

**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 4. Кинетика реакций в потоке**

**Глава 5. Нетрадиционные методы изучения кинетики**

**Глава 6. Сопряженные реакции**

**Глава 7. Автокаталитические реакции**

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/03.pdf>)

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

## Глава 4. Кинетика реакций в потоке

### **Параграф 1. Общие положения.**

До сих пор мы рассматривали кинетику реакций для систем, в которых измеряли изменение состава реагирующей смеси по мере протекания превращения как функции времени. Как правило, считали, что объем системы при этом не менялся. Также предполагали, что температура во всех частях системы одинакова и постоянна в ходе опыта. Такие системы, по аналогии с термодинамикой, называют закрытыми, а методы изучения кинетики в подобных условиях - статическими.

Эти методы исследования обладают рядом преимуществ:

- за один опыт измеряется вся кинетическая кривая, возможен широкий диапазон изменений условий опыта,
- доступна практически любая точность измерений, задаваемая методом анализа,
- аппаратура универсальна - кроме кинетических можно проводить и другие измерения.

Однако имеются и недостатки:

- интегральность метода, за исключением оценки начальных скоростей,
- необходимость периодического проведения опыта (побочные вещества и продукты накапливаются и могут влиять на механизм процесса), но иногда, при различии в физических свойствах, удается удалять продукты превращения,
- возможность влияния градиентов концентрации и температуры за счет процессов тепло - и массообмена, трудность определения времени начала реакции (при впуске в нагретый реактор должно пройти время на перемешивание в его объеме, а при нагревании до заданной температуры трудно учесть превращение при более низких значениях температуры).

Во многих случаях, особенно в промышленности, превращения проводят в реакторе с неизменным объемом, задавая постоянный поток реагирующих веществ. В таком случае через некоторое время устанавливается практически стационарный режим, т.е.  $dc/dt = 0$ , но  $dc/dV$  меняется по объему реактора. Отметим, что здесь, как и в статических условиях, температура может меняться как во времени, так и по объему. Это связано с аппаратурными особенностями, а также с выделением или поглощением тепла в ходе процесса. Для упрощения математического анализа положим, что экспериментатор способен поддерживать температуру постоянной по всему объему реактора и на всем протяжении опыта, а количества выделяющегося или поглощающегося тепла невелики

или компенсируются, т.е. температурные градиенты отсутствуют.

Рассмотрим теперь, как для реакций в потоке можно выразить скорость превращения и определить кинетические параметры по измеряемым величинам. Для этого представим ре-

актор (рис. 1) в виде трубки постоянного сечения  $S$  и длиной  $L$ , в которую с постоянной скоростью подается исходное вещество  $A$ . Выделим по длине элемент слоя  $dl$ .

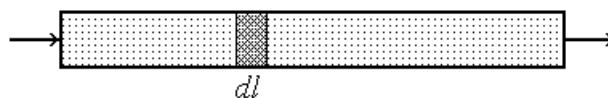


рис. 1

Очевидно, что  $[A] = f(l, t)$  и на входе  $[A] = [A]_{0, t}$ . Скорость потока определится как  $U_1 = dl/dt$ , где  $dt$  - время пребывания в слое  $dl$ . Очевидно, что  $d[A] = (\partial[A]/\partial t)_l dt + (\partial[A]/\partial l)_l dl$ .

При этом пренебрегаем диффузией и изменением концентрации по сечению слоя  $dl$ .

Поскольку объем реакционного пространства постоянен, то:  $-r = d[A]/dt = (\partial[A]/\partial t)_l + (dl/dt)(\partial[A]/\partial l)_l$ . По сути полагаем, что концентрация в выбранном элементе слоя постоянна. Подставив  $U_1$ , получим:

$-(\partial[A]/\partial t)_l = r + U_1 (\partial[A]/\partial l)_l$ , что, в сущности, соответствует уравнению материального баланса в элементе слоя реактора. Если рассмотреть движение потока по всем трем координатам, то получим выражение:  $-(\partial[A]/\partial t)_v = r + U \operatorname{div}[A]$ .

Это общее уравнение, из которого можно получить крайние режимы:

1. если  $U = 0$ , то наблюдается статический режим, рассмотренный ранее,
2. если  $(\partial[A]/\partial t)_v = 0$ , то это уравнение кинетики в стационарном потоке:  $r = -U \operatorname{div}[A]$ .
3. при отсутствии реакции - вымывание вещества в хроматографической колонке,
4. при проведении гетерогенно каталитической реакции при импульсном введении малого количества реагента (импульсный режим) используют общее уравнение.

Поточный реактор может работать в различных режимах. При постоянном потоке после установления стационарности (постоянство концентрации вещества на входе, отсутствие перемешивания вдоль потока в реакторе, и при постоянстве скорости и концентрации всех веществ в сечении площадью  $S$ , т.е. режим поршня, осуществляющийся в ламинарном потоке при отношении длины реактора  $L$  к диаметру реактора  $d > 20$ ), реализуется режим идеального вытеснения. Если мы будем осуществлять интенсивное перемешивание в реакторе мешалками, жидкостными или газовыми насосами, то градиенты концентрации всех веществ в реакторе исчезнут, и будет осуществляться режим идеального смешения (перемешивания). Т.е. реактор идеального

перемешивания соответствует бесконечно малому слою в реакторе идеального вытеснения.

### **Параграф 2. Режим идеального вытеснения**

Рассмотрим кинетику реакции в режиме идеального вытеснения. При стационарном потоке концентрация не зависит от времени и в этом случае для элемента слоя реактора справедливо равенство  $r = -U \left( \frac{\partial [A]}{\partial l} \right)_t = n_{oA} \left( \frac{\partial y}{S \partial l} \right)_t$ , где  $y$  - степень

превращения:  $y = \frac{(n_{oA} - n_A)}{n_{oA}}$ . Скорость  $r$  определим, как мы делали выше, по

основному постулату химической кинетики. Для интегрирования уравнений выразим концентрации как функции длины слоя реактора. В большинстве случаев в газовой фазе, поскольку реакции проводят при небольших давлениях реагента (не слишком больших концентрациях) и при повышенных температурах, можно применять уравнение состояния идеального газа. Объем вещества ( $v$ ), проходящего через реактор, определим как  $v = \Sigma(n_i) RT / P$ , где  $P$  - общее давление смеси,  $\Sigma n_i$  - общее число молей всех веществ в объеме

реактора, участвующих в реакции. В начале реактора  $v_o = \Sigma n_{oi} RT / P$ . В реакции

$\Sigma \nu_i A_i = \Sigma \nu'_i A'_i$  концентрация  $[A]_i = n_o (1 - y) P / \Sigma n_i RT$ . Очевидно, что  $\Sigma n_i = n_{oAi} (\alpha + \beta y)$ ,

где  $\alpha = n_{oA1} / n_{oAi} + n_{oA2} / n_{oAi} + \dots = \Sigma n_{oAi} / n_{oAi}$  и

$\beta = \nu'_1 / \nu_1 + \nu'_2 / \nu_2 + \dots - \nu_1 / \nu_1 - \nu_2 / \nu_2 - \dots$ . Здесь  $\nu$  и  $\nu'$  - стехиометрические коэффициенты

исходных веществ и продуктов реакции, а  $n_{Ai} = n_{oAi} (1 - y)$ . Если реакция протекает без

изменения числа молей или реагирующая смесь сильно разбавлена инертным газом, то

можно пренебречь изменением скорости потока по длине слоя реактора, т.е. считать

объем газовой смеси постоянным. В других случаях изменение скорости потока за счет

изменения объема реагирующей смеси необходимо учитывать.

### **Необратимая реакция первого порядка.**

Рассмотрим необратимую реакцию первого порядка в потоке в режиме идеального вытеснения. В общем виде реакцию можем записать как  $A \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i$ .

Уравнение скорости реакции при замене концентраций на давления приобретает

вид (по уравнению видно, что  $\alpha = 1$ ):  $n_{oA} \frac{dy}{S dl} = \frac{k(1-y)P}{(1+\beta y)RT}$ , где  $\beta = \Sigma \nu_j - 1$  и  $\Sigma \nu_j$  есть

сумма стехиометрических коэффициентов продуктов реакции. Сделаем довольно логичные, но не совсем строгие допущения о равенстве давлении на входе и выходе из

реактора и неизменности сечения его по длине. Для достаточно больших сечений (даже при диаметре реактора несколько мм) перепад давления действительно пренебрежимо мал.

Тогда текущая концентрация  $A$  определится выражением:  $[A] = n_A/v = (1 - y)P/[(1 + \beta y)RT]$ .

В результате преобразований получим уравнение:  $\frac{(1 + \beta)dy}{1 - y} - \beta dy = \frac{kSP}{n_{oA}RT} dl$ , решение

которого после интегрирования от 0 до  $y$  и от 0 до  $l$  имеет вид:

$-(1 + \beta)\ln(1 - y) - \beta y = \frac{kSPl}{n_{oA}RT}$ . При постоянном  $S$  имеем очевидное  $Sl = V$  (объем реактора)

и  $k = \left(\frac{n_{oA}RT}{PV}\right)[-(1 + \beta)\ln(1 - y) - \beta y]$ . Если  $\beta = 0$ , например для  $A \rightarrow B$ , то

$k = \frac{n_{oA}RT}{PV} \left[ \ln \frac{1}{1 - y} \right]$ . Для идеального газа  $n_{oA}RT/P = v_o$  и тогда  $k = \frac{v_o}{V} \ln \frac{1}{1 - y}$ . Поскольку  $P$

и  $V$  предполагаются постоянными, то  $v_o$  не будет меняться.

Понятно, что для данного случая наблюдается аналогия с кинетикой реакции первого порядка в статическом реакторе, т.к. можно заменить  $n_{oA}RT/PV$  на  $1/\tau$ , где  $\tau$  будет иметь смысл времени пребывания в реакторе. Пользоваться таким термином можно только при упомянутых выше ограничениях ( $\beta = 0$ ). Опыты проводят, изменяя количество подаваемого вещества, а для

обработки кинетических данных уравнение преобразуют к виду:

$$n_{oA}(1 + \beta)\ln(1 - y) - n_{oA}\beta y = \frac{kSPl}{RT}.$$

Полученные данные необходимо представить в координатах:  $n_{oA} y / - n_{oA} \ln(1 - y)$ . Наклон прямой позволит определить  $\beta$ : тангенс угла наклона равен  $(1 + \beta)/\beta$ , а зная  $\beta$ , по отсекаемому на оси  $y$  отрезку  $(kPV/\beta RT)$  определим  $k$ . Как и следовало ожидать, изменение концентрации исходного вещества по длине реактора выглядит падающей кривой (рис. 2).

Без вывода дадим формулу, описывающую кинетику реакции второго порядка в потоке. Если число молей исходных веществ  $A$  и  $B$ , подаваемых в единицу вре-

мени обозначить как  $n_{oA}$  и  $n_{oB}$ , то константа скорости определится уравнением:

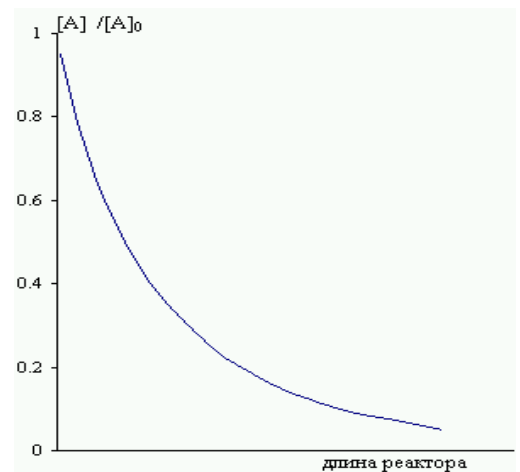


рис. 2

$$k = \frac{(n_{oA} + n_{oB})^2 R^2 T^2 \ln \frac{n_{oB}(1-y)}{n_{oB} - n_{oAx}}}{(n_{oA} + n_{oB}) V P^2}, \text{ при равных концентрациях } A \text{ и } B: k = \frac{4n_{oA} R^2 T^2 y}{V P^2 (1-y)}.$$

### Параграф 3. Режим идеального смешения.

#### Общие положения

Рассмотрим в начале случай, когда в результате реакции объем газовой смеси не меняется. По условию материального баланса  $r V = v ([A]_o - [A])$ ,  $[A]_o$  - концентрация исходного вещества  $A$  в подаваемой со объемной скоростью  $v$  (мл/мин) смеси на входе в реактор, где она меняется скачком до  $[A]$ , оставаясь такой до выхода (рис. 3). В ходе эксперимента мы не

должны замечать изменения концентрации в объеме реактора в точках вблизи входа и выхода реакционной смеси.

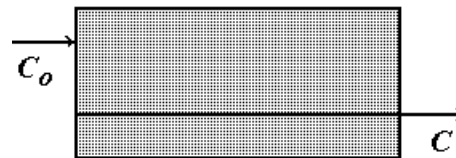


рис. 3

Для выполнения этого условия необходимо, чтобы скорость циркуляции была много

выше скорости подачи. При точности измерения концентрации около 1% для этого необходимо превышение скорости циркуляции примерно в 100 раз. В общем случае это соотношение определяется точностью анализа. Для реакции без изменения объема реакционной смеси запишем  $r = k [A]^n$ . Отношение  $V/v$  можно заменить на  $\tau$  (время пребывания в реакторе), а  $[A]_o$  - на  $[A] = (1 - y)[A]_o$ , где  $y$  - степень превращения, тогда

$$kt = \frac{y}{(1-y)^n [A]_o^{n-1}}. \text{ А для реакции 1-го порядка соответственно } kt = y/(1-y).$$

Важной особенностью математического аппарата стационарного режима идеального смешения является то, что уравнение для скорости записывается не в дифференциальной форме, а как алгебраическое. При постоянной скорости подачи исходной смеси скорость можно рассчитывать непосредственно по значениям концентраций, не прибегая к интегрированию. Поэтому режимы полного перемешивания часто называют безградиентными.

#### Реакции первого порядка с изменением объема реакционной среды.

Рассмотрим реакцию 1-го порядка, протекающую с изменением объема  $A \rightarrow \Sigma P$ , скорость которой задана уравнением  $r = k [A] = y n_{oA} / V$ . Объем отводимых продуктов будет

вычисляться по формуле  $v = (RT/P)\Sigma n_i$ , ( $n_i$  - число молей отводимых из реактора веществ).

$$\Sigma n_i = n_{oA}(1+\beta y) \text{ и } [A] = \frac{n_{oA}(1-y)}{v} = \frac{(1-y)P}{RT(1+\beta y)}. \text{ Тогда } n_{oA}y = \frac{k(1-y)PV}{(1+\beta y)RT} \text{ или}$$

$$\frac{kPV}{n_{oA}RT} = \frac{y(1+\beta y)}{1-y}. \text{ Очевидное преимущество данного метода заключается в том, что}$$

непосредственно из измерения разности концентраций вещества А в подаваемом потоке и на выходе мы получаем значение скорости реакции.

### Сопоставление работы реактора в двух разных режимах.

Из полученной ранее формулы  $k = \left( \frac{n_{oA}RT}{PV} \right) [-(1+\beta)\ln(1-y) - \beta y]$  следует, что в

ре-

жиме идеального вытеснения, чем больше увеличение объема смеси, ( $\beta$ ), тем больше увеличивается скорость потока по длине реактора, тем меньше глубина реакции на выходе и тем больший относительный объем реактора требуется при одинаковой величине  $y$  (рис. 4) Очевидно, аналогичное будет и в реакторе идеального смешения.

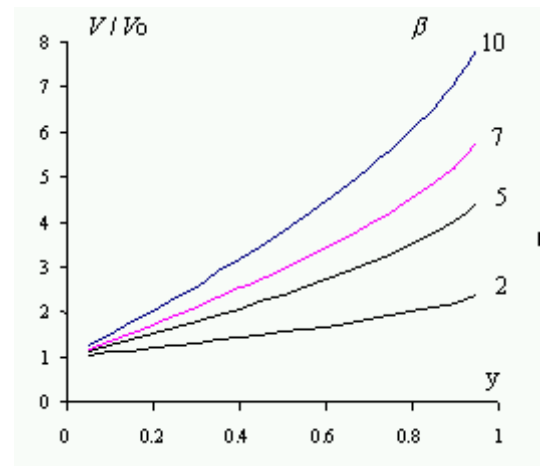


рис. 4

$$k = \frac{n_{oA}RT(1+\beta y)}{PV(1-y)}.$$

### Сравнение эффективности работы реакторов обоих типов.

Сравним теперь эффективность работы двух типов реакторов. Для реакции первого порядка, протекающей без изменения числа молей в ходе превращения, отношение времени достижения одной и той же степени превращения  $y$  будет определяться из формул: ( $kt_1 = -\ln(1-y)$  для режима вытеснения и  $kt_2 = \frac{y}{1-y}$  для режима смешения), как

$$\frac{t_1}{t_2} = -\frac{(1-y)\ln(1-y)}{y}, \text{ где } t_1 \text{ и } t_2 - \text{ время достижения заданной степени превращения в}$$

реакторах идеального вытеснения и смешения соответственно. При малых величинах  $y$  значение  $\ln(1-y)$  стремится к  $-y$ , а отношение  $t_1/t_2 \rightarrow 1$ . При  $y \rightarrow 1$  величина  $(1-y) \rightarrow 0$  и  $t_1/t_2 \rightarrow 0$ . Для реакции  $n$ -го порядка без изменения объема смеси получим

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{(1-y) - (1-y)^n}{y(n-1)}. \text{ Для реакции второго порядка } \frac{t_1}{t_2} = (1-y).$$

Формулы для расчета для режимов идеального вытеснения и смешения

$$kt_1 = \frac{1}{(n-1)[A]_0^{n-1}} \left( \frac{1}{(1-y)^{n-1}} - 1 \right) \text{ и } kt_2 = \frac{y}{(1-y)^n [A]_0^{n-1}} \text{ соответственно.}$$

Из рассмотренных соотношений видно, что для достижения одинаковой степени превращения в режиме идеального вытеснения требуется меньшее время, чем в режиме идеального смешения. Чем выше порядок реакции, тем менее эффективен реактор идеального смешения (рис. 5).

Для сравнения эффективности работы реакторов можно рассмотреть соотношение их объемов, позволяющих достичь задаваемой степени превращения.

Кинетика реакции 1-го порядка, протекающей с увеличением объема смеси в режиме идеального вытеснения

описывается уравнением  $\frac{kPV_1}{n_oRT} = -(1-\beta)\ln(1-y) - \beta y$ , а в режиме идеального смешения

$\frac{kPV_2}{n_oRT} = \frac{y(1+\beta y)}{1-y}$ . Тогда отношение объемов реакторов, позволяющих достичь заданной

степени превращения, будет иметь вид:  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{-((1+\beta)\ln(1-y) + \beta y)(1-y)}{y(1+\beta y)}$ .

И в этом случае режим идеального смешения требует большего объема реактора для достижения одинаковой степени превращения. Однако он имеет существенное преимущество в том, что за счет отсутствия градиентов температуры многие реакции, в частности, окисления, возможно изучать только в таком режиме, т.к. в условиях идеального вытеснения выделяющееся в ходе реакции тепло не успевает отводиться, реактор разогревается и постоянство температуры нарушается.

Сравним эффективность реакторов для необратимой реакции второго порядка при

равных концентрациях. Режим идеального вытеснения:  $k = \frac{4n_{oA}}{V} \frac{R^2 T^2}{P^2} \frac{y}{1-y}$ . Режим

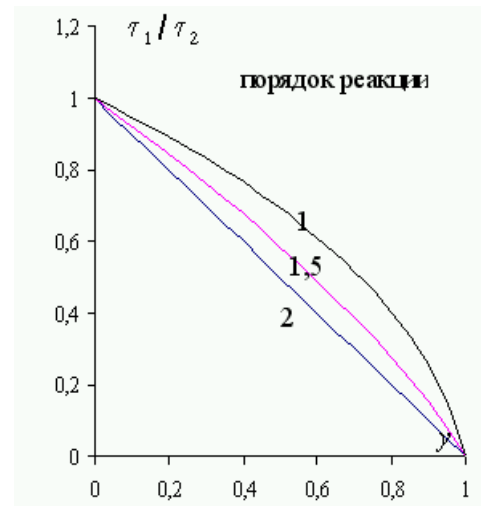


рис. 5



идеального смешения:  $k = \frac{4n_{oA}}{V} \frac{R^2 T^2}{P^2} \frac{y}{(1-y)^2}$ . При равных параметрах опыта и константах

$$\text{скорости } u_{\text{вытесния}} = \frac{u_{\text{смешения}}}{u_{\text{смешения}} + (u_{\text{смешения}})^2}.$$

Эффективность реактора идеального смешения можно повысить, разделив его на секции. Так, для реакции 1-го порядка, протекающей без изменения числа молей в ходе превращения, в режиме идеального смешения концентрация исходного вещества:  $[A] = [A]_0 / (1 + kt)$ . Напомним, что  $t = V/v$ , где  $V$  - объем реактора, а  $v$  - объем вещества  $A$ , поступающего в реактор в единицу времени. Если реактор разделить на  $m$  ступеней с сохранением общего объема  $V$ , то время пребывания в каждой ступени равно  $t/m$ . И тогда на выходе из первой ступени  $[A]_1 = [A]_0 / [1 + kt/m]$ , а на выходе из  $m$  - ступени  $[A]_m = [A]_0 / [1 + kt/m]^m$ . Введя степень превращения  $y$ , получим время достижения заданной глубины протекания процесса:

$t = m[1 - (1 - y)^{1/m}] / [k(1 - y)^{1/m}]$ . В режиме идеального вытеснения это время равно

$$t' = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-y}. \quad \text{Отсюда} \quad \frac{t}{t'} = \frac{V}{V'} = \frac{m \left(1 - (1-y)^{1/m}\right) (1-y)^{-1/m}}{\ln \left(\frac{1}{1-y}\right)}.$$

Результаты сопоставления приведены на рис. 6, 20

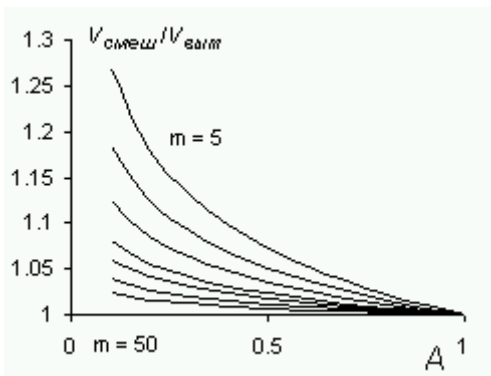


рис. 6

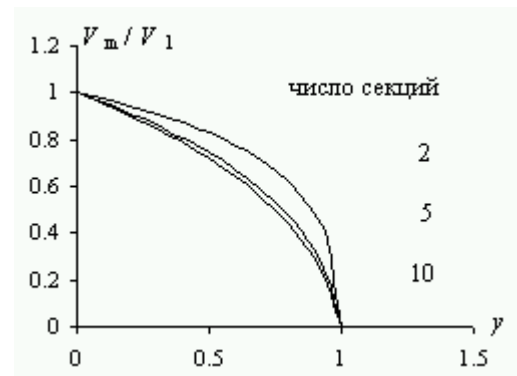


рис. 7

Очевидно, что секционирование заметно сказывается при средних степенях превращения и наиболее заметно до увеличения числа ступеней до 4 - 5. Дальнейший рост числа секций мало влияет на эффективность работы реактора.

Проанализируем приведенную выше формулу:  $t = m[1 - (1 - y)^{1/m}] / [k(1 - y)^{1/m}]$ .

После преобразований ее можно записать как  $1 + k\tau/m = (1 - y)^{-1/m}$  или

$$k = \frac{1}{\tau} \left[ m(1 - y)^{-1/m} - m \right], \quad \text{что} \quad \text{соответствует:}$$

$\lim_{m \rightarrow \infty} [m(1-y)^{-1/m} - m] = \lim_{m \rightarrow \infty} [m(e^{-\ln(1-y)/m} - 1)]$ . После разложения экспоненты в ряд это

приводит к формуле, описывающей кинетику реакции в режиме вытеснения:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} m(-\ln(1-y)/m) = \ln \frac{1}{1-y} \quad \text{и} \quad k\tau = \ln \frac{1}{1-y}.$$

Еще раз убеждаемся, что реактор идеального вытеснения суть бесконечно большой набор реакторов идеального смешения.

Реактор идеального вытеснения имеет преимущество перед реактором идеального смешения и при проведении последовательной реакции, о чем будет сказано ниже при рассмотрении кинетики реакции такого типа.

#### **Параграф 4. Кинетика сложных реакций в потоке.**

Рассмотрим теперь несколько примеров описания кинетики химических реакций в потоке для процессов, состоящих из нескольких стадий.

#### **Обратимые реакции в потоке.**

Уравнение кинетики в режиме идеального вытеснения для реакции  $A \leftrightarrow B$  имеет вид:

$$\frac{n_{0A}}{S} \frac{dy}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B], \quad \text{где } k_1 \text{ и } k_{-1} - \text{константы скорости прямой и обратной реакций.}$$

Для газофазных реакций при повышенных температурах и небольших парциальных давлениях для расчета концентраций применимо уравнение состояния идеального газа и можно записать следующее соотношение:  $[A] = \frac{n_{0A}(1-x)P}{\Sigma nRT}$ . В этом выражении  $n$  - число молей участников превращения,  $n_{0A}$  - число молей исходного вещества,  $P$  - общее давление,  $x$  - степень превращения. Можно считать, что расходуется не все количество исходного вещества, а только разница между начальным и равновесным числом молей. Поэтому можно использовать замену  $n_{0A}$  на  $(n_{0A} - n_{\infty})$ , где  $n_{\infty}$  - равновесное количество молей вещества  $A$ .

После соответствующего преобразования дифференциального уравнения и интегрирования получим выражение, описывающее при постоянном объеме реактора изменение концентрации исходного вещества при изменении его исходного количества,

$$\text{подаваемого в реактор: } k_1 + k_{-1} = n_{0A} \frac{RT}{PV} \ln \frac{1 - \frac{n_{\infty A}}{n_{0A}}}{1 - \frac{n_{\infty A}}{n_{0A}} - x} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1 - [A]_p / [A]_o}{1 - [A]_p / [A]_o - y}, \quad \text{и после}$$

подстановки значения  $y$ :  $(k_1 + k_{-1})\tau = \ln \frac{[A]_o - [A]_p}{[A] - [A]_p}$ . Это выражение совпадает с

полученным для реакции в статическом режиме, но здесь  $\tau$  означает время пребывания в реакторе. Для этой же реакции в режиме идеального смешения используем уравнение материального баланса вещества в реакторе. По стехиометрии  $\Delta v = 0$ , а из уравнения материального баланса следует  $-k_1[A]V + k_{-1}[B]V + v[A]_o - v[A] = 0$  или  $-k_1[A]\tau + k_{-1}[B]\tau + [A]_o - [A] = 0$ .

Первое слагаемое соответствует количеству превратившегося вещества  $A$ , второе – количеству  $A$ , получившегося из  $B$ , третье – поступившего в реактор  $A$  и четвертое –  $A$ , вышедшего из реактора. Подобное выражение можно записать и для вещества  $B$ :  $k_1[A]V - k_{-1}[B]V - v[B] = 0$  или  $k_1[A]\tau - k_{-1}[B]\tau - [B] = 0$ . Простыми преобразованиями из 2-го уравнения получаем:  $[B] = \frac{k_1[A]\tau}{k_{-1}\tau + 1}$  и после подстановки полученного выражения в

1-е уравнение:  $[A] = \frac{[A]_o(k_{-1}\tau + 1)}{(k_1\tau + k_{-1}\tau + 1)}$ , а затем и  $[B] = \frac{[A]_o k_1\tau}{(k_1\tau + k_{-1}\tau + 1)}$ . Отношение

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1\tau}{k_{-1}\tau + 1},$$

т.е. даже при больших значениях времени пребывания в реакторе система не достигает равновесного состава. И в этом случае при одинаковом значении времени пребывания в реакторе режим идеального смешения менее эффективен (рис. 8). Аналогично можно получить уравнение для реакции  $A + B \leftrightarrow C +$

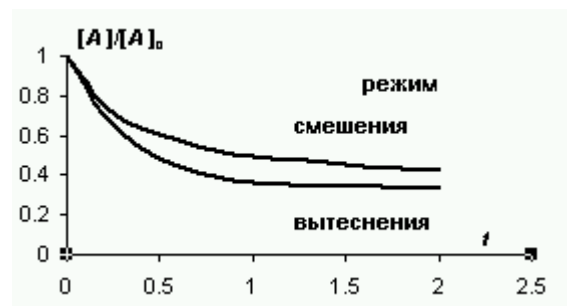


рис. 8

$D$  при ус-

ловии, что продукты реакции в исходной смеси отсутствуют

$$k_1 - k_{-1} = (n_{oA} - n_{oB})^2 \frac{R^2 T^2}{P^2 V (m_1 - m_2)} \ln \frac{m_2 (m_1 - y)}{m_1 (m_2 - y)}$$

$$k_1 - k_{-1} = (n_{oA} - n_{oB})^2 \frac{R^2 T^2}{P^2 V (m_1 - m_2)} \ln \frac{m_2 (m_1 - y)}{m_1 (m_2 - y)}, \text{ где}$$

$$m_{1,2} = \frac{n_{oA} - n_{oB} \pm \sqrt{(n_{oA} - n_{oB})^2 K^2 - 4n_{oA}n_{oB}K(K-1)}}{2n_{oA}(K-1)} \text{ и } K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

При рассмотрении реакций, протекающих в режиме идеального вытеснения, вспомним, что ранее мы показали формальную аналогию кинетического описания

реакций, протекающих в потоке без изменения объема реакционной среды и при постоянном объеме. Для режима идеального вытеснения отношение объема реактора к объему пропускаемой реакционной смеси имеет при этом размерность времени, а физический смысл - времени пребывания вещества в реакторе. Для подобных частных случаев режима идеального вытеснения можно применять уравнения формальной кинетики для статического режима при условии введения новой переменной величины - времени  $\tau = \frac{V}{v} = \frac{V}{n_{oA} \frac{RT}{P}}$ , где  $V$  - объем реактора,

$v$  - объем подаваемой смеси,  $\tau$  - время пребывания в реакторе.

### Параллельные реакции в потоке.

В реакторе идеального вытеснения для процесса типа  $A \rightarrow B$  и  $A \rightarrow C$  отношение количества продуктов будет равно отношению констант скоростей соответствующих стадий, интегральная селективность определится выражением:  $S = k_1/(k_1 + k_2)$ . В реакторе идеального смешения можно выразить баланс по веществам  $B$  и  $C$ , используя принцип независимости и принимая, что в исходной смеси их концентрации равны нулю:

$$0 - [B] + \tau k_1 [A] = 0 \text{ и } 0 - [C] + \tau k_2 [A] = 0. \text{ Отсюда очевидно, что } \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \text{ и } S = \frac{k_1}{k_1 + k_2},$$

что совпадает с соотношениями, выведенными ранее для режима идеального вытеснения. Таким образом, в данном случае режим проведения реакции не влияет на относительный выход продуктов превращения. Но и в данном случае реактор идеального смешения будет менее эффективным. В режиме идеального вытеснения изменение концентрации исходного вещества  $A$  описывается

уравнением:  $[A] = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_{-1})\tau]$ , а в режиме идеального смешения:

$$[A] = [A]_0 / [1 + (k_1 + k_{-1})\tau].$$

### Последовательные реакции в потоке.

Рассмотрим простую последовательную реакцию типа  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . В режиме идеального вытеснения кинетические уравнения будут аналогичны выведенным ранее для статического режима (изменения объема нет). Рассмотрим кинетическое описание подобных реакций, протекающих в режиме идеального смешения. По стехиометрии  $\Delta v = 0$ , а из уравнения материального баланса следует:  $-k_1[A]V + v[A]_0 - v[A] = 0$  или

$-k_1[A]\tau + [A]_0 - [A] = 0$ . Первое слагаемое соответствует количеству превратившегося  $A$ , второе - поступившего и третье - вышедшего из реактора. Подобное

выражение можно записать и для  $B$ :  $k_1[A]V - k_2[B]V - v[B] = 0$  или  $k_1[A]\tau - k_2[B]\tau - [B] = 0$ , и для  $C$   $k_2[B]V - v[C] = 0$  или  $k_2[B]\tau - [C] = 0$ . Окончательно получим следующие выражения для концентраций веществ

$$[A] = \frac{[A]_0}{k_1\tau + 1}, [B] = \frac{k_1\tau}{(k_1\tau + 1)(k_2\tau + 1)}[A]_0 \text{ и } [C] = \frac{k_1k_2\tau^2}{(k_1\tau + 1)(k_2\tau + 1)}[A]_0.$$

Сопоставим теперь максимальные концентрации, получаемые в реакторе идеального смешения и идеального вытеснения. Для промежуточного вещества  $B$  в режиме идеального вытеснения, как и для статического режима, они будут определяться

соотношением:  $[B]_{\text{макс}} = [A]_0 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2/k_1}{1-k_2/k_1}}$ , а для режима идеального смешения

рассмотрим производную по времени соответствующего выражения:

$$\frac{d[B]_{\text{макс}}}{d\tau} = \frac{k_1(1 - k_1k_2\tau^2)}{(1 + k_1\tau)^2(1 + k_2\tau)^2} [A]_0 = 0.$$

Анализ числителя показывает, что производная может быть положительной и отрицательной при больших значениях времени пребывания в реакторе, т.е. имеет максимум, как и в случае статического режима, при  $\tau = \frac{1}{\sqrt{k_1k_2}}$ .

Максимальная концентрация вещества  $B$  будет равна:  $\frac{d[B]_{\text{макс}}}{d\tau} = \frac{1}{(1 + \sqrt{k_1k_2})} [A]_0$ .

Сравнение максимальных концентраций промежуточного вещества в последовательной реакции приведено на рис.22. При очень малых значениях отношения констант,  $k_2/k_1$ , ( $\gamma$ ), будет наблюдаться одинаковый выход (предел отношения  $B_{\text{выт}} / B_{\text{смеш}} \rightarrow 1$ ), а в остальном интервале концентрация промежуточного продукта будет выше (но не больше 1, 4715 при соотношении значений констант скорости, равном 1).

Условие максимума - отношения:

$$\ln \gamma = \frac{(1 - \gamma)(1 + \gamma\sqrt{\gamma})}{\gamma(1 + \sqrt{\gamma})}.$$

При увеличении  $\gamma$  отношение  $B_{\text{выт}} / B_{\text{смеш}} \rightarrow 1$ . Понятно, что время пребывания в реакторе идеального вытеснения будет меньше, чем в реакторе идеального смешения. Но при равенстве значений констант скорости они будут равны. На рис. 9 приведены результаты моделирования при нормировании значений констант скорости

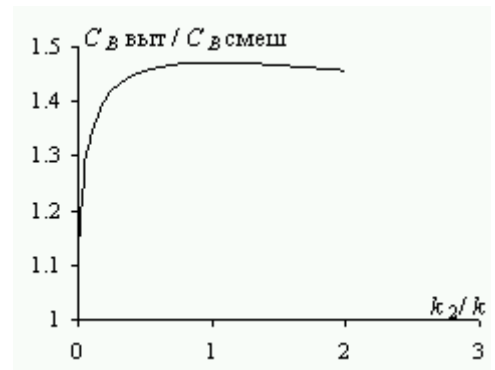


рис. 9

на  $k_1$ .

Рассмотрим изменение соотношения получаемых в такой последовательной реакции продуктов. Введем понятие интегральной селективности реакции ( $S$ ) как отношение концентрации промежуточного продукта  $B$  к общему количеству продуктов превращения вещества  $A$ . (Дифференциальная селективность определяется как отношение соответствующих скоростей). Для реактора идеального смешения формулы для расчета концентраций приведены выше, а для реактора идеального вытеснения можно использовать выведенные при рассмотрении статического режима, поскольку при рассматриваемой стехиометрии реакции они аналогичны. Вид зависимости изменения селективности реакции от глубины превращения при разных соотношениях констант скоростей обеих стадий в обоих режимах приведен на рис. 10. Для простоты анализа данных большая константа нормирована на меньшую, а концентрации - на  $[A]_0$ . Видно, что в реакторе идеального вытеснения селективность всегда

выше. Обратим внимание на то, как влияет изменение соотношения констант скоростей на вид кривых. При  $k_1 > k_2$  достигается наибольшая разница в селективности, причем для этого процесс лучше проводить при достижении больших степеней превращения исходного вещества (концентрация мала).

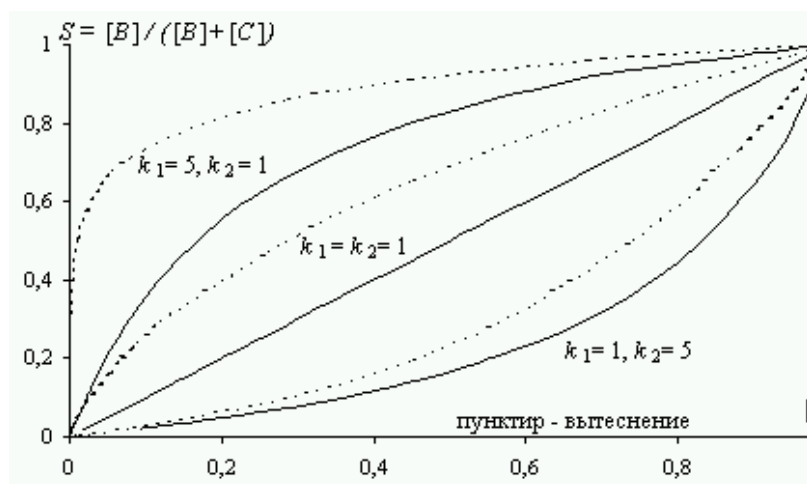


рис. 10

С уменьшением соотношения  $k_1/k_2$  разница в селективности обоих реакторов уменьшается, а наибольшая разница достигается при все меньшей степени превращения. Рассмотрим

более сложную схему. Для реакции типа  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , проводимой в режиме идеального смешения

в проточном реакторе можно записать уравнения материального баланса: для  $A$ :

$$-k_1[A]\tau + [A]_0 - [A] + k_{-1}[B]\tau = 0, \text{ и для } B: k_1[A]\tau - [B] - k_{-1}[B]\tau - k_2[B]\tau = 0.$$

Из первого уравнения выразим  $[A] = \frac{[A]_0 + k_{-1}[B]\tau}{1 + k_1\tau}$ . Подстановка  $[A]$  в выражение

для  $[B]$  дает:  $[B] = \frac{k_1[A]_0 \tau}{(k_1 \tau + 1)(k_2 \tau + 1) + k_{-1} \tau}$ . Отсюда находим время достижения

максимальной концентрации вещества  $B$ :  $\tau = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$ . (Для этого удобно

продифференцировать величину  $1/[B]$ ). Интересно, что время достижения максимума не зависит от значения константы скорости превращения вещества  $B$  в  $A$ .  $0 - [B] + \tau k_1 [A] = 0$

## Глава 5. Нетрадиционные методы изучения кинетики

### Параграф 1. Неизотермическая кинетика

#### Необратимая реакция $n$ -го порядка

С развитием экспериментальной техники стало возможным проведение опытов при нагреве реакционной системы с постоянной и малой скоростью, т.е. в ходе опыта величина

$\theta = dT/dt$  не меняется. Рассмотрим необратимую реакцию типа  $nA \rightarrow B$   $n$ -го порядка по веществу  $A$ , протекающую при постоянном объеме. Тогда ее скорость можно записать в виде:  $r = k[A]^n = -\frac{d[A]}{dt}$ . Используя уравнение Аррениуса и очевидное равенство

$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A]}{dT} \frac{dT}{dt}$ , получим выражение  $-\theta \frac{d[A]}{dT} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} [A]^n$ , (по форме функция ошибок

*erf*), а введя степень превращения  $\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$  и скорость ее изменения с ростом

температуры,  $\gamma = \frac{d\alpha}{dT}$ , основное уравнение:  $\gamma\theta = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n [A]_0^{n-1}$ .

Очевидно, что с ростом температуры функция  $\alpha$  будет  $S$ -образной кривой, меняющейся от 0 до 1, а функция  $\gamma$  - иметь максимум и проходить через 0 в начале опыта и при полном протекании реакции (рис. 11).

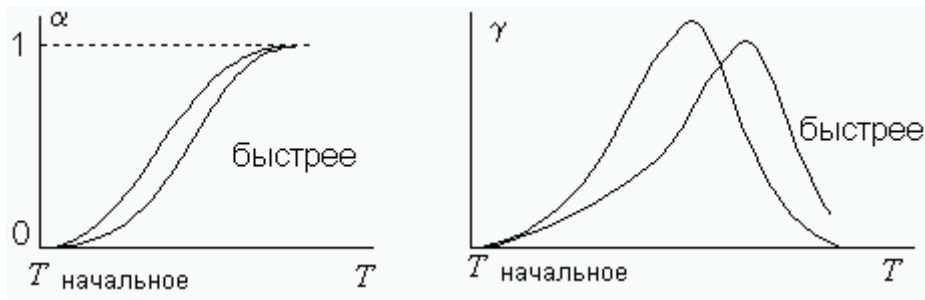


рис. 11

Проводя эксперименты при одной начальной концентрации и двух различных скоростях

нагрева можно определить основные параметры кинетического уравнения.

$$\frac{\gamma_2 \theta_2}{\gamma_1 \theta_1} = e^{\frac{E}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}} \left( \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right)^n. \text{ Отсюда, при постоянной } T: \frac{\gamma_2 \theta_2}{\gamma_1 \theta_1} = \left( \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right)^n, \text{ т.е. измеряя}$$

степень превращения и скорость ее изменения при какой-либо выбранной температуре, определяем порядок реакции. Энергию активации можно вычислить при постоянной  $\alpha$ :

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{\gamma_2 \theta_2}{\gamma_1 \theta_1} \right), \text{ или при постоянной } \theta: E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \left( \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} - n \ln \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right).$$

$$\text{Окончательно определяем значение предэкспоненты: } k_o = \gamma_1 \theta_1 e^{\frac{E}{RT_1}} (1 - \alpha_1)^{-n} [A]_o^{1-n}.$$

Для реакции первого порядка можно оценить значение энергии активации и по положению максимума на кривой зависимости скорости изменения степени превращения от температуры. Действительно, легко показать, что вторая производная концентрации по температуре может быть равна нулю при температуре максимума на графике зависимости

$$\gamma \text{ от } T: \frac{\theta E}{k_o R T_{\text{макс}}^2} = e^{-\frac{E}{RT_{\text{макс}}}}. \text{ Очевидно, что в связи со сложностью определения точного}$$

положения максимума за счет ошибки в измерении температуры и при отсутствии непрерывной регистрации концентрации реагентов, (что является скорее правилом в кинетических опытах) для уточнения результата необходимо обработать нескольких точек при различных скоростях нагрева.

Рассмотрим влияние этого параметра на изменение положения максимума на

$$\text{кривой зависимости скорости от температуры. Из уравнения } \theta = \frac{k_o R T_{\text{макс}}^2}{E} e^{-\frac{E}{RT_{\text{макс}}}}$$

видно, что с

ростом  $\theta$  температура максимума будет выше. Так как  $t_{\text{макс}} = (T_{\text{макс}} - T_o)/\theta$ , то



$$\frac{dt_{\text{макс}}}{d\theta} = \frac{\theta(dT_{\text{макс}}/d\theta) - (T_{\text{макс}} - T_o)}{\theta^2}.$$

Скорость нагрева величина положительная, следовательно, нас интересует знак числителя (L). Сначала определим  $\frac{d\theta}{dT_{\text{макс}}} = \frac{k_o R}{E} (2T + E/R) \exp(-E/RT)$ . После

подстановки получаем выражение для числителя  $L = \frac{T_{\text{макс}}^2}{2T_{\text{макс}} + E/R} - (T_{\text{макс}} - T_o)$ . Отсюда

найдем значение критической температуры начала опыта ( $T_o^*$ ), при котором время достижения максимума

по температуре не зависит от скорости нагрева ( $L = 0$ ).

$$T_o^* = \frac{T_{\text{макс}} + E/R}{2 + E/(RT_{\text{макс}})} = T_{\text{макс}} \left( 1 - \frac{1}{2 + E/(RT_{\text{макс}})} \right).$$

Таким образом, критическая температура меньше температуры максимума, но при значениях энергии активации порядка 10 ккал/моль и выше разница между ними пренебрежимо мала. При меньшей критической температуре начала опыта время достижения максимума будет уменьшаться с ростом скорости нагрева, а при противоположном соотношении - увеличиваться.

Для реакции  $n$ -го порядка интегрирование кинетического уравнения  $-\frac{d[A]}{dT} = \frac{k_o}{\theta} e^{-E/RT} [A]^n$  затруднено (интеграл равен ряду) и выразить зависимость текущей концентрации вещества A от температуры сложно. Однако можно получить условие максимума зависимости степени превращения от T:

$$-\frac{d^2[A]}{dT^2} = n[A]^{n-1} \frac{d[A]}{dt} + [A]^n \frac{E}{RT^2}. \quad \text{И, подставив } \frac{d[A]}{dt}, \quad \text{имеем:}$$

$$-\frac{d^2[A]}{dT^2} = \left( -n[A]^{n-1} \frac{k_o}{\theta} e^{-\frac{E}{RT}} + \frac{E}{RT^2} \right) [A]^n.$$

Последнее выражение позволяет определить условие максимума зависимости

второй производной концентрации от температуры:  $\frac{\theta}{k_o} \frac{E}{RT_{\text{макс}}^2} = n[A]_{\text{макс}}^{n-1} e^{-\frac{E}{RT_{\text{макс}}}}$ .

Вычислив концентрацию, соответствующую температуре максимума, при известном порядке реакции можно рассчитать энергию активации. Грубая оценка (численные расчеты реакций разных порядков) показала, что  $n[A]_{\text{макс}}^{n-1}$  примерно равно 1. Поскольку мы не можем явно выразить концентрацию исходного вещества при температуре

максимума, то для нахождения энергии активации необходимо провести измерения при двух скоростях нагрева. Но за счет наличия лимитирующих стадий многие случаи могут быть сведены к простой кинетике необратимой реакции первого порядка, что облегчает задачу исследователя.

### **Параграф 2. Струевые методики.**

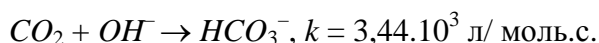
Для быстрых реакций была разработана методика, позволяющая измерять константы

скоростей реакций, протекающих за миллисекунды (Хартридж и Роутон, 1923 г). По широким трубкам подаются реагенты *A* и *B*, они быстро перемешиваются в камере и реагируют, протекая по узкой



рис. 12

трубке (рис. 12). Смешивание происходит примерно за 1 - 2 мс. Смесь вытекает по трубке диаметром 1 - 2 мм, поэтому линейная скорость велика (несколько м/с). Исходное количество смеси обычно  $\approx 1$  л. На разных расстояниях от камеры состав отвечает возрастающему значению времени реакции. Концентрацию вдоль трубки измеряют чаще оптическими методами, определяя с большой точностью практически мгновенные скорости. Это позволяет изучать реакции со временем полупревращения примерно несколько мс, например:



Если остановить поток, то это будет метод остановленной струи. При методе ускоренной струи шприцом вводят импульс в камеру смешения за 0,1с объем реагентов порядка 0,1 см<sup>3</sup>. Этот способ позволяет кинетику реакций с периодом полупревращения 1мс и константами скоростей порядка 10<sup>2</sup> - 10<sup>7</sup> л/моль·с.

Существует метод адиабатического сжатия, разработанный Харитоном в 1939 году. Газ сжимается поршнем, движущимся с большой скоростью (1 - 20 м/с). При этом тепло не успевает передаться среде через стенки - смесь нагревается. Таким методом изучали кинетику разложения  $\text{N}_2\text{O}$  и пиролиза углеводородов.

### **Параграф 3. Релаксационные методы.**

Термин релаксация означает возвращение системы к равновесию. В химической кинетике это соответствует тому, что внешнее воздействие сдвигает положение равновесия реакции, обычно быстро, а реакция достигает равновесного состава в новых условиях. Суть этих методов состоит в том, что систему быстро выводят из состояния равновесия, причем отклонения от равновесия малы. Используют импульсные или

стационарные варианты метода. В импульсном методе внешний параметр системы ( $p, T$ ) изменяют за время  $\approx 10^{-13}$ с. Это может быть программируемый нагрев, ударные трубы, струевые методы, импульсный фотолиз. При использовании стационарных методов на систему оказывают внешнее периодическое воздействие с определенной частотой и амплитудой, например, ультразвук, освещение с периодом  $10^{-4} - 10^{-9}$  с. Одним из способов создания температурного скачка является разряд конденсатора через образец, в который для проводимости добавлены ионы, а также лазерные и микроволновые импульсы. Скачок температура на 5 – 10 К может быть осуществлен примерно за 1 мс. Некоторые равновесия чувствительны и к давлению, т.е. можно использовать и метод скачка давления.

### Мономолекулярные реакции.

Рассмотрим мономолекулярную реакцию  $A \leftrightarrow B$ .

Если состав системы отклоняется от равновесного без изменения температуры, то скорость возвращения к равновесию, выраженная через мольные доли исходного вещества, будет равна:  $-\frac{dx}{dt} = (k_A + k_B)(x - x^P)$ , где  $k_A$  и  $k_B$  - константы скоростей прямой и обратной реакций,  $x_A$  - равновесная мольная доля A. Введем среднее время релаксации  $\tau = 1/(k_A + k_B)$ . Тогда, заменив  $x - x^P$  на  $\Delta x$ , запишем дифференциальное уравнение:

$$-\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{\Delta x}{\tau}. \text{ Подставим } \tau \text{ и после интегрирования получим решение: } \Delta x = \Delta x^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Здесь  $\Delta x^0$  соответствует отклонению от равновесной концентрации непосредственно после прекращения воздействия. При  $t = 0$  оно максимально. Очевидно, что  $\tau$  соответствует времени, за которое отклонение уменьшается в  $e$  раз, что позволяет определить эту величину экспериментально.

Рассмотрим поведение системы после выведения ее из состояния равновесия (воздействием звука) так, что отклонения мольных долей от равновесных значений ( $x_i^P$ ) будут малыми ( $\Delta x$ ).

Скорость возвращения к равновесию с учетом изменения констант скорости прямой и обратной реакций ( $\Delta k_i$ ) будет равна:

$$\frac{dx_B}{dt} = (k_A + \Delta k_A)(x_A^P - \Delta x_A) - (k_B + \Delta k_B)(x_B^P + \Delta x_B). \text{ Т.к. } x_B = x_B^P + \Delta x_B, \text{ то } dx_B/dt =$$

$$d\Delta x_B/dt \text{ и } \frac{d\Delta x_B}{dt} = k_A x_A^P + \Delta k_A x_A^P - k_A \Delta x_A - k_B x_B^P - \Delta k_B x_B^P - k_B \Delta x_B. \text{ Двумя членами}$$

этого уравнения (произведениями двух отклонений) можно пренебречь как величинами второй степени малости. В условиях равновесия  $k_A x_A^P = k_B x_B^P$  и тогда:

$$\frac{d\Delta x_B}{dt} = \Delta k_A x_A^P - k_A \Delta x_A - \Delta k_B x_B^P - k_B \Delta x_B = -\Delta x_B (k_A + k_B) + \Delta k_A x_A^P - \Delta k_B x_B^P.$$

Для данной реакции  $\Delta x_A = \Delta x_B$ . Очевидно что,  $\Delta k_A = k_A \Delta \ln(k_A)$  и тогда

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta x_B}{dt} &= -\Delta x_B (k_A + k_B) + \Delta \ln(k_A) k_A x_A^P - \Delta \ln(k_B) k_B x_B^P = -\Delta x_B (k_A + k_B) \\ &+ k_A x_A^P (\Delta \ln(k_A) - \Delta \ln(k_B)) = -\Delta x_B (k_A + k_B) + k_A x_A^P \Delta \ln(K). \end{aligned}$$

Здесь использовано равенство скоростей прямой и обратной реакций в равновесии. Теперь проведем дополнительные преобразования:

$$-\Delta x_B (k_A + k_B) + k_A x_A^P \Delta \ln(K) = (k_A + k_B) \left( -\Delta x_B + \frac{k_A}{k_A + k_B} x_A^P \Delta \ln(K) \right).$$

$$\frac{k_A}{k_A + k_B} = \frac{1}{1 + 1/K} = \frac{K}{1 + K} = \frac{x_B^P}{x_A^P} / \frac{x_A^P + x_B^P}{x_A^P} = x_B^P, \text{ т.к. } x_A^P + x_B^P = 1.$$

Т.е.  $\frac{d\Delta x_B}{dt} = (k_A + k_B) \left( -\Delta x_B + x_A^P x_B^P \Delta \ln(K) \right)$ . Для обратимой реакции 1-ого порядка

сумма констант равна  $1/\tau$ , где  $\tau$  - время релаксации. При облучении звуком с частотой  $\nu = \omega/2\pi$  отклонение выразится соотношением  $\Delta x_B = \text{Const} e^{i\omega t}$ , где  $\text{Const}$  - постоянная величина. Заменяем в предыдущем уравнении сумму констант на время релаксации и поделим обе части

на  $\Delta x_B$ . После дифференцирования  $\ln \Delta x_B$  по времени получим равенство

$$\Delta x_B = \frac{x_A^P x_B^P \Delta \ln(K)}{1 + i\omega\tau}. \text{ Действительная часть этого равенства } \Delta x_B = \frac{x_A^P x_B^P \Delta \ln(K)}{1 + \omega^2 \tau^2}. \text{ При}$$

низких звуковых частотах знаменатель  $\approx 1$ .

Из термодинамики известно, что

$$\Delta \ln(K) = \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T \Delta P, \quad \Delta H = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P, \quad \Delta V = -RT \left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T,$$

$$\Delta x_B = x_A^P x_B^P \left[ \frac{\Delta H}{RT^2} (T - T^P) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P^P) \right]. \text{ Очевидно, что можно достаточно строго}$$

принять  $\Delta V \approx 0$  и тогда  $\Delta x_B = x_A^P x_B^P \frac{\Delta H}{RT^2} (T - T^P)$ . В опытах измеряют максимальное

поглощение звука  $\mu = \pi r / (2 - r)$ , где  $r$  определяется соотношением:  $r = \frac{(C_p - C_V) C_{\text{внутр}}}{C_V (C_p - C_{\text{внутр}})}$ .

Здесь  $C$  - теплоемкость, внутренняя составляющая которой  $C_{\text{внутр}}$  (поглощение теплоты

внутренними степенями свободы молекулы) очевидно равна поглощаемой при смещении равновесия теплоте, поделенной на разницу температур:  $C_{внутр} = \frac{q}{T - T^P} = \frac{\Delta x_B \Delta H}{T - T^P}$ .

Подставляя значение  $\Delta x_B$  в это выражение, получим:  $C_{внутр} = \frac{x_A^P x_B^P (\Delta H)^2}{RT^2}$ . Далее

допустим, что изменение энтропии в реакции также примерно равно нулю. Тогда

$$K_p = x_B^P / x_A^P = \exp(-\Delta H / RT) \text{ и, так как } x_B^P + x_A^P = 1, \text{ то } x_A^P = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta H / RT)} \text{ и}$$

$$x_B^P = \frac{\exp(-\Delta H / RT)}{1 + \exp(-\Delta H / RT)}.$$

$$x_A^P x_B^P = \frac{\exp(-\Delta H / RT)}{[1 + \exp(-\Delta H / RT)]^2} = \frac{1}{[\exp(\Delta H / 2RT) + \exp(-\Delta H / 2RT)]^2} = \left[2ch \frac{\Delta H}{RT}\right]^{-2}.$$

$$\Delta x_B = \frac{\Delta H}{RT^2} (T - T^P) \left[2ch \frac{\Delta H}{RT}\right]^{-2}. \text{ Подставляя } x_A^P x_B^P \text{ в выражение для } C_{внутр}, \text{ получим}$$

$$\text{выражение этой величины через изменение энтальпии: } C_{внутр} = \frac{(\Delta H)^2}{RT^2} \left[2ch \frac{\Delta H}{RT}\right]^{-2}. \text{ Это}$$

уравнение было выведено Шоттки и дает экстремальную зависимость внутренней теплоемкости от нормированной на температуру энтальпии реакции. Вычислив величину  $r$  по измеренному значению максимального поглощения звука, определим  $C_{внутр}$ . Затем по приведенным формулам рассчитаем  $\Delta H$ , равновесные концентрации, отклонение концентраций и температуры от равновесных значений. Очевидно также, что:

$$(k_A + k_B)x_B^P = k_A(1 - x_A^P) + k_B x_B^P = k_A, \quad k_A = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\exp(-\Delta H / RT)}{1 + \exp(-\Delta H / RT)} \text{ и}$$

$$k_B = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{1 + \exp(-\Delta H / RT)}. \text{ Далее рассчитываем константы скоростей прямой и обратной}$$

реакции, т.к.  $1/\tau = \omega/2\pi\nu$ . Энергия активации реакции определяется равенством

$$\left(\frac{d \ln k}{dt}\right) = \frac{E}{RT^2}.$$

Если продифференцировать уравнение для константы скорости, поделить на само ее значение (для того, чтобы получить производную логарифма) и использовать

$$\text{выражение производной функции } \frac{\exp(-aT)}{1 + \exp(-aT)} = -a \left[ \frac{\exp(-aT)}{1 + \exp(-aT)} - \left( \frac{\exp(-aT)}{1 + \exp(-aT)} \right)^2 \right], \text{ то}$$

получим выражение, позволяющее определить энергию активации по измеренной температурной зависимости времени релаксации:

$E_A = -RT^2 \left( \frac{d \ln \tau}{dT} \right)_P + \frac{\Delta H}{1 + \exp(-\Delta H / RT)}$ . Аналогично, для энергии активации обратной

реакции  $E_B = -RT^2 \left( \frac{d \ln \tau}{dT} \right)_P - \frac{\Delta H \exp(-\Delta H / RT)}{1 + \exp(-\Delta H / RT)}$ .

Так, для изомеризации акролеина ( $H_2C=CH-CHO$ ) при  $25^\circ\text{C}$  найдены значения:

$1/\tau = 1,59 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ,  $C_{\text{внтр}} = 0,68 \text{ кал/К.моль}$ . Расчет дает  $\Delta H = 2,1 \text{ ккал/ моль}$ . Значения констант

скорости:  $k_A = 4,45 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$  и  $k_B = 1,55 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ . Константа равновесия реакции  $K = 0,0287$ ,

$x_A = 0,972$  и  $x_B = 0,028$ . Для акролеина  $(d \ln(\tau)/dT)_P = -0,02867 \text{ 1/ K}$  и энергии активации прямой и обратной реакций составляют 7,1 и 5,0 ккал/ моль соответственно.

## Бимолекулярные реакции

Рассмотрим теперь реакцию типа  $A + B \leftrightarrow C$ . В равновесии скорости прямой и обратной реакций равны. Допустим, что мы имеем возможность мгновенно вывести систему из равновесия, например, импульсным лазерным нагревом (на несколько градусов за микросекунды), причем можем регулировать степень отклонения от равновесия, так чтобы новые концентрации реагентов немного ( $\Delta c \rightarrow 0$ ) отличались от равновесных. Очевидно, что система будет стремиться к равновесию, поскольку свойства среды практически не изменились при таком кратком импульсном воздействии, но новая температура остается постоянной.

Выразим скорость релаксации к исходному состоянию следующим образом:

$$\frac{d\Delta c}{dt} = k_1([A]_{\text{равн}} - \Delta c)([B]_{\text{равн}} - \Delta c) - k_{-1}([C]_{\text{равн}} + \Delta c), \text{ а т.к. } \Delta c \text{ мало, то}$$

$$\frac{d\Delta c}{dt} = -[k_1([A]_{\text{равн}} + [B]_{\text{равн}}) + k_{-1}]\Delta c = -\frac{\Delta c}{\tau} \text{ и } \tau = [k_1([A]_{\text{равн}} + [B]_{\text{равн}}) + k_{-1}]^{-1}.$$

Известно, что константа скорости реакции первого порядка равняется обратной величине времени, за которое исходная концентрация уменьшается в  $e$  раз, т.е.

$$\frac{d\Delta c}{dt} = -\frac{\Delta c}{\tau}. \text{ И } \tau = [k_1([A]_{\text{равн}} + [B]_{\text{равн}}) + k_{-1}]^{-1}. \text{ Все предыдущие выкладки были сделаны}$$

при условии равенства скоростей прямой и обратной стадий в равновесии ( $k_1[A]_p[B]_p = k_{-1}[C]_p$ ), а слагаемым, содержащим квадрат отклонения от равновесной концентрации, пренебрегли ( $\Delta c^2 = 0$ ).

Таким образом, если мы можем измерить время релаксации, то, зная равновесные концентрации, легко оценить значения констант скоростей прямой и обратной стадий

реакции. Этот метод особенно полезен, когда скорость одной из стадий слишком велика, чтобы оценивать ее экспериментально или известно достаточно точное значение константы равновесия реакции.

В качестве примера рассмотрим диссоциацию воды. Для жидкой воды при стандартной температуре, зная константу равновесия ( $pH$  нейтрального раствора) и время релаксации, найдем из релаксационного опыта обе константы скорости.  $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и  $k_{-1} = 1,39 \cdot 10^{11} \text{ 1/М.с.}$

Расчет проведен для реакции  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ . Константа равновесия диссоциации воды  $K = k_1 / k_{-1} = [H^+]_{равн} [OH^-]_{равн} / [H_2O]_{равн} = 10^{-14} / 55,5 = 1,8 \cdot 10^{-16}$ . Введем константу равновесия в выражение для времени релаксации (здесь меняются индексы у констант по сравнению с выше приведенной формулой):

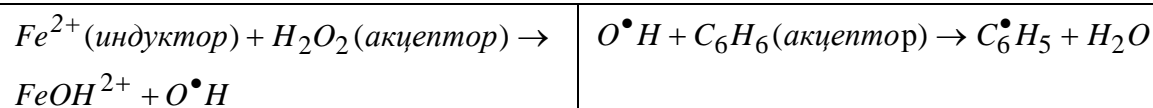
$$\tau = \frac{1}{k_{-1} [K + [A]_{равн} + [B]_{равн}]} = \frac{1}{k_{-1} (1,8 \cdot 10^{-16} + 2 \cdot 10^{-7})} = 36 \cdot 10^{-6} \text{ мкс.}$$

Отсюда находим:  $k_{-1} = 1,39 \cdot 10^{11} \text{ 1/ (М.с)}$  и  $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ 1/с.}$

## Глава 6. Сопряженные реакции.

В ряде химических превращений в системе могут протекать несколько процессов (сложных реакций), часто два. В качестве промежуточных соединений (реже продуктов превращения) могут появляться частицы, способные активизировать другие взаимодействия, причем, без первой, дающей такие частицы, вторая реакция с заметной скоростью не идет. Такое явление называют химической индукцией. Объяснил его Н.А. Шилов, предположив, что в данном случае имеет место появление общего промежуточного продукта. Возможно также образование в ходе первой реакции активных частиц, способных вызывать второе превращение, но практически не образующихся в нем. Количество этих частиц таково, что поддерживается квазистационарность всего процесса. Наиболее часто это явление встречается в радикальных процессах.

Так,  $H_2O_2$  не окисляет бензол в воде при комнатной температуре. При разложении он дает воду и атом  $O$ . Но если одновременно в растворе будут присутствовать ионы  $Fe(II)$ , способные с пероксидом образовывать радикал  $OH^\bullet$ , то начнется окисление бензола по вероятной схеме



$Fe^{2+} + O^{\bullet}H \rightarrow FeOH^{2+}$	$O^{\bullet}H + C_6^{\bullet}H_5 \rightarrow C_6H_5OH$
$FeOH^{2+} + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + H_2O$ эта стадия протекает дважды	$C_6^{\bullet}H_5 + C_6^{\bullet}H_5 \rightarrow C_{12}H_{10}$ скорость реакции мала
Суммарная реакция	
$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$	$C_6H_6 + H_2O_2 \rightarrow C_6H_5OH + H_2O + C_{12}H_{10}$

В общем виде сопряженную реакцию можно представить в виде:

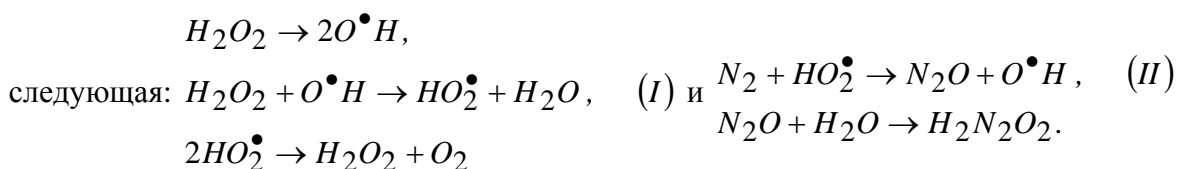
$A + I \rightarrow X + \dots$  (первичная реакция),  $X + C \rightarrow \sum P + \dots$  (вторичная реакция) или

$A + I \rightarrow \sum P(I)$  (первичная реакция) и  $A + C \rightarrow \sum P(II)$  (вторичная реакция).

Вещество  $A$  участвует в обеих реакциях и называется актором, вещество  $I$ , взаимодействие которого с  $A$  вызывает превращение  $C$ , называют индуктором. Вещество  $C$ , превращающееся только при условии протекания первичной реакции, называют акцептором.

Очевидно, что этот случай внешне похож на каталитические процессы, т.к. происходит ускорение реакции, но в ходе сопряженных взаимодействий все вещества расходуются. В сопряженных реакциях превращение основной реакции протекает совершенно по иному механизму, последовательность стадий иная и в некоторых из них участвуют промежуточные вещества инициирующей превращение реакции. Скорость основной стадии зависит от скорости инициирующей. Но к любой из стадий можно применять основной постулат химической кинетики.

Интересным примером является использование химической индукции для окисления азота уже при комнатной температуре в присутствии пероксида водорода, но наиболее эффективно протекает этот процесс при температурах 500-750°С в присутствии оксидных катализаторов и избытка пероксида водорода. Предполагаемая схема процесса



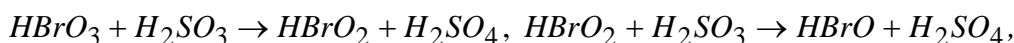
В ходе превращения получали до 25%  $H_2N_2O_2$  в водном растворе. Второй процесс, в отличие от прямого связывания азота кислородом, экзотермичен, и уже при комнатной температуре можно добиться заметного превращения. Активной частицей, вызывающей протекание сопрягаемой реакции, является  $HO_2^{\bullet}$

Возможны и самосопряженные реакции, когда индуктором служит продукт превращения.



Например, в слабокислых растворах  $HBrO_3$  медленно реагирует с мышьяковистой кислотой  $H_3AsO_3$ , но по мере накопления продукта превращения ( $HBr$ ), реакция протекает все быстрее.

Рассмотрим схему процесса в присутствии сернистой кислоты:



В качестве промежуточных веществ образуется активные окислители ( $HBrO_2$  и  $HBrO$ ), взаимодействующие с  $H_3AsO_3$ . Накапливающийся продукт превращения ( $HBr$ ) также образует эти промежуточные вещества, а при взаимодействии с  $HBrO_3$  образуется  $Br_2$ , способный окислять мышьяковистую кислоту.

Процесс становится автокаталитическим, но в отличие от обычного автокатализа, в данном случае начинают протекать другие процессы.

Следует сказать, что функции актора, индуктора или акцептора не присущи какому-либо соединению конкретно. В разобранной схеме  $H_3AsO_3$  - акцептор, при окислении смеси  $H_3AsO_3$  и  $MnSO_4$  перманганатом  $H_3AsO_3$  она будет индуктором, а в смеси  $HBrO$  и  $H_2CrO_4$  - актором.

Количественной мерой процесса химической индукции называют фактор индукции, выражающий отношение скоростей расходования акцептора и индуктора,  $\Phi$ . Рассмотрим реакцию  $A + I \rightarrow R$ ,  $R + mI \rightarrow (m+1)P_1$  и  $R + nC \rightarrow \sum P_i$ .  $R$  - активное промежуточное соединение,  $P$  - продукты. Суммарное уравнение можно представить в виде:

$A + (m+1)I \xrightarrow{k_1} (m+1)P_1$  и  $A + I + nC \xrightarrow{k_2} \sum P_i$ . Тогда соотношение скоростей расходования акцептора ( $C$ ) и индуктора ( $I$ ) - фактор индукции  $\Phi$ , имеет вид:

$$\Phi = \frac{nk_2[C]^n[I]}{(m+1)k_1[I]^{m+1} + k_2[C]^n[I]} \quad \text{или} \quad \frac{I}{\Phi} = \frac{1}{n} + \frac{m+1}{nk_2} k_1 \frac{[I]^m}{[C]^n}.$$

Стехиометрические коэффициенты в выражении скорости 2-ой стадии разные (расход акцептора больше расхода индуктора в  $n$  раз). Предельное значение фактора индукции при большой концентрации акцептора (второе слагаемое уравнения стремится к нулю) будет равно  $n$ :  $\Phi_\infty = n$ .

Помимо образования активного промежуточного соединения в ходе первичного взаимодействия или образования общего промежуточного соединения в сопряженных процессах, особенностью реакций данного типа является то, что энергия Гиббса самопроизвольного процесса может быть использована во вторичной реакции. Тем самым,

процесс, термодинамически невозможный сам по себе, становится разрешенным в этой новой системе.

Обозначим удельные (на единицу  $A$ ) скорости первой и второй реакций через  $r_1$  и  $r_2$ , число молекул акцептора ( $C$ ), реагирующих с одной активной промежуточной частицей, как  $n$ , а число молекул индуктора ( $I$ ), реагирующих с одной активной промежуточной частицей, как  $m$ , тогда (с учетом числа пробегов реакции) фактор индукции  $\Phi$ , отнесенный к одному молю  $A$  (для  $A$  число пробегов  $r_1 + r_2$ ), равен:

$$\Phi = \frac{nr_2}{(m+1)r_1 + r_2}. \text{ Суммарное изменение энергии Гиббса превращения } I \text{ и } C \text{ в продукты с}$$

$$\text{учетом стехиометрии общего уравнения имеет вид: } \Delta G = \frac{(m+1)r_1 + r_2}{r_1 + r_2} \Delta G_I + \frac{nr_2}{r_1 + r_2} \Delta G_C$$

$$\text{или } \Delta G = \frac{(m+1)r_1 + r_2}{r_1 + r_2} (\Delta G_I + \Phi \Delta G_C), \text{ где } \Delta G_C - \text{изменение энергии Гиббса при}$$

превращении одного моля акцептора, а  $\Delta G_I$  — одного моля индуктора. Тогда, для того, чтобы  $\Delta G$  было меньше нуля, требуется выполнение условия:  $\Delta G_I + \Phi \Delta G_C < 0$  или  $\Phi \Delta G_C < |\Delta G_I|$ .

Изменение  $G$  в превращении акцептора может быть больше нуля. Т.е. для самопроизвольного протекания процесса необходимо, чтобы изменение энергии Гиббса в превращении индуктора было большим.

## Глава 7. Автокаталитические реакции.

Автокаталитическими называют реакции, ускоряемые продуктом превращения исходного вещества, причем им может быть конечный продукт или промежуточное соединение. Рассмотрим превращение, общая схема которого  $A \xrightarrow{k_o} P$  и  $A + P \xrightarrow{k_c} 2P$ , причем первая стадия некаталитическая. При  $P_o \neq 0$  текущее значение концентрации продукта выражается следующим образом:  $[P] = [P]_o + [A]_o - [A]$ . Кинетическое уравнение для

исходного

вещества:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_o[A] + k_c[A]([P]_o + [A]_o - [A]) = [A] \{-k_c[A] + k_o + k_c([P]_o + [A]_o)\}.$$

В результате преобразований получаем интеграл вида  $\int \frac{dx}{x(a+bx)} = -\frac{1}{a} \ln \left| \frac{a+bx}{x} \right|$ , где  $a = -\{k_o + k_c([P]_o + [A]_o)\}$  и  $b = k_c$ . Решение этого интеграла дает выражение для

$$\text{концентрации вещества } A: [A] = \frac{[A]_o [k_o + k_c([A]_o + [P]_o)]}{k_c [A]_o + (k_o + k_c [P]_o) \exp\{[k_o + k_c([A]_o + [P]_o)]t\}}. \text{ Из}$$

уравнения матери-

ального баланса концентрацию продукта рассчитываем по формуле:

$$[P] = \frac{([A]_o + [P]_o)[k_o + k_c[P]_o] \exp\{[k_o + k_c([A]_o + [P]_o)]t\} - k_o[A]_o}{k_c[A]_o + (k_o + k_c[P]_o) \exp\{[k_o + k_c([A]_o + [P]_o)]t\}}.$$

Приравнявая вторую производную изменения концентрации продукта во времени нулю, получаем значение времени, при котором будет наблюдаться перегиб на кинетической кривой продукта. Введем временные постоянные:  $k_c([A]_o + [P]_o) = \alpha$ ,  $k_o +$

$$k_c[P]_o = \gamma, \quad k_c[A]_o = \varepsilon \quad \text{и} \quad [A]_o = a. \quad \text{Тогда} \quad [A] = \frac{a\alpha}{\gamma \exp(\alpha t) + \varepsilon} \quad \text{и}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[P]}{dt} = -\frac{\alpha^2 \gamma \exp(\alpha t) a}{(\gamma \exp(\alpha t) + \varepsilon)^2}. \quad \text{Вторая} \quad \text{производная:}$$

$$\frac{d^2[P]}{dt^2} = -\frac{\alpha^3 \gamma a}{(\gamma \exp(\alpha t) + \varepsilon)^3} \left[ \exp(\alpha t) (\gamma \exp(\alpha t) + \varepsilon) - 2\gamma \exp(\alpha t)^2 \right]. \quad \text{Условием равенства нулю}$$

второй производной будет  $[(\gamma \exp(\alpha t) + \varepsilon) - 2\gamma \exp(\alpha t)] = 0$ , т.е.  $\gamma \exp(\alpha t) = \varepsilon$ . После подстано-

вки значений временных постоянных получаем:

$$t_{\text{перез}} = \frac{1}{k_o + k_c([A]_o + [P]_o)} \ln \frac{k_c[A]_o}{k_c[P]_o + k_o}. \quad \text{Анализ показывает, что кинетическая кривая}$$

для продукта будет иметь S - образный вид, аналогичный наблюдаемому для продукта в последовательной ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ) реакции.

При анализе кинетической кривой автокатализа можно использовать инвариант второго рода, который выполняется тем точнее, чем меньше  $k_o$  по сравнению с  $k_c$ . Кроме того, изменение начальных концентраций в данном случае влияет на положение перегиба

на кинетической кривой продукта, а в последовательной реакции:  $t_{\text{пер}} = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)}$ ,  $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$ ,

нет, т.е. положение перегиба не зависит от концентрации.

### Частные случаи:

1. Обычно  $k_o$  мала по сравнению с  $k_c$  и скоростью некаталитической стадии можно пренебречь. Но при этом в исходной смеси должно присутствовать некоторое, хотя бы и малое количество продукта. Выражения для текущих концентраций приобретают вид:

$$[A] = \frac{[A]_o([A]_o + [P]_o)}{[A]_o + [P]_o \exp\{[k_c([A]_o + [P]_o)]t\}} \quad \text{и} \quad [P] = \frac{([A]_o + [P]_o)[P]_o \exp\{[k_c([A]_o + [P]_o)]t\}}{[A]_o + [P]_o \exp\{[k_c([A]_o + [P]_o)]t\}}.$$

В данном случае инвариант 2-го рода выполним строго. Если увеличим в  $n$  раз

концентрации исходного вещества и продукта, то в экспоненте время надо уменьшить в  $n$  раз. Тогда текущие значения  $[P]_n$  и  $[A]_n$  в опыте с увеличенными в  $n$  раз начальными концентрациями будут равны соответственно  $n[P]$  и  $n[A]$ , а скорость реакции увеличится в  $n^2$  раз.

Решение. Выразим текущие концентрации как:  $[A] = [A]_o - x$ ,  $[P] = [P]_o + x$ .

Кинетическое уравнение:  $\frac{dx}{dt} = k([A]_o - x)([P]_o + x)$ . Интегрирование с использованием

преобразования  $\frac{1}{([A]_o - x)([P]_o + x)} = \frac{1}{[A]_o + [P]_o} \left\{ \frac{1}{[A]_o - x} + \frac{1}{[P]_o + x} \right\}$  дает

$$\frac{1}{[A]_o + [P]_o} \ln \frac{([P]_o + x)[A]_o}{[P]_o([A]_o - x)} = kt.$$

Следовательно  $\frac{x}{[P]_o} = \frac{e^{at} - 1}{1 + be^{at}}$ , где  $a = ([A]_o + [P]_o)k$  и  $b = [P]_o/[A]_o$ . Найдем время,

при котором на кинетической кривой будет наблюдаться перегиб, т.е. условие максимума скорости превращения в данном случае. Сначала определим первую производную

функции  $\frac{\exp(at) - 1}{1 + b \exp(at)}$ . Она равна  $\frac{a \exp(at)}{1 + b \exp(at)} - \frac{\exp(at) - 1}{(1 + b \exp(at))^2} ba \exp(at)$ . После

группировки получим  $\frac{(1+b)\exp[at]a}{(1+b\exp(at))^2}$ . Производная есть

$\frac{(1+b)a^2 \exp(at)}{(1+b\exp(at))^2} - \frac{2(1+b)(\exp(at))^2 a^2 b}{(1+b\exp(at))^3}$ . Условие равенства нулю будет равенство нулю

скобки  $\left(1 - \frac{2b \exp(at)}{1 + b \exp(at)}\right)$ , т.е.  $b \cdot \exp(at) = 1$ . Время перегиба (максимума скорости):  $t_{\text{перег}} =$

$-(1/a) \ln b$ , или  $t_{\text{перег}} = -\frac{1}{k([A]_o + [P]_o)} \ln \left( \frac{[P]_o}{[A]_o} \right)$ . (Это же выражение получаем из

полученного ранее значения времени перегиба, полагая  $k_o = 0$ ).

2. Начальная концентрация  $P$  равна нулю и нельзя пренебрегать скоростью некатали-

тической стадии.  $[A] = \frac{[A]_o [k_o + k_c [A]_o]}{k_c [A]_o + k_o \exp\{[k_o + k_c [A]_o] t\}}$  и

$$[P] = \frac{[A]_o k_o \exp\{[k_o + k_c [A]_o] t\} - k_o [A]_o}{k_c [A]_o + (k_o + k_c) \exp\{[k_o + k_c [A]_o] t\}}.$$

Приравнивая вторую производную нулю (или из полного решения при  $[P]_o = 0$ ), получим

выражение для времени перегиба на кинетической кривой  $P$ :  $t_{неперз} = \frac{\ln(k_c[A]_0 / k_o)}{k_o + k_c[A]_0}$ . В

данном случае положение перегиба зависит от начальной концентрации  $A$ .

На рис. 13 приведены результаты моделирования автокаталитического процесса при следующих значениях (в условных единицах): начальная концентрация продукта 0,01, каталитическая константа 100, некаталитическая 1.

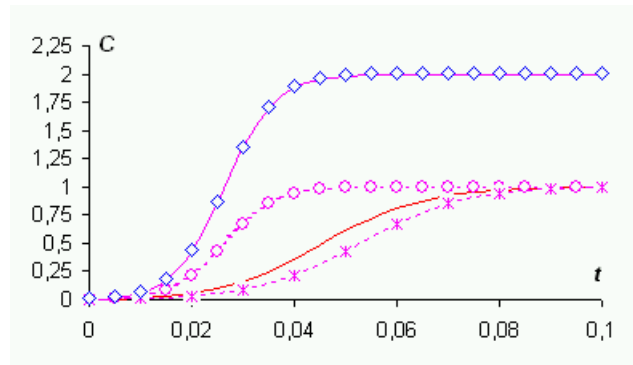


рис. 13

Сплошные кривые отражают полное решение системы при разных начальных

концентрациях  $A$ , пунктирные - с учетом инварианта первого (точки помечены кружками) и второго рода (точки помечены крестиками). Ромбиками помечены результаты расчета без учета некаталитической стадии.

Примером служит нуклеофильное присоединение в превращениях меркаптанов. Образующийся спирт  $BH$  способен активировать исходный оксид этилена даже сильнее, чем меркаптан  $YH$  (рис. 14).



Очевидно, что концентрация промежуточного соединения мала и не отражается

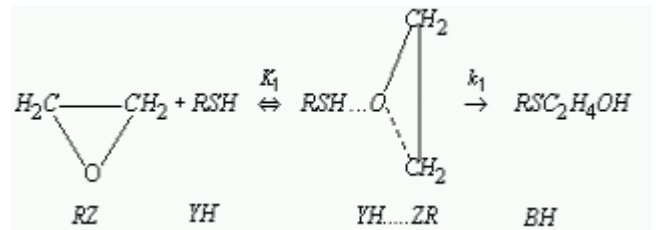


рис. 14

заметно на распределении концентраций  $YH$ ,  $RZ$  и  $BH$ . Тогда суммарная скорость реакции в предположении равновесия на первой стадии:  $r = K_1 k_1 [YH][RZ] + K_2 k_2 [BH][RZ]$ . При избытке  $YH$  уравнение можно преобразовать  $r = (k' + k''[BH])[RZ]$ , где  $k' = K_1 k_1 [YH]$  и  $k'' = K_2 k_2$ . На графике  $r / \{[RZ] - [BH]\}$  получают прямую, наклон которой дает возможность определить  $k''$ , а отрезок на оси ординат равен  $k'$ .