$n = 1 + \frac{\ln \left(\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} - 1 \right)}{\ln 2}. \text{ Другими такими соотношениями могут быть превращения на 88,889 и 66,667 \% ; 84 и 60 \% ; 55,556 и 33.333 \% .}$$

Современные ЭВМ позволяют определить одновременно константы скорости и порядки реакции, используя общую формулу: $(n-1)kt = \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}$. Задаются экспериментальные точки кинетической кривой, предполагаемые порядок реакции и константа скорости. Используя определенные программы, получают уточненные значения этих параметров, соответствующие экспериментальной кривой. Строго говоря, этот метод некорректен для реакции 1-го порядка, но поскольку экспериментальные данные всегда имеют ошибку опыта, то получим значение n несколько отличающееся от 1. Отсутствие систематической ошибки позволит принять строго 1-ый порядок при небольших отклонениях от 1.

Параграф 5. Энергия активации

С ростом температуры скорость реакции обычно увеличивается и часто довольно заметно. За счет чего это происходит? При неизменном порядке это может быть связано с увеличением концентрации реагирующих веществ или константы скорости. Концентрация в газовой смеси при постоянном объеме не зависит от изменения температуры, а в растворах почти не зависит от температуры (объем раствора остается почти постоянным). Т.е. заметно может увеличиваться только константа скорости реакции. В самом начале кинетических исследований было отмечено, что скорость (или, очевидно, константа скорости) увеличивается с ростом температуры не линейно. Вант-Гоффом было введено эмпирическое правило, в соответствии с которым при увеличении температуры на 10°C скорость (константа скорости) увеличивается в 2 - 4 раза. $\gamma = \frac{r_{T+10}}{r_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}$.

Коэффициент γ был назван температурным коэффициентом скорости реакции. Однако это правило выполнимо лишь для небольшого числа реакций и в интервале температур вблизи комнатной. Поскольку химическое взаимодействие происходит при соударениях частиц, то рост константы может быть связан с увеличением числа соударений с ростом температуры за счет увеличения скорости движения частиц. Но скорость увеличивается пропорционально $T^{1/2}$. Кроме того, константа скорости у частиц одинаковой массы и близких размеров при этом должна быть практически постоянной, что в кинетических опытах не наблюдается. Опытным путем Худ впервые получил более точную экспоненциальную зависимость константы скорости от температуры, и передает ее уравнение Аррениуса: $k = Ae^{-E_A/RT}$, где E_A - так называемая энергия активации. В полулогарифмической зависимости это выражение выглядит следующим образом:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Очевидно, что при сближении молекул на расстояния меньшие, чем равновесное по потенциалу Леннард - Джонса, что требуется, например, для их перестройки, будут действовать силы отталкивания. Само химическое превращение требует разрыва связей в молекуле. Ясно, что для этого энергия реагирующей молекулы должна быть больше средней равновесной при заданной температуре. Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы химическая реакция произошла. Величина ее определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием.

Полученное Худом выражение было обосновано Аррениусом с привлечением схемы:

$A + B \leftrightarrow AB^* \rightarrow \Sigma P$. Здесь AB^* означает промежуточное состояние, обладающее энергией равной или большей, чем необходимо для превращения. Для дальнейших рассуждений принимается, что на первой стадии устанавливается равновесие, концентрация активных частиц полагается малой, что достаточно логично: частиц с энергией большей, чем статистически равновесной, должно быть мало, и поэтому их превращение не влияет на равновесие, а скорость распада активных частиц (т.е. и константа скорости) не зависит от температуры. Тогда скорость реакции можно выразить как $r = k'[AB^*]$, где k' - константа скорости распада активных частиц. Концентрацию AB^* можно выразить через константу равновесия, K_c : $[AB^*] = K_c[A][B]$. Обозначим величину $k'K_c$ как k . Тогда $r = k[A][B]$. А т.к. k' не зависит от температуры, то имеем очевидное равенство: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{E}{RT^2}$. Здесь ΔU соответствует изменению внутренней энергии при образовании активной частицы, т.е. E имеет смысл энергии активации (иногда ее называют теплотой активации, т.к. это термодинамическая величина при определенной температуре, отличающаяся от энергии активации в теории активированного комплекса). При этом не вполне строго принимаем, что энтропия не зависит от температуры ($K_c = e^{\Delta S_c / R} e^{-\Delta U / RT}$). Очевидно, что, интегрируя от T до ∞ , получим совпадение с опытом: $r = k_0 e^{-E/RT}$. При этом энергия активации полагается независимой от температуры. По смыслу вывода, очевидно, что уравнение справедливо для значительных величин энергии активации, поскольку активных частиц должно быть мало. Из статистической термодинамики следует, что это выполнимо для частиц с большой энергией.

Очевидно, что увеличение в 2 - 4 раза константы скорости при увеличении температуры на 10°C возможно лишь в определенном интервале значений энергии активации и небольшом изменении температуры. Например, начальная температура 298К и $E = 51 - 90$ кДж/моль.

Рассмотрим температурную зависимость константы скорости. Уравнение Аррениуса представляет собой функцию с предельным значение константы, а кривая зависимости k от T имеет точку перегиба.

Доказательство. Найдем вторую производную k , определяемой уравнением

Аррениуса, по T .
$$\left(\frac{\partial k}{\partial T}\right) = k_0 \frac{E}{RT^2} e^{-(E/RT)},$$

$$\left(\frac{\partial^2 k}{\partial T^2}\right) = -2k_o \frac{E}{RT^3} e^{-(E/RT)} + k_o \frac{E^2}{R^2 T^4} e^{-(E/RT)}. \text{ Она равна нулю при } T = \frac{E}{2R}, \text{ т.е.}$$

кривая имеет точку перегиба при этой температуре. Энергия активации большинства реакций составляет десятки и сотни кДж/ моль, т.е. точка перегиба соответствует температурам, когда большая часть молекул распадается на атомы и ионы. Но при малой энергии активации перегиб на кривой зависимости E от T может наблюдаться и при существенной меньшей температуре (рис. 5).

Определение энергии активации достаточно просто провести, зная значения константы

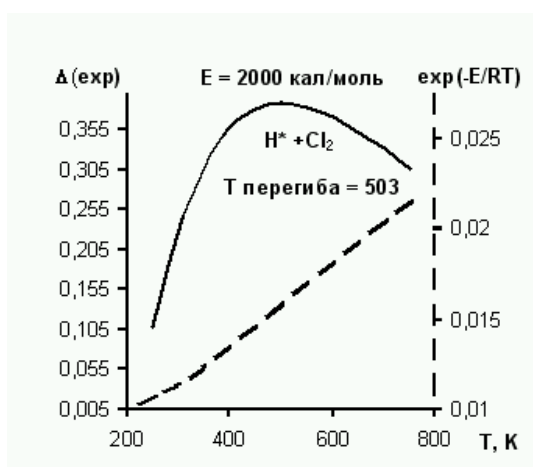


рис. 5

скорости реакции при нескольких температурах, построив прямую линию в координатах $\ln k$ от $1/T$, наклон которой соответствует: $-E/R$.

Если мы уверены, что порядок реакции не меняется с температурой, то для определения значения энергии активации достаточно измерить время превращения до одной и той же степени при разных температурах и одной и той же начальной концентрации. При этом получим, что $E = R \ln(t''/t') / \Delta(1/T' - 1/T'')$.

Существуют и другие способы определения энергии активации: определение температурной зависимости скорости при постоянной концентрации реагентов $r = k_o C_A C_B e^{-E/RT}$ и $E = -\frac{R \Delta \ln W}{\Delta(1/T)}$; по температурному ходу периода превращения на определенную $(1/p)$ часть:

$E = R[\Delta(\ln t_{1/p}) / \Delta(1/T)]$. Очевидно, что точность вычисления значения энергии активации зависит от температурного интервала. Ошибку в ее измерении можно определить по

следующей формуле:
$$\Delta E = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \left[\left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right)^2 \right]^{1/2}. \text{ Для обработки}$$

экспериментальных данных методом наименьших квадратов нужно иметь не менее 4-5 значений константы скорости при разных температурах. При температурном шаге измерения константы скорости 10°C это требует интервала около 50°C . Увеличение температурного интервала, с одной стороны повышает точность измерений, но с другой,

может увеличить ошибку за счет возможного изменения механизма процесса (за счет заметного протекания побочных процессов, в первую очередь).