

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической химии

А.В. ЛЕВАНОВ, Э.Е. АНТИПЕНКО

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ КИНЕТИКУ

МОСКВА 2006

Рецензент: Доктор химических наук, профессор И.А.Семиохин

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Вопросы и замечания направляйте по адресу электронной почты

Levanov@kge.msu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	4
2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	6
ЗАДАЧА 1. ЗАПИСЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	8
3. АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	8
3.1. НЕОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ 1-ГО ПОРЯДКА $A \rightarrow Z$	9
3.2. НЕОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ n-ГО ПОРЯДКА $nA \rightarrow Z$	11
3.3. НЕОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ 2-ГО ПОРЯДКА	12
4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	14
ЗАДАЧА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ	16
5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	20
ЗАДАЧА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	23
6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА	24
7. СЛОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ	27
7.1. ОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ 1-ГО ПОРЯДКА.....	27
7.2. МЕТОД КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ.....	30
ЗАДАЧА 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: СПЕЦИФИЧЕСКИЙ КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ	30
7.3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 1-ГО ПОРЯДКА.....	35
7.4. МЕТОД КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ	38
7.5. ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	40
ЗАДАЧА 5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ОЗОНА	41
ЗАДАЧА 6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: ФОТОХИМИЧЕСКИЙ РАСПАД ОЗОНА	42
ЗАДАЧА 7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА В СТРАТОСФЕРЕ	43
ЗАДАЧА 8. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ.....	47
ЗАДАЧА 9. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА СЛОЖНОГО ЭФИРА	49
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	51

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химическая кинетика изучает протекание химических реакций во времени, их механизм (стадии и промежуточные частицы), а также реакционную способность химических соединений. В научном становлении студента-естественника она играет важную роль, поскольку знакомит с методами исследования процессов, протекающих во времени, а также развивает и углубляет представления о химических реакциях и свойствах веществ.

В химической кинетике можно выделить следующие направления:

экспериментальное изучение временных закономерностей протекания химических реакций и связи между скоростью реакции и условиями ее проведения, выявление факторов, влияющих на скорость и направление реакций;

изучение механизмов химических процессов (определение элементарных стадий и выявление промежуточных продуктов);

построением и анализ математических моделей химических процессов;

изучение реакций с участием активных частиц (свободные атомы, радикалы, ионы, возбужденные молекулы и пр.);

исследование связи между строением молекул и реакционной способностью;

изучение динамики элементарного акта химической реакции.

Кинетические данные и теоретические концепции используются, в частности, при создании математических моделей атмосферы и гидросферы.

Цель настоящего пособия – познакомить студента с основными понятиями и методами химической кинетики, научить решать типовые задачи, создать надежный базис для более глубокого изучения этой науки.

Пособие предназначено в основном для студентов-геохимиков геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Основы химической кинетики, включая методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций, излагаются в разделах 1-7. Задачи 1-6 и 9 посвящены практическим приемам анализа кинетических данных, задачи 7-8 – применению методов химической кинетики в смежных областях знаний. Нумерация рисунков и таблиц сквозная, нумерация формул – своя в каждом разделе или задаче. При ссылке на формулы из других разделов перед номером формулы ставится номер раздела.

Авторы выражают глубокую признательность проф., д.х.н. И.А. Семиохину за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания, сделанные им при подготовке данного издания. Авторы будут признательны всем за критические замечания и пожелания.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Химическая кинетика изучает химическую реакцию как процесс, протекающий во времени и по определенному механизму.

Различаются *простые химические реакции*, протекающие в одну стадию, и *сложные реакции*, протекающие через несколько стадий (т.е. являющиеся совокупностью простых реакций). *Механизмом (кинетической схемой)¹* химической реакции называется совокупность простых реакций, через которые она протекает.

В ходе химической реакции концентрации её участников изменяются. Исходные вещества (реагенты) расходуются, и концентрация их уменьшается,

¹ Часто кинетической схемой называют гипотетический механизм.

продукты образуются, их концентрация растет. Если реакция является сложной, то образуются промежуточные вещества, концентрация которых сначала возрастает, а затем уменьшается до нуля. *Кинетической кривой* называется зависимость концентрации какого-либо участника реакции от времени. Как и любая функция, кинетическая кривая может быть задана в виде графика, таблицы или уравнения (аналитически).

Важнейшими понятиями являются «*скорость химической реакции*» и «*скорость химической реакции по данному веществу*». Пусть в гомогенной системе объемом V проходит химическая реакция, и за время dt количество i -го участника реакции в системе изменилось на величину dn_i ². В том случае, если стехиометрическое уравнение реакции неизвестно, её скорость определяется по веществу i , как производная количества этого вещества по времени, отнесенная к объёму реакционной системы, взятую со знаком «+», если вещество образуется в ходе химической реакции, и со знаком «-», если оно расходуется:

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}.$$

Скорость w_i называется *скоростью химической реакции по веществу i* . Если объём реакционной системы постоянен, его можно внести под знак дифференциала,

$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d(n_i/V)}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$, и скорость химической реакции по веществу i будет равна производной его концентрации³ по времени,

$$w_i = \pm \frac{dC_i}{dt}.$$

Если стехиометрическое уравнение реакции известно, скорость можно определить по любому из её участников. Пусть, например, уравнение реакции имеет вид



Тогда

$$w_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}, w_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}, w_Y = \frac{1}{V} \frac{dn_Y}{dt} \text{ и } w_Z = \frac{1}{V} \frac{dn_Z}{dt}.$$

Скорости w_A , w_B , w_Y и w_Z вообще говоря, не равны друг другу. Из стехиометрического уравнения (1) следует, что если в ходе реакции израсходовалось a моль вещества A , то одновременно израсходовалось и b моль вещества B , и образовалось y и z моль веществ Y и Z , т.е. имеет место равенство

$$\frac{w_A}{a} = \frac{w_B}{b} = \frac{w_Y}{y} = \frac{w_Z}{z}.$$

В этом случае целесообразно разделить скорость химической реакции по данному веществу на его стехиометрический коэффициент, и ввести скорость w ,

$$w = -\frac{1}{a} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{y} \frac{1}{V} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{1}{z} \frac{1}{V} \frac{dn_Z}{dt}.$$

Скорость w называется *скоростью химической реакции*. Если объём реакционной системы постоянен,

² Важно отметить, что здесь мы рассматриваем изменение количества i -го вещества, обусловленное только протеканием химической реакции, но не другими явлениями массопереноса.

³ Концентрация вещества A , измеряемая в моль/л (М), обозначается C_A или $[A]$.

$$w = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}.$$

В химической кинетике очень важно знать, как скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. Ответ на этот вопрос даёт *основной постулат химической кинетики (кинетических закон действующих масс)*. Согласно постулату, *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени*. Например, для реакции (1)

$$w = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}.$$

Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости* химической реакции. Константа скорости не зависит от концентраций участников реакции. Показатели степени α и β называются *порядком* химической реакции по веществам А и В соответственно. Сумма порядков реакции по А и В, $\alpha + \beta$, называется *суммарным порядком* химической реакции.

Помимо порядка, для простых реакций используют ещё понятие молекулярности. *Молекулярность* химической реакции – это число молекул, подвергшихся химическому превращению в ходе этой реакции. Для простых химических реакций значения молекулярности и суммарного порядка совпадают. Молекулярность реакции может быть равна 1, 2 или 3. Значений, больших, чем 3, молекулярность принимать не может, поскольку вероятность одновременного соударения более чем трех частиц ничтожно мала.

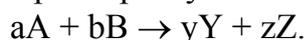
Для простых химических реакций закон действующих масс выполняется строго. В этом случае он может быть обоснован на основе физически очевидного утверждения о том, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются (частота столкновений молекул пропорциональна произведению их концентраций). Если простая реакция имеет уравнение (1), то порядки реакции по веществам А и В равны стехиометрическим коэффициентам, $\alpha = a$, $\beta = b$, а сумма $a + b$ есть число молекул А и В, сталкивающихся и реагирующих между собой в ходе этой реакции, т.е. молекулярность.

Для сложных химических реакций закон действующих масс может не выполняться (но во многих случаях выполняется). Для сложных реакций этот закон используется как эмпирическая закономерность, при анализе экспериментальных кинетических данных.

2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Дифференциальные уравнения химической кинетики являются универсальным способом представления зависимости концентраций веществ от времени и составляют основу её математического аппарата. Их записывают, исходя из определения скорости химической реакции и основного постулата химической кинетики.

Рассмотрим простую химическую реакцию



Скорости изменения концентраций участников реакции следующим образом связаны с её скоростью:

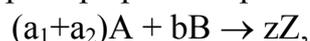
$$\frac{d[A]}{dt} = -a \cdot w, \quad \frac{d[B]}{dt} = -b \cdot w, \quad \frac{d[Y]}{dt} = y \cdot w, \quad \frac{d[Z]}{dt} = z \cdot w.$$

Выражая скорость реакции через концентрации исходных веществ с помощью основного постулата, $w = k[A]^a[B]^b$, получаем систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций участников реакции с течением времени:

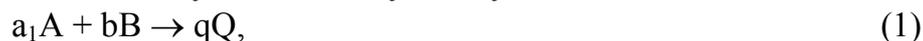
$$\frac{d[A]}{dt} = -a \cdot k[A]^a[B]^b, \quad \frac{d[B]}{dt} = -b \cdot k[A]^a[B]^b, \quad \frac{d[Y]}{dt} = y \cdot k[A]^a[B]^b, \quad \frac{d[Z]}{dt} = z \cdot k[A]^a[B]^b.$$

Для записи дифференциальных уравнений, соответствующих сложным реакциям, используют ещё *принцип независимости протекания химических реакций*. Согласно этому принципу, если в системе имеет место несколько простых реакций (стадий сложной реакции), то каждая из них протекает по таким же кинетическим законам и с той же скоростью, как и в отсутствие других реакций. Другими словами, выражение для скорости каждой реакции записывается согласно основному постулату химической кинетики, причем концентрации реагентов, входящие в выражение скорости, равны их действительным концентрациям⁴. Из принципа независимости следует, что если вещество является участником нескольких химических реакций, то скорость изменения его концентрации равна сумме скоростей реакций, где это вещество образуется, *минус* сумма скоростей реакций, где оно расходуется, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

В качестве примера рассмотрим сложную химическую реакцию



которая протекает по механизму, состоящему из двух стадий:



Вещество А расходуется в обеих реакциях, поэтому скорость изменения его концентрации равна взятой со знаком минус сумме скоростей обеих реакций, умноженных на его стехиометрические коэффициенты,

$$\frac{d[A]}{dt} = -a_1w_1 - a_2w_2.$$

Вещество Q образуется в первой реакции и расходуется во второй, поэтому перед слагаемым qw_1 стоит знак «+», а перед qw_2 – знак «-»:

$$\frac{d[Q]}{dt} = qw_1 - qw_2.$$

Вещество В расходуется в первой реакции,

$$\frac{d[B]}{dt} = -bw_1,$$

вещество Z образуется во второй реакции,

$$\frac{d[Z]}{dt} = zw_2.$$

Согласно принципу независимости и основному постулату химической кинетики,

$$w_1 = k_1[A]^{a_1}[B]^b, \quad w_2 = k_2[A]^{a_2}[Q]^q,$$

поэтому в этом случае система дифференциальных уравнений химической кинетики такова:

⁴ Принцип независимости вытекает из того, что элементарные химические превращения протекают независимо друг от друга, так как, во-первых, число столкновений, приводящих к химическому превращению, мало по сравнению с общим числом столкновений, во-вторых, совершаются они практически мгновенно.

$$\frac{d[A]}{dt} = -a_1 k_1 [A]^{a_1} [B]^b - a_2 k_2 [A]^{a_2} [Q]^q, \quad \frac{d[B]}{dt} = -b k_1 [A]^{a_1} [B]^b,$$

$$\frac{d[Q]}{dt} = q k_1 [A]^{a_1} [B]^b - q k_2 [A]^{a_2} [Q]^q, \quad \frac{d[Z]}{dt} = z k_2 [A]^{a_2} [Q]^q.$$

ЗАДАЧА 1. ЗАПИСЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Условие. Предлагается следующий механизм термического распада озона.



Напишите выражения для скорости изменения концентрации всех участников этой сложной реакции (составьте систему дифференциальных уравнений химической кинетики).

Решение. Запишем выражения для скорости всех химических реакций, согласно основному постулату и принципу независимости:

$$w_1 = k_1 [O_3][M], \quad w_2 = k_2 [O][O_2][M], \quad w_3 = k_3 [O][O_3].$$

Затем составим дифференциальные уравнения. Озон расходуется в первой и третьей реакции и образуется во второй, $d[O_3]/dt = -w_1 + w_2 - w_3$. Атом кислорода образуется в первой реакции и расходуется во второй и третьей, $d[O]/dt = w_1 - w_2 - w_3$. Молекулярный кислород образуется в первой и третьей реакциях и расходуется во второй, $d[O_2]/dt = w_1 - w_2 + 2w_3$. Подставляя выражения скорости реакций через концентрации реагентов согласно закону действующих масс, получаем

$$d[O_3]/dt = -k_1 [O_3][M] + k_2 [O][O_2][M] - k_3 [O][O_3],$$

$$d[O]/dt = k_1 [O_3][M] - k_2 [O][O_2][M] - k_3 [O][O_3],$$

$$d[O_2]/dt = k_1 [O_3][M] - k_2 [O][O_2][M] + 2 k_3 [O][O_3].$$

3. АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Если известен механизм химической реакции (т.е. известны все простые реакции, которые составляют данную реакцию, и их константы скорости), решение соответствующей системы дифференциальных уравнений химической кинетики позволяет найти зависимости концентраций всех участников от времени (решить *прямую задачу химической кинетики*)⁵. Как правило, возможно только численное решение систем дифференциальных уравнений химической кинетики.

В некоторых случаях дифференциальные уравнения химической кинетики можно решить аналитически. Мы рассмотрим аналитические решения дифференциальных уравнений, соответствующих реакциям простых типов, поскольку на них основаны анализ и обработка экспериментальных кинетических данных.

Дифференциальные уравнения, соответствующие одной химической реакции, являются уравнениями с разделяющимися переменными и имеют вид

⁵ *Обратная задача химической кинетики* состоит в определении константы скорости реакции (или, в широком смысле, в нахождении механизма сложной химической реакции) исходя из экспериментальных кинетических кривых её участников.

$$\frac{dC}{dt} = f(C), \quad (1)$$

где C – концентрация какого-либо из исходных веществ. Разделение переменных проводится путём умножения обеих частей (1) на dt и деления на $f(C)$. В результате получаем

$$\frac{dC}{f(C)} = dt. \quad (2)$$

Интегрирование (2) приводит к выражению

$$\int \frac{dC}{f(C)} = t. \quad (3)$$

Если интеграл в левой части (3) выражается через элементарные функции, получаем решение в виде

$$t = \Phi(C) + \text{const}' . \quad (4)$$

Если уравнение (4) разрешимо относительно C , решение дифференциального уравнения (1) можно представить в виде

$$C = F(t) + \text{const}.$$

Постоянные интегрирования const или const' определяются из начального условия, дающего значение концентрации C в начальный момент времени:

$$C = C_0 \text{ при } t = 0. \quad (5)$$

Задача о нахождении решения дифференциального уравнения, удовлетворяющего определенному начальному условию, называется *задачей Коши*.

3.1. НЕОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ 1-ГО ПОРЯДКА $A \rightarrow Z$

Исходные данные. Константа скорости реакции равна k . Примем, что в начальный момент времени $[A]_0 = a$, $[Z]_0 = 0$. На основании этих данных требуется определить зависимость концентрации участников реакции (A и Z) от времени, другими словами, получить уравнения кинетических кривых для A и Z . Для этого необходимо поставить соответствующую математическую задачу и найти её решение.

Решение. По определению, скорость рассматриваемой химической реакции

$$w = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[Z]}{dt}.$$

Согласно основному постулату химической кинетики,

$$w = k[A].$$

Таким образом, система дифференциальных уравнений химической кинетики, описывающая изменение концентраций участников реакции с течением времени, имеет следующий вид.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A], \quad (1)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k[A]. \quad (2)$$

Согласно закону сохранения массы, исходя из стехиометрии реакции, сумма концентраций веществ A и Z равна начальной концентрации вещества A , т.е. справедливо уравнение материального баланса:

$$[A] + [Z] = a. \quad (3)$$

Имеют место следующие начальные условия

$$[A]_0 = a, \quad (4)$$

$$[Z]_0 = 0. \quad (5)$$

Дифференциальные уравнения (1) и (2) (и соответствующие начальные условия (4) и (5)) не являются независимыми, они могут быть получены одно из другого, если воспользоваться условием (3). Мы будем решать уравнение (1), поскольку оно сразу позволяет провести разделение переменных.

Задача о нахождении зависимости концентрации вещества А, участвующего в химической реакции $A \rightarrow Z$, от времени t , при учете начального условия (4), (задача Коши для концентрации вещества А) имеет следующий вид

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (1)$$

$$[A]_0 = a. \quad (4)$$

Получив решение этой задачи, из уравнения материального баланса (3) можно определить концентрация продукта реакции Z.

Первым этапом решения задачи (1, 4) является **разделение переменных** т.е. преобразование уравнения (1) так, чтобы левая часть зависела только от [A], а правая – только от t. Разделим левую и правую части уравнения (1) на [A] и умножим на dt. Получим

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt. \quad (6)$$

Затем производится **интегрирование**. Уравнение (6) можно проинтегрировать, поскольку его левая часть зависит только от [A], правая – только от t. В общем виде

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k dt.$$

Взяв интегралы, получим

$$\ln[A] = -k \cdot t + \text{const}, \quad (7)$$

где const – постоянная интегрирования.

Следующим шагом является **определение постоянной интегрирования**. Она определяется из начального условия (4). Подставляя в выражение (7) $t = 0$ и $[A] = a$, получаем

$$\text{const} = \ln a. \quad (8)$$

Теперь можно произвести **запись решения** задачи (1, 4). С учётом (8), имеем

$$\ln[A] = \ln a - k \cdot t, \quad (9)$$

$$[A] = a \cdot \exp(-k \cdot t). \quad (10)$$

Воспользовавшись уравнением материального баланса (3), получаем

$$[Z] = a \cdot (1 - \exp(-kt)).$$

Из выражения (9) вытекает формула для **расчета константы скорости** химической реакции $A \rightarrow Z$:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{[A]}. \quad (11)$$

Вычислим время $\tau_{1/p}$, в течение которого концентрация исходного вещества А уменьшается в p раз: при $t = \tau_{1/p}$ $[A] = a/p$. Подставляя эти значения и в выражение (9) и проводя несложные преобразования, получаем

$$\tau_{1/p} = \frac{\ln p}{k}. \quad (12)$$

Период полураспада вещества А

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (13)$$

Для реакций 1-го порядка время $\tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации, а для реакций других порядков зависит.

При решении подобных задач часто вводят переменную x , равную убыли концентрации исходного вещества:

$$[A] = a - x.$$

Тогда, с учетом уравнения материального баланса (3) и начального условия (5),

$$[Z] = x.$$

При использовании переменной x , уравнения (1) и (2) запишутся в виде

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x), \quad (14)$$

начальные условия (4) и (5) в виде

$$x = 0. \quad (15)$$

Уравнение материального баланса (3) превращается в тождество. Преимуществом переменной x является то, что она позволяет сразу учесть материальный баланс и соотношения между изменениями концентраций участников реакции, накладываемые стехиометрией реакции, и записать только независимые дифференциальные уравнения. Особенно ценно это при рассмотрении более сложных химических реакций. Далее, исходя из соображений удобства, мы будем записывать дифференциальные уравнения химической кинетики либо через концентрации, либо через переменную x .

Найдем решение задачи Коши (14-15) для переменной x .

Разделение переменных

$$\frac{dx}{a - x} = k dt$$

Интегрирование

$$\int \frac{dx}{a - x} = k \int dt, \ln(a - x) = kt + \text{const}$$

Определение постоянной

$$\text{При } t = 0 \quad x = 0, \text{const} = \ln a$$

интегрирования

Запись решения

$$\begin{aligned} \ln(a - x) &= \ln a + kt, \\ a - x &= a \cdot \exp(-kt), \\ x &= a \cdot (1 - \exp(-kt)). \end{aligned} \quad (16)$$

Расчет константы скорости

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (17)$$

3.2. НЕОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ n-ГО ПОРЯДКА $A \rightarrow Z$

Исходные данные. Константа скорости реакции равна k . Примем, что в начальный момент времени

$$[A]_0 = a, [Z]_0 = 0.$$

Требуется определить зависимость концентрации участников реакции от времени, другими словами, получить уравнения кинетических кривых для A и Z .

Решение. Уравнение материального баланса запишется в виде

$$[A] + [Z] = a. \quad (1)$$

Если концентрация вещества A известна, то уравнение (2) позволяет рассчитать концентрацию Z . Поэтому дальше мы будем рассматривать нахождение

концентрации только А. Задача Коши (дифференциальное уравнение + начальное условие) записывается следующим образом.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n \quad (2)$$

$$[A]_0 = a. \quad (3)$$

Отметим, что задача Коши (2-3) соответствует не только реакции $A \rightarrow Z$, в которой реагирует лишь одно вещество А, но и реакции, где взаимодействуют разные вещества, при условии, что их начальная концентрация одинакова. Например, для реакции $A + B \rightarrow$ продукты, при условии $[A]_0 = [B]_0 = a$, задача Коши имеет вид $dC/dt = -kC^2$, $C_0 = a$, где $C = [A] = [B]$.

Найдем решение задачи (2-3).

Разделение переменных $\frac{d[A]}{[A]^n} = -kdt$

Интегрирование $\int \frac{d[A]}{[A]^n} = -k \int dt,$

Случай, когда $n = 1$, рассмотрен в предыдущем разделе. При $n \neq 1$,

$$\frac{1}{1-n} \frac{1}{[A]^{n-1}} = -kt + \text{const}', \text{ или}$$

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = (n-1)kt + \text{const}$$

**Определение
постоянной
интегрирования
Запись решения**

При $t = 0$ $x = 0$, $\text{const} = \frac{1}{a^{n-1}}$

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} = (n-1)kt.$$

$$[A] = \frac{a}{\left(1 + a^{n-1}(n-1)kt\right)^{\frac{1}{n-1}}} \quad (4)$$

**Расчет константы
скорости**

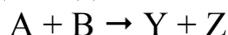
$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) \quad (5)$$

**Время уменьшения
концентрации в р раз**

$$\tau_{1/p} = \frac{p^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (6)$$

3.3. НЕОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ 2-ГО ПОРЯДКА

Исходные данные. В системе протекают химическая реакция



с константой скорости k . Пусть в начальный момент времени

$$[A]_0 = a, [B]_0 = b, [Y] = 0, [Z] = 0.$$

Требуется определить зависимость концентрации участников реакции от времени, другими словами, получить уравнения кинетических кривых для всех участников реакции. Отметим, что начальные концентрации реагентов не равны друг другу.

Случай равных начальных концентраций сводится к задаче, рассмотренной в предыдущем разделе.

Решение. Введем переменную x , равную убыли концентраций исходных веществ и приращению концентраций продуктов:

$$[A] = a - x, [B] = b - x, [Y] = x, [Z] = x.$$

При решении дифференциальных уравнений химической кинетики, описывающих реакции 2-го порядка, эту переменную очень удобно использовать, поскольку она позволяет сразу учесть соотношения между изменениями концентраций, вытекающие из стехиометрии реакции. При использовании переменной x , дифференциальные уравнения для концентраций всех участников реакции примут вид

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x). \quad (1)$$

Начальное условие будет иметь вид

$$x(t=0) = 0. \quad (2)$$

Решим задачу Коши (1-2), т.е. найдём решения уравнения (1), удовлетворяющее начальному условию (2).

Разделение переменных

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k dt$$

Интегрирование

$$\int \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k \int dt \quad (3)$$

Для того, чтобы взять интеграл в левой части выражения (3), необходимо разложить подынтегральное выражение на простые множители. Это делается *методом неопределённых коэффициентов*. Запишем подынтегральное выражение в виде

$$\frac{1}{(a - x)(b - x)} = \frac{M}{a - x} + \frac{N}{b - x}. \quad (4)$$

Коэффициенты M и N требуется определить. Приведем правую часть выражения (4) к общему знаменателю

$$\frac{1}{(a - x)(b - x)} = \frac{M}{a - x} + \frac{N}{b - x} = \frac{Mb - Mx + Na - Nx}{(a - x)(b - x)} \quad (5)$$

Для того, чтобы последнее из равенств в цепочке (5) выполнялось, требуется, чтобы свободный член был равен 1,

$$Mb + Na = 1, \quad (6)$$

коэффициент при x был равен 0:

$$-M - N = 0. \quad (7)$$

Решая систему алгебраических уравнений (6-7), находим

$$M = -\frac{1}{b - a}, N = \frac{1}{b - a},$$

т.е.

$$\frac{1}{(a - x)(b - x)} = \frac{1}{b - a} \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{b - x} \right).$$

В результате выражение (3) преобразуется к виду

$$\int \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{b - x} \right) dx = k(b - a) \int dt. \quad (8)$$

Интегрируя (8), получаем

$$-\ln(a-x) + \ln(b-x) = (b-a)kt + \text{const}$$

Определение постоянной интегрирования При $t = 0$ $x = 0$, $\text{const} = \ln \frac{b}{a}$.

Запись решения

$$\ln \frac{b-x}{a-x} = \ln \frac{b}{a} + (b-a)kt$$

$$\frac{b-x}{a-x} = \frac{b}{a} \exp\{(b-a)kt\}$$

$$x = \frac{e^{(b-a)kt} - 1}{\frac{1}{a}e^{(b-a)kt} - \frac{1}{b}} \quad (9)$$

Расчет константы скорости

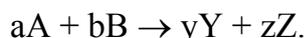
$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (10)$$

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Первым этапом при кинетическом исследовании химической реакции является определение порядка и константы скорости. Во всех методах определения порядка, которые будут рассматриваться далее, считается, что для реакции выполняется основной постулат химической кинетики в виде

$$w = kC^n, \quad (1)$$

где C – концентрация исходного вещества, n – порядок реакции по данному веществу или общий порядок реакции, k – истинная или эффективная константа скорости реакции. Поясним это. Пусть в системе протекает химическая реакция



Для определения порядка используют два приема.

Во-первых, исходную концентрацию одного из реагентов, например A , берут такой малой, чтобы расходом остальных реагентов за время опыта можно было пренебречь (*метод избытков Оствальда*). При этих условиях скорость реакции будет зависеть только от концентрации A ,

$$w = k[A]^a[B]^b = k_{\text{эф}}[A]^a,$$

т.е. кинетическое уравнение имеет вид (1). Величина

$$k_{\text{эф}} = k[B]^b$$

называется эффективной (кажущейся) константой скорости реакции, поскольку в данных условиях она будет неизменной в ходе эксперимента.

Во-вторых, берут равные концентрации реагентов (если стехиометрические коэффициенты реагентов равны)⁶ (*метод равных концентраций*). Тогда скорость реакции дается выражением

$$w = kC^{\alpha+\beta}, \text{ где } C = [A] = [B],$$

и опять кинетическое уравнение имеет вид (1).

В *интегральных методах* определения порядка исходными данными являются кинетические кривые. Используются формулы зависимости концентрации от времени (3.1.10, 3.1.16, 3.2.4, 3.3.9), полученные путём интегрирования дифференциальных уравнений химической кинетики (этим объясняется название «интегральные»).

⁶ В общем случае, когда стехиометрические коэффициенты реагентов различны, их берут в стехиометрическом соотношении $[A]_0/[B]_0 = a/b$.

Предполагают какое-то значение порядка реакции и вычисляют значения константы скорости для различных моментов времени по формулам

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \quad (n \neq 1)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (n=1).$$

Если значения констант совпадают, значит, предположение о порядке правильное. Если они не совпадают, значит, порядок реакции иной, и необходимо опять выбрать какое-то другое значение порядка и произвести вычисления. Можно не вычислять значения констант, а попытаться спрямить кинетические кривые в различных координатах. Для реакции порядка $n \neq 1$ уравнение кинетической кривой можно записать как

$$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)kt,$$

т.е. в координатах $\frac{1}{C^{n-1}} - t$, где n – правильный порядок реакции, это будет прямая

линия. Для реакции 1-го порядка уравнение кинетической кривой

$$\ln C = \ln C_0 - kt,$$

прямолинейная зависимость будет в координатах $\ln C - t$.

Метод определения порядка по периоду полураспада $\tau_{1/2}$ или по времени превращения реагента на $1/p$ часть $\tau_{1/p}$ также относится к интегральным. В этом методе используют зависимость $\tau_{1/p}$ от начальной концентрации реагента, которая дается формулами (3.1.12 и 3.2.6). Если $\tau_{1/p}$ не зависит от начальной концентрации, значит, реакция имеет первый порядок. Если $\tau_{1/p}$ зависит от начальной концентрации, используют формулу Оствальда-Нойеса

$$n = 1 - \frac{\lg(\tau_{1/p,1}/\tau_{1/p,2})}{\lg(C_{0,1}/C_{0,2})},$$

которая получается путём деления выражения (3.2.6) для $\tau_{1/p,1}$, соответствующего начальной концентрации $C_{0,1}$, на аналогичное выражение для $\tau_{1/p,2}$, соответствующее начальной концентрации $C_{0,2}$, и последующего логарифмирования частного.

В *дифференциальных методах* определения порядка исследуют зависимость скорости химической реакции от концентрации исходного вещества. Методы называются так потому, что скорость получают путем дифференцирования кинетической кривой по времени.

Если мы располагаем только одной кинетической кривой, определение порядка проводится следующим образом. Выбираются две точки $((t_1, C_1)$ и $(t_2, C_2))$ на кинетической кривой. Путём численного или графического дифференцирования вычисляются значения производной концентрации по времени, т.е. скорости химической реакции в этих двух точках (w_1 и w_2). Согласно (1), эти скорости следующим образом связаны с концентрациями исходного вещества:

$$w_1 = kC_1^n, \quad w_2 = kC_2^n.$$

Разделив первое из этих выражений на второе и прологарифмировав частное, можно получить выражение для порядка

$$n = \frac{\lg(w_1/w_2)}{\lg(C_1/C_2)}. \quad (2)$$

Если изучаемая реакция является простой, то этот подход даст истинное значение порядка. В случае сложной реакции промежуточные вещества и/или продукты могут взаимодействовать с тем исходным веществом, кинетическую кривую которого мы анализируем. В результате мы не сможем получить истинное значение порядка. Результаты расчета по формуле (2) будут изменяться в зависимости от выбора точек, т.е. будут зависеть от времени.

Использование нескольких (минимум двух) кинетических кривых (*метод Вант-Гоффа*) позволяет устранить этот недостаток. Для этого дифференцирование кинетических кривых проводится в точке $t=0$, и получаются начальные скорости реакции ($w_{0,1}$ и $w_{0,2}$), соответствующие различным начальным концентрациям ($C_{0,1}$ и $C_{0,2}$). С помощью преобразований, аналогичных проведенным выше, получают формулу для определения порядка

$$n = \frac{\lg(w_{0,1}/w_{0,2})}{\lg(C_{0,1}/C_{0,2})} \quad (3)$$

Промежуточные вещества и продукты, мешающие определению порядка, в начальный момент протекания реакции ещё не успевают образоваться, поэтому порядок реакции, определенный с использованием формулы (3), называют истинным.

Если у нас имеется более чем две точки (w, C) или (w_0, C_0), то для определения порядка можно построить график зависимости $\lg w$ от $\lg C$ ($\lg w_0$ от $\lg C_0$). Уравнение этой зависимости имеет вид

$$\lg w = \lg k + n \cdot \lg C \quad (\lg w_0 = \lg k + n \cdot \lg C_0),$$

т.е. график будет представлять собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции.

После того, как порядок найден, определяют константу скорости реакции. Обычно для этого используют интегральные формулы (3.1.11, 3.1.17, 3.2.5, 3.3.10).

ЗАДАЧА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ

Условие. Кинетику реакции между озоном и пропанолом-2 изучали в водном растворе при 20 °С. За ходом реакции следили, определяя концентрацию озона в реакционном растворе спектрофотометрическим методом⁷. Результаты измерений представлены на рис.1 и в табл.1.

Табл.1. Зависимость концентрация озона в реакционном растворе от времени и начальной концентрации пропанола-2.

[пропанол-2] ₀ , мМ	t, с	0	1	5	10	15	20	25
5	[O ₃], мкМ	300	297	285	272	258	246	234
10	[O ₃], мкМ	300	294	271	246	223	202	183
20	[O ₃], мкМ	300	288	246	201	165	135	111

⁷ Озон обладает сильным поглощением в ультрафиолетовой области спектра (λ_{\max} 260 нм, $\epsilon_{260}=3000 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$). Поэтому его концентрацию удобно определять путём измерения оптической плотности при 260 нм. Поглощение других участников реакции на этой длине волны отсутствует.

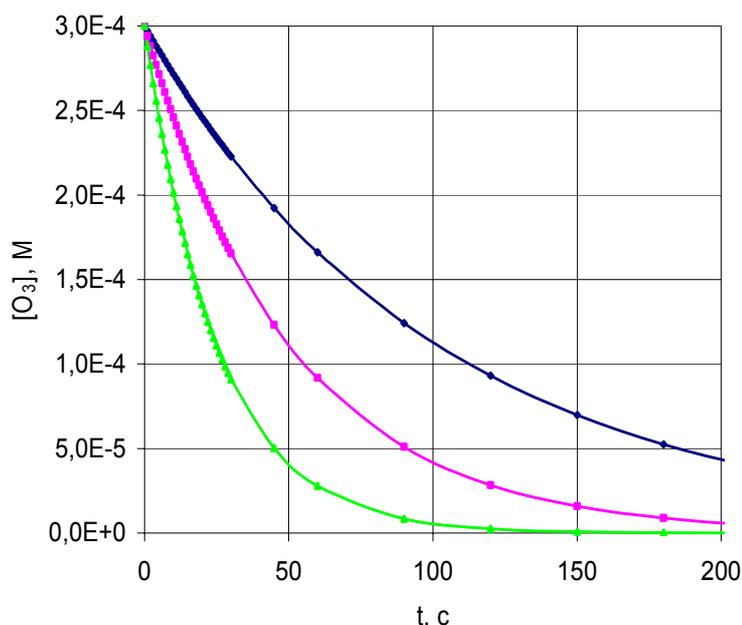


Рис.1. Зависимости концентрации озона в реакционном растворе от времени. Верхняя кривая соответствует начальной концентрации пропанола-2 5 мМ, средняя – 10 мМ, нижняя – 20 мМ.

Требуется определить порядок реакции по обоим реагентам и константу скорости.

Решение. Так как стехиометрическое уравнение реакции неизвестно, а в ходе экспериментов определяется концентрация озона, то скорость реакции определим по концентрации озона, $w = -d[O_3]/dt$. Для определения порядка используем дифференциальный метод.

Порядок реакции по озону. Кинетические эксперименты проводятся в условиях избытка пропанола-2, поэтому будем считать, что на начальном этапе реакции ($t \leq 25$ с) его концентрация не меняется. Таким образом, задача о нахождении порядка реакции по озону сводится к стандартной, описанной в разд. 4. Определим скорость реакции в моменты времени 5, 10, 15, 20 с. Для этого необходимо произвести дифференцирование зависимостей концентрации озона от времени, представленных в табл.1 или на рис.1. Более удобно использовать данные табл.1. Проведем их численное дифференцирование, для чего воспользуемся формулой (1)⁸. Для точки $t=5$

$$c, [O_3] = 285 \text{ мкМ в опыте 1 } w = -\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{272 - 300}{10} = 2,8 \text{ мкМ/с } (x_0 = 5, y(x_0) = 285,$$

$h = 5, x_0 - h = 0, y(x_0 - h) = 300, x_0 + h = 10, y(x_0 + h) = 272)$. Аналогично проводим вычисления для других точек. Результаты представлены в табл.2.

⁸ Простейшие формулы численного дифференцирования таковы. Пусть функция $y(x)$ задана в трех точках равномерной сетки $x = x_0 - h, x = x_0, x = x_0 + h$. Для оценки производной в точке x_0 можно воспользоваться формулами

$$y'(x_0) = \frac{y(x_0 + h) - y(x_0 - h)}{2h} \quad (1)$$

или

$$y'(x_0) = \frac{y(x_0 + h) - y(x_0)}{h} \quad (2)$$

Предпочтительнее использовать формулу (1), т.к. погрешность меньше.

Табл.2. Зависимость скорости реакции от времени и начальной концентрации пропанола-2.

[пропанол-2] ₀ , мМ	T, с	5	10	15	20
5	w = - d[O ₃]/dt, мкМ/с	2,8	2,7	2,6	2,4
10	w = - d[O ₃]/dt, мкМ/с	5,4	4,8	4,4	4,0
20	w = - d[O ₃]/dt, мкМ/с	9,9	8,1	6,6	5,4

Таким образом, для моментов времени 5, 10, 15, 20 с мы имеем значения скоростей реакций (в табл.2) и соответствующих им текущих концентраций озона (в табл.1). Другими словами, мы имеем зависимость скорости реакции от концентрации одного из реагентов – исходные данные для определения порядка реакции дифференциальным методом. Теперь для определения порядка можно воспользоваться формулой (4.2), или построить графики в координатах $\lg(-d[O_3]/dt) - \lg[O_3]$. Так как мы имеем более чем две точки, построим графики. Они показаны на рис.2. Тангенс угла наклона зависимостей на рис.2 с хорошей точностью равен 1, следовательно, порядок реакции по озону первый.

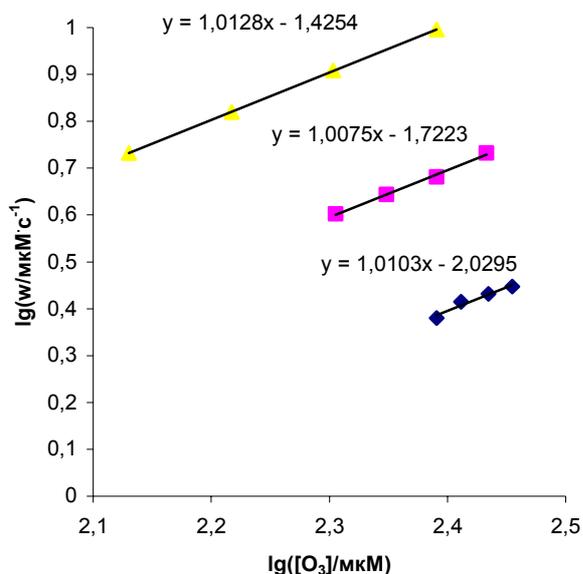


Рис.2. Зависимости логарифма скорости реакции от логарифма концентрации озона. Верхняя кривая соответствует начальной концентрации пропанола-2 20 мМ, средняя – 10 мМ, нижняя – 5 мМ.

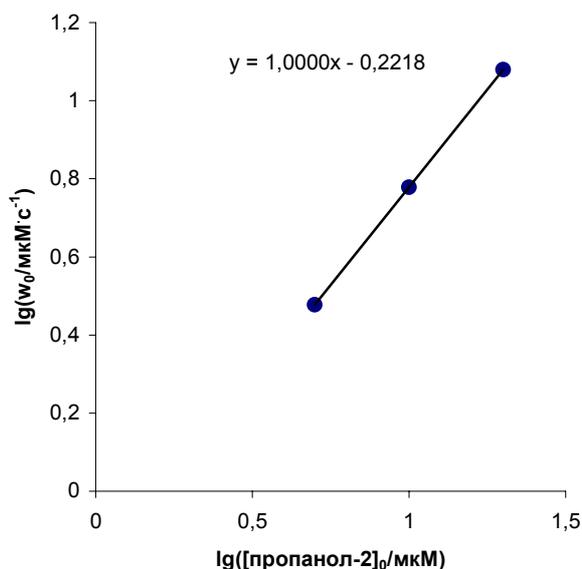


Рис.3. Зависимости логарифма начальной скорости реакции от логарифма начальной концентрации пропанола-2.

Порядок реакции по пропанолу-2. Нам известны только начальные концентрации пропанола-2 в каждом из экспериментов. Для каждой кинетической кривой определим скорость реакции в начальный момент времени $t = 0$. Воспользуемся данными табл.1 и проведем численное дифференцирование начальных участков кинетических кривых. В данном случае можно использовать только формулу (2). Для кинетической кривой, снятой при начальной концентрации пропанола-2, равной 5 мкМ, $w_0 = -\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{297 - 300}{1} = 3$ мкМ/с ($x_0 = 0$, $y(x_0) = 300$, h

$= 1$, $x_0 + h = 1$, $y(x_0 + h) = 297$). Аналогично проводим вычисления для других начальных концентраций. Результаты представлены в табл.3. Для определения порядка построим график в координатах $\lg(w_0) - \lg[\text{пропанол-2}]_0$ (рис.3). Тангенс угла наклона графика равен 1, следовательно, порядок реакции по пропанолу-2 также первый.

Табл.3. Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации пропанола-2. (Начальная концентрация озона равна 300 мкМ).

$[\text{пропанол-2}]_0$, мкМ	5	10	20
w_0 , мкМ/с	3	6	12

Вычисление константы скорости реакции. При вычислении константы скорости необходимо знать, в каком стехиометрическом соотношении реагируют исходные вещества. В условии задачи подобная информация не приводится. Поэтому необходимо сделать предположение о стехиометрии реакции между пропанолом-2 и озоном. Известно, что в подавляющем большинстве реакций озона стехиометрическое отношение реагентов равно 1:1. Поэтому разумно предположить, что такое же стехиометрическое соотношение будет и в данном случае.

Для расчета константы скорости будем использовать формулу (3.3.10). Она выведена при условии, что стехиометрическое соотношение исходных веществ равно 1:1. Начальные концентрации озона и пропанола-2 обозначим как a и b соответственно, а величину x вычислим из кинетической кривой озона: $[\text{O}_3] = a - x$, $x = a - [\text{O}_3]$, $a = 300$ мкМ. Например, при начальной концентрации пропанола-2 5 мМ и $t = 5$ имеем $x = 300 - 285 = 15$ мкМ $= 1,5 \cdot 10^{-5}$ М. Применяя формулу (3.3.10) ($a = 3 \cdot 10^{-4}$ М, $b = 5 \cdot 10^{-3}$ М), получаем $k = 2,05$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Аналогично проводим расчет для всех точек, приведенных в табл. Среднее значение константы скорости равно 2,01 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

Для вычисления константы скорости можно ещё воспользоваться результатами дифференциального метода определения порядка. Для рассматриваемой реакции справедливо кинетическое уравнение

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k[\text{пропанол-2}][\text{O}_3]. \quad (3)$$

Начальные скорости и начальные концентрации озона и пропанола-2 известны (табл.1, 3), поэтому их формулы (3) можно получить значение константы скорости (2,0 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$). На практике численное дифференцирование приводит к значительным погрешностям, а поэтому и значения константы скорости, вычисленные с использованием значений скоростей, получаются неточными.

Кроме того, рассматриваемую реакцию можно приближенно считать реакцией псевдопервого порядка, поскольку один из реагентов, пропанол-2, находится в достаточно большом избытке по сравнению с другим реагентом, озоном. Определим эффективную константу скорости

$$k_{\text{эф}} = k[\text{пропанол-2}]_0. \quad (4)$$

Для вычисления $k_{\text{эф}}$ воспользуемся формулой (3.1.11) для реакции 1-го порядка. Из выражений (4) и (3.1.11) следует формула для расчета истинной константы

$$k = \frac{1}{[\text{пропанол-2}]_0} \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{O}_3]_0}{[\text{O}_3]}.$$

Воспользовавшись табл. 1, при начальной концентрации пропанола-2 5 мМ и $t = 5$ получаем $k = 2,05 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Аналогично проводим расчет для всех точек, приведенных в табл. Среднее значение константы скорости равно $2,00 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Важнейшим параметром, от которого зависит истинная константа скорости химической реакции, является температура⁹. Скорости подавляющего большинства реакций с повышением температуры увеличиваются. Для описания температурной зависимости константы скорости наиболее широкое применение находит эмпирическая *формула Аррениуса*. Эта формула имеет вид

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где A – т.н. *предэкспоненциальный множитель* (его размерность совпадает с размерностью константы скорости), E_a – *энергия активации* (Дж/моль), R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31441 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$), T – абсолютная температура (К). Чтобы полностью определить температурную зависимость константы скорости по формуле Аррениуса, требуются две величины – A и E_a . Часто формулу Аррениуса записывают в форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

откуда следует, что логарифм константы скорости является линейной функцией обратной температуры $1/T$. В дифференциальной форме формула Аррениуса имеет вид

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R}, \quad (3)$$

или

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (4)$$

Рассмотрим, как определяют предэкспоненциальный множитель и энергию активации, если из эксперимента известна зависимость константы скорости от температуры. Пусть нам известны значения констант скорости k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 . Для обеих температур выполняется формула Аррениуса, т.е.

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1, \quad (5)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2. \quad (6)$$

Вычитая выражение (6) из (5), получаем

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда вытекает формула для расчета энергии активации:

$$\frac{E_a}{R} = -\frac{\ln k_1 - \ln k_2}{1/T_1 - 1/T_2}. \quad (7)$$

⁹ Константы скорости реакций с участием ионов в растворах зависят ещё от ионной силы раствора.

Предэкспоненциальный множитель вычисляем из формулы (2), подставив в неё соответствующие значения константы и температуры (например, k_1 и T_1), и рассчитанную по формуле (7) энергию активации.

Если нам известны значения константы скорости при более чем двух температурах, для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя можно нанести значения (k , T) на график в координатах $\ln k - 1/T$, и провести через них прямую линию. Из формулы (2) следует, что тангенс угла наклона этой линии будет равен $-E_a/R$, а точка пересечения прямой линии с осью ординат даст значение $\ln A$.

Существуют теоретические методы (теория активированного комплекса), которые позволяют рассчитать значение константы скорости при любой температуре, основываясь на информации о строении молекул реагентов. Из этих методов следует, что температурная зависимость константы скорости дается выражением

$$k = B \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (8)$$

где B – постоянная, не зависящая от температуры, n – параметр, значения которого в основном заключены в диапазоне от $-5/2$ до $+1/2$ (для реакций в газовой фазе), E_0 – высота потенциального барьера. Функция $\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ намного сильнее зависит от

температуры, чем $B \cdot T^n$, и очень часто, особенно для небольших интервалов температуры, можно пренебречь температурной зависимостью предэкспоненциального множителя в формуле (8). Таким образом, теоретическая формула (8) является подтверждением эмпирической формулы Аррениуса (1). Высота потенциального барьера E_0 практически равна энергии активации E_a .

Обсудим физический смысл энергии активации. В ходе химической реакции одни связи разрываются, а другие образуются. Теоретическое рассмотрение показывает, что для простой химической реакции зависимость энергии реагирующих молекул от длины разрываемой связи (вернее, от т.н. координаты реакции) имеет вид, изображенный на рис.4. Чтобы химическая реакция произошла (т.е. реагенты перешли в продукты), молекулы реагентов должны преодолеть потенциальный барьер. Для этого избыточная энергия реагирующих молекул должна быть больше или равна высоте потенциального барьера. Энергия активации – это средняя избыточная энергия (по сравнению со средней энергией теплового движения), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы преодолеть потенциальный барьер.

Повышение реакционной способности путём нагрева реакционной системы называется *термической активацией*. На молекулярном уровне повышению температуры соответствует увеличение поступательной энергии движения молекул. Столкновения молекул приобретают большую энергию, и в результате доля молекул, способных преодолеть потенциальный барьер, возрастает¹⁰. Поэтому константа скорости подавляющего большинства химических реакций с повышением температуры увеличивается.

¹⁰ Термическая активация включает не только увеличение энергии столкновения молекул, но и возрастание их вращательной и колебательной (а при высоких температурах и электронной) энергии. Протекание некоторых реакций (реакции распада) можно упрощенно представить как увеличение амплитуды колебаний одной из связей, приводящее к её разрыву.

Отметим, что при повышении температуры увеличивается скорость тех реакций, протекание которых связано с преодолением потенциального барьера. Существует очень небольшое число химических реакций (тримолекулярные реакции $2\text{NO} + \text{X}_2 \rightarrow 2\text{NOX}$, $\text{X} = \text{O}, \text{Cl}, \text{Br}$; реакции рекомбинации третьего порядка, напр., $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$), в которых потенциальный барьер отсутствует или невелик. Скорость таких реакций при повышении температуры уменьшается.

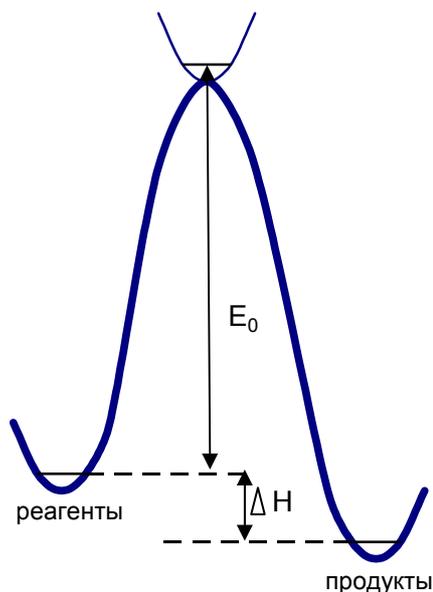


Рис.4. Типичный вид зависимости потенциальной энергии реакционной системы от координаты реакции. E_0 – высота потенциального барьера, ΔH – тепловой эффект химической реакции.

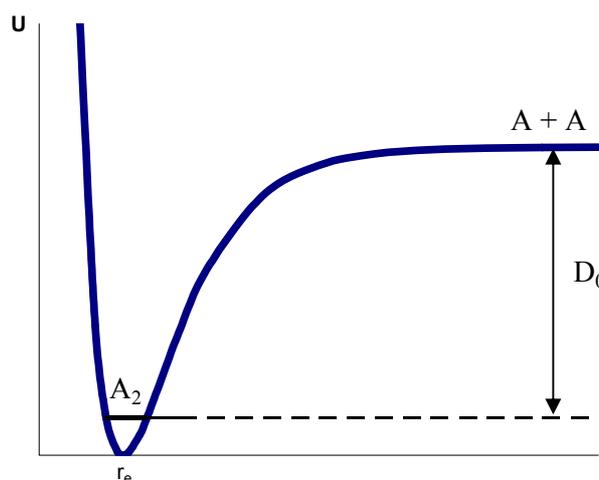


Рис.5. Потенциальная кривая двухатомной молекулы (зависимость энергии системы двух атомов от межъядерного расстояния).

Рассмотрим реакцию рекомбинации атомов



где A – атом, A_2 – двухатомная молекула, M – любая частица. Типичная зависимость потенциальной энергии системы двух атомов A от координаты реакции (межъядерного расстояния $\text{A}-\text{A}$) имеет вид, показанный на рис.5.

Энергия двух атомов A превышает энергию молекулы A_2 на величину D_0 .

Образование молекулы при столкновении двух атомов возможно только в том случае, если избыточная энергия D_0 будет каким-либо образом отведена. Весьма распространена дезактивация путём соударения, когда избыточная энергия передается при столкновении третьей частице (обычно её обозначают M). Чем меньше энергия частицы M , тем эффективнее она может забирать энергию. При повышении температуры реакционной системы энергия всех частиц, в том числе и M , возрастает, и способность M забирать избыточную энергию уменьшается. Поэтому и скорости реакций рекомбинации при повышении температуры уменьшаются.

Примерами таких реакций являются $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$, $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$, $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$. Обычно концентрацию M определяют из общего давления p по формуле $[\text{M}] = p/RT$.

Реакцией, обратной рекомбинации, является диссоциация



Она имеет потенциальный барьер (его высота равна D_0 , рис.5), поэтому её константа скорости с ростом температуры увеличивается. Частицу M в уравнении реакции диссоциации записывают для того, чтобы подчеркнуть, что реакция протекает за счёт термической активации, т.е. избыточная энергия, необходимая для диссоциации, передается молекуле A_2 путём столкновения с другими частицами (обозначаемыми M).

ЗАДАЧА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Условие. Провели измерения константы скорости газовой реакции $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ при различных температурах. Результаты представлены в табл.4.

Табл.4. Значения константы скорости реакции $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ при различных температурах.

T, K	200	250	300	350	400
k, см ³ молек ⁻¹ с ⁻¹	$2,8 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$2,8 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-14}$
$10^3/T$, K ⁻¹	5,000	4,000	3,333	2,857	2,500
$\ln(k/\text{см}^3 \text{молек}^{-1} \text{с}^{-1})$	-35,812	-34,133	-32,747	-31,207	-30,755

Определите энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель.

Решение. Для каждой точки вычислим обратную температуру и натуральный логарифм константы скорости (см. табл.4). Результаты, приведенные в табл.4, нанесем на график в координатах $\ln k - 1/T$ и проведем через точки прямую линию (рис.6)¹¹. Тангенс угла наклона прямой равен -2094 К, свободный член равен $-25,52$.

Таким образом, $-\frac{E_a}{R} = -2094$ К, $E_a = 17410$ Дж/моль = **17,4 кДж/моль**, $\ln A = -25,52$, $A = 8,26 \cdot 10^{-12}$ см³молек⁻¹с⁻¹. Столь небольшие значения энергии активации характерны для реакций с участием атомов и свободных радикалов.

Менее точные значения искомых величин можно найти, если использовать для вычислений только две крайние экспериментальные точки. В данном случае это допустимо, поскольку крайние точки почти точно лежат на прямой линии. Согласно

формуле (5.7), $\frac{E_a}{R} = -\frac{\ln k_1 - \ln k_2}{1/T_1 - 1/T_2} = -\frac{-35,812 - (-30,755)}{10^{-3}(5,000 - 2,500)} = \frac{5,057}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 2,0228 \cdot 10^3$ К,

откуда $E_a = 16810$ Дж/моль = **16,8 кДж/моль**. Для нахождения

предэкспоненциального множителя подставим найденное значение $\frac{E_a}{R}$, а также

значения $\ln k_1 = -35,812$ и $1/T_1 = 5,000 \cdot 10^{-3}$ в формулу (5.2). Получим $-35,812 = \ln A - 2,0228 \cdot 10^3 \cdot 5,000 \cdot 10^{-3}$, откуда $\ln A = -25,698$, $A = 6,91 \cdot 10^{-12}$ см³молек⁻¹с⁻¹.

¹¹ Построение линии линейной регрессии и нахождение её уравнения проводилось с помощью программного пакета Microsoft Excel.

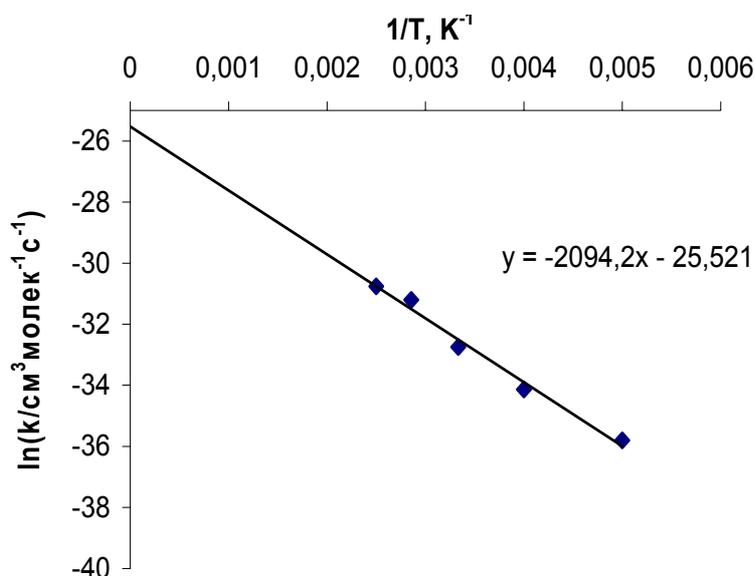


Рис. 6. Зависимость натурального логарифма скорости реакции от обратной температуры.

6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Помимо термической, возможна также *фотохимическая активация* – увеличение реакционной способности молекул при облучении светом (который поглощается молекулами). При воздействии излучения молекула может поглотить квант энергии. В результате её энергия существенно возрастет. Под действием оптического излучения происходит увеличение электронной и иногда колебательной энергии. Все электронно-возбужденные частицы обладают очень высокой реакционной способностью, кроме того, энергия электронного возбуждения может перейти в колебательную, вращательную и поступательную энергии. Таким образом, доля молекул, способных преодолеть потенциальный барьер, возрастает.

Фотохимия – это наука о превращениях вещества под действием света (в основном, оптического излучения). Формально-кинетическое описание фотохимических реакций основано на том, что при поглощении одного фотона образуется одна возбужденная молекула. Она может либо вступить в химическую реакцию, либо потерять свою избыточную энергию путём столкновений с другими частицами¹² или за счёт излучения (флуоресценция, фосфоресценция). Таким образом, для скорости первичной фотохимической реакции справедливо выражение

$$-\frac{dn}{dt} = \varphi_1 N_{\text{ф,погл}}, \quad (1)$$

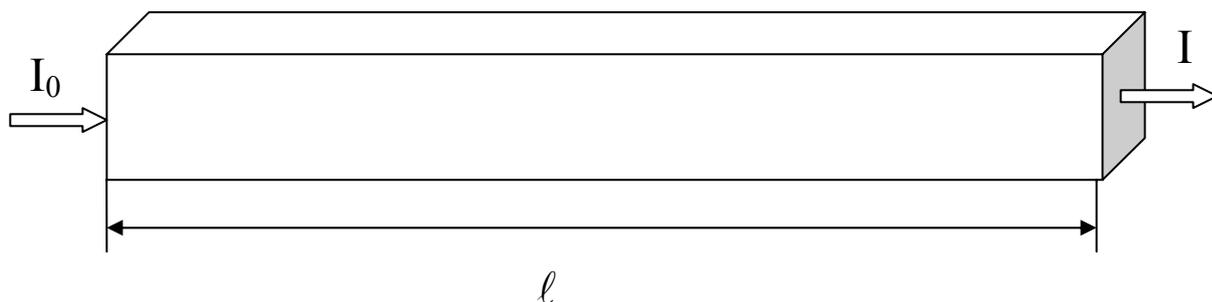
где n – концентрация вещества, поглощающего излучение, частиц/см³, φ_1 – *первичный квантовый выход* (отношение числа возбужденных молекул, вступивших в химическую реакцию, к общему числу возбужденных молекул), $N_{\text{ф,погл}}$ – число фотонов, поглощенных в единицу времени единицей объёма реакционной системы¹³, фотон/см³с.

При дальнейшем изложении будем считать, что на систему падает излучение с определенной длиной волны (монохроматическое). Поглощение излучения

¹² При этом энергия возбуждения перейдет в конце концов в поступательную энергию, что приведет к нагреву системы.

¹³ $N_{\text{ф,погл}}$ равно числу возбужденных молекул, образовавшихся в единицу времени в единице объёма.

веществом описывается *законом Бугера-Ламберта-Бера*. Пусть излучение с интенсивностью¹⁴ I_0 фотон/см²с проходит через слой поглощающего вещества толщины ℓ см и концентрации C моль/л.



Интенсивность излучения на выходе из поглощающего слоя будет определяться выражением

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon' C \ell), \quad (2)$$

где ε' – молярный коэффициент экстинкции (поглощения), л/моль·см. Есть еще две эквивалентные формулировки закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \exp(-\sigma n \ell) \quad (3)$$

и

$$A = \varepsilon C \ell,$$

где σ – сечение поглощения, см²/частица, n – концентрация поглощающего вещества, частиц/см³, $A = -\lg \frac{I}{I_0}$ – оптическая плотность¹⁵. Коэффициенты экстинкции ε' и ε

связаны между собой соотношением $\varepsilon' = \varepsilon / \ln 10$. С учетом того, что $n[\text{частиц/см}^3] = C[\text{моль/л}] \cdot N_A \cdot 10^{-3}$, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ частиц/моль, получаем связь между коэффициентом экстинкции и сечением поглощения: $\varepsilon = \sigma \cdot N_A \cdot 10^{-3} / \ln 10 = 2,6154 \cdot 10^{20} \sigma$.

Исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера (3), число фотонов, поглощенных одним см³ (площадь сечения 1 см², $\ell = 1$ см) реакционной системы, определяется выражением

$$N_{\text{ф,погл}} = I_0 - I|_{\ell=1 \text{ см}} = I_0(1 - \exp(-\sigma n)).$$

Тогда выражение (1) для скорости фотохимической реакции примет вид

$$-\frac{dn}{dt} = \varphi_1 I_0(1 - \exp(-\sigma n)). \quad (4)$$

Как правило, находят использование предельные формы выражения (4).

При высокой концентрации поглощающих частиц, как это часто бывает в лабораторных экспериментах, в выражении (4) можно пренебречь экспонентой по сравнению с единицей¹⁶:

¹⁴ Интенсивность излучения – это число фотонов, проходящих в единицу времени через единичное сечение, перпендикулярное направлению излучения. Другими словами, это плотность потока фотонов.

¹⁵ Оптическая плотность $A = -\lg \frac{I}{I_0}$ (или пропускание $T = \frac{I}{I_0}$) измеряется на спектрофотометрах.

¹⁶ Показатель степени будет большим отрицательным числом, следовательно, экспонента будет малым числом, в пределе $\lim_{n \rightarrow \infty} \exp(-\sigma n) = 0$.

$$-\frac{dn}{dt} \cong \varphi_1 I_0.$$

Всё падающее на систему излучение поглощается, скорость химической реакции пропорциональна световому потоку и не зависит от концентрации вещества (реакция нулевого порядка).

Противоположный случай низкой концентрации поглощающих частиц реализуется в верхней атмосфере. Показатель экспоненты в формуле (4) будет малым числом, поэтому экспоненту можно разложить в ряд Маклорена и ограничиться первым членом разложения:

$$-\frac{dn}{dt} = \varphi_1 I_0 (1 - \exp(-\sigma n)) \cong \varphi_1 I_0 (1 - (1 - \sigma n)) = \varphi_1 I_0 \sigma n.$$

Величина

$$J \equiv \varphi_1 I_0 \sigma \tag{5}$$

называется *коэффициентом скорости фотохимической реакции*. Она не зависит от концентрации поглощающего вещества. Таким образом, при низкой концентрации поглощающих частиц имеем

$$-\frac{dn}{dt} = Jn, \tag{6}$$

т.е. фотохимическая реакция имеет первый порядок.

Формула (5) справедлива при облучении системы монохроматическим излучением. В реальности на систему падает излучение с различными длинами волн. В этом случае для расчета коэффициента скорости надо пользоваться соотношением

$$J = \sum_{\lambda} \varphi_1(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot \sigma(\lambda), \tag{7}$$

где $\varphi_1(\lambda)$, $I_0(\lambda)$, $\sigma(\lambda)$ – значения φ_1 , I_0 , σ при определенной длине волны.

Суммирование производится по всем длинам волн излучения, падающего на систему.

7. СЛОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

С точки зрения механизма, сложная химическая реакция есть определенный набор простых реакций. Сложным реакциям соответствуют системы дифференциальных уравнений химической кинетики, которые в подавляющем большинстве случаев решить аналитически нельзя. Однако их можно решить численно. Для этого требуется только компьютер и соответствующее программное обеспечение. Аналитические решения (если их можно получить), предпочтительнее, чем численные, поскольку они позволяют с помощью обычных методов исследовать математические свойства решения и находить константы из экспериментальных кинетических кривых. Большое значение при кинетическом анализе сложных реакций имеют приближенные методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций.

7.1. ОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ 1-ГО ПОРЯДКА

Исходные данные. Пусть в системе протекают две химические реакции: прямая $A \rightarrow B$ (константа скорости k_1) и обратная $B \rightarrow A$ (константа скорости k_{-1}). По другому это можно записать в виде $A \rightleftharpoons B$. В начальный момент времени $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$. Требуется определить зависимость концентрации участников реакции от времени, другими словами, получить уравнения кинетических кривых для A и B.

Решение. Уравнение материального баланса запишется в виде

$$[A] + [B] = a + b. \quad (1)$$

Из стехиометрии реакции $A \rightleftharpoons B$ следует, что из одной разложившейся молекулы A образуется одна молекула B. Введем переменную x , равную убыли концентрации вещества A и приращению концентрации вещества B:

$$[A] = a - x, [B] = b + x. \quad (2)$$

Задача Коши для концентраций веществ A и B записывается следующим образом.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B], \quad (3)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (4)$$

$$[A]_0 = a, [B]_0 = b. \quad (5)$$

Из двух уравнений (3) и (4) независимым является только одно. Если известна концентрация одного из участников реакции, концентрация второго вещества определяется из уравнения материального баланса (1).

Мы будем решать задачу об определении зависимостей концентраций A и B от времени с помощью переменной x . Оба уравнения (3) и (4) запишутся в виде

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x),$$

или

$$\frac{dx}{dt} = k_1a - k_{-1}b - (k_1 + k_{-1})x. \quad (6)$$

Начальные условия (5) примут вид

$$x(t=0) = 0. \quad (7)$$

Проведем преобразования уравнения (6). В его правой части вынесем множитель $(k_1 + k_{-1})$ за скобки. Получим

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left(\frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}} - x \right). \quad (8)$$

Введем обозначение

$$x_{\infty} \equiv \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}. \quad (9)$$

Тогда уравнение (8) можно записать в виде

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_{\infty} - x). \quad (10)$$

Найдем решение уравнения (10), удовлетворяющее начальному условию (7).

Разделение переменных

$$\frac{dx}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1})dt$$

Интегрирование

$$\int \frac{dx}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1}) \int dt, \quad -\ln(x_{\infty} - x) = (k_1 + k_{-1})t + \text{const}$$

**Определение
постоянной**

$$\text{При } t = 0 \quad x = 0, \quad \text{const} = -\ln(x_{\infty})$$

интегрирования

Запись решения

$$\begin{aligned} -\ln(x_{\infty} - x) &= (k_1 + k_{-1})t - \ln(x_{\infty}), \\ x_{\infty} - x &= x_{\infty} \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t), \\ x &= x_{\infty} \cdot (1 - \exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t)), \\ x &= \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \cdot (1 - \exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t)). \quad (11) \end{aligned}$$

Значения текущих концентраций А и В рассчитываются с помощью выражений (11) и (2).

Исследуем свойства решения (11) при достаточно больших значениях времени реакции t ($t \rightarrow \infty$). В этом случае $\exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t) \rightarrow 0$, а $x \rightarrow \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} = x_{\infty}$, т.е.

величина x достигает постоянного значения x_{∞} и дальше не изменяется.

Соответственно достигают постоянных значений и концентрации исходного вещества А и продукта В: $[A]_{\infty} = a - x_{\infty}$, $[B]_{\infty} = b + x_{\infty}$.

Соотнесем полученные результаты с понятием о *термодинамическом равновесии*. Мы рассматриваем закрытую систему, в которой происходит неравновесный процесс – химическая реакция $A \rightleftharpoons B$. Внешних воздействий на нашу систему нет. Согласно *постулату о термодинамическом равновесии*, любая система при отсутствии внешних воздействий с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия, и самопроизвольно выйти из него не может. При термодинамическом равновесии все свойства системы постоянны и в системе отсутствуют потоки любого типа. И действительно, из выражения (11) следует, что концентрации участников реакции (в нашей системе только эти величины могут варьироваться) сначала изменяются, а затем достигают постоянных значений $[A]_{\infty}$ и $[B]_{\infty}$ и дальше не меняются. Таким образом, значения концентраций $[A]_{\infty}$ и $[B]_{\infty}$ есть концентрации в состоянии термодинамического равновесия. Термодинамическое равновесие, которое устанавливается за счет протекания химических реакций, называют *химическим равновесием*. В случае обратимой химической реакции $A \rightleftharpoons B$, химическое равновесие характеризуется величинами $[A]_{\infty}$, $[B]_{\infty}$, x_{∞} .

При равновесии концентрации А и В не зависят от времени, поэтому $\frac{d[A]}{dt} = 0$, $\frac{d[B]}{dt} = 0$. С учетом (3) и (4), отсюда следует, что

$$k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty}, \quad (12)$$

т.е. при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны. Вводим константу равновесия

$$K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}}. \quad (13)$$

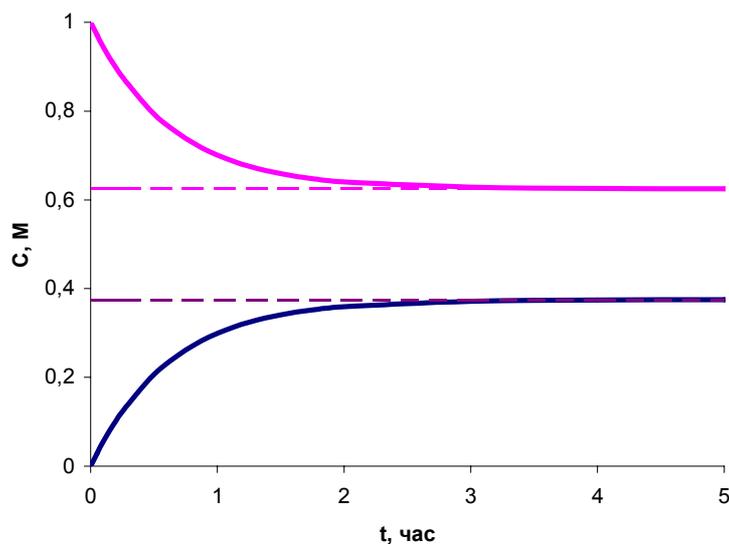


Рис. 7. Зависимости концентраций участников обратимой реакции 1-го порядка $A \rightleftharpoons B$ от времени (сплошные линии). Пунктирные линии – равновесные концентрации. $[A]_0 = 1 \text{ M}$, $[B]_0 = 0$, $k_1 = 0,6 \text{ час}^{-1}$, $k_{-1} = 1 \text{ час}^{-1}$, $x_{\infty} = 0,375 \text{ M}$.

Типичные кинетические кривые участников обратимой реакции 1-го порядка изображены на рис.7. Их характерной особенностью является то, что начиная с некоторого момента времени концентрации достигают своих равновесных значений и после этого остаются неизменными. Скорость достижения равновесия определяется значением суммы констант $k_1 + k_{-1}$: чем она больше, тем быстрее равновесие достигается. В состоянии равновесия отношения концентраций А и В не зависят от времени и определяются выражением константы равновесия (13).

Из (12) следует связь константы равновесия с константами скорости прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (14)$$

Значение x_{∞} определяется отношением констант k_1 и k_{-1} (а не самими этими константами). Действительно, разделив числитель и знаменатель (9) на k_{-1} , получаем

$$x_{\infty} \equiv \frac{Ka - b}{K + 1}. \quad (15)$$

Такое же выражение следует из (13).

Для **расчета констант скорости** необходимо иметь кинетическую кривую одного из участников реакции (как минимум знать две точки на ней) и знать начальные концентрации а и b. Вычислив из этих данные значения $x(t)$, надо

подставить их в формулу (11). Получится система трансцендентных алгебраических уравнений, численное решение которой даст значения k_1 и k_{-1} .

Если измерения концентраций можно провести в течение времени, достаточного для установления равновесия, то метод расчета констант упрощается. В этом случае определяют величину x_∞ и рассчитывают сумму констант по формуле

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}, \quad (16)$$

вытекающей из (11). По формуле (13) рассчитывают константу равновесия, равную частному констант k_1/k_{-1} (14). Зная сумму и частное, можно вычислить и сами константы k_1 и k_{-1} .

7.2. МЕТОД КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Квазиравновесное приближение (метод квазиравновесных концентраций) применяется, если в сложных реакциях есть обратимая стадия (или несколько стадий) с быстро устанавливающимся равновесием, а все остальные реакции участников этого равновесия медленные. Предполагается, что равновесие в обратимой стадии достигается мгновенно. Соотношение между концентрациями участников равновесия рассчитывается не путём решения дифференциальных уравнений химической кинетики, а с помощью условий химического равновесия, путём решения соответствующих алгебраических уравнений, что существенно упрощает расчеты. При записи выражений скорости других стадий, вместо концентраций индивидуальных участников равновесия, надо использовать сумму их концентраций. В частном случае, когда равновесие в обратимой стадии сильно смещено в сторону исходных веществ, сумма концентраций участников равновесия практически равна концентрации одного из исходных веществ.

ЗАДАЧА 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: СПЕЦИФИЧЕСКИЙ КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

Вводная информация и условие. На примере реакций специфического кислотного катализа, рассмотрим применение метода квазиравновесных концентраций более конкретно. *Катализ* – это ускорение химической реакции при воздействии определенных веществ (*катализаторов*), которые участвуют в реакции, но не входят в состав продуктов. Катализатор регенерируется после каждого цикла превращения реагентов в продукты. *Специфический кислотный катализ* состоит в ускорении химических реакций под действием ионов водорода H^+ (протонов). Каталитическое действие проявляют все вещества, способные диссоциировать с образованием H^+ , в особенности сильные кислоты.

Первой стадией является образование комплекса протона с исходным веществом (субстратом).



Эта стадия является обратимой, поскольку протонированные комплексы легко распадаются на исходные вещества. Прямая и обратная реакции стадии (1) (образование и распад комплекса AH^+) не связаны с разрывом связей в молекуле A , и протекают достаточно быстро.

Второй стадией является распад комплекса протон-субстрат с образованием продуктов реакции и регенерацией протона.



Стадия (2) включает разрыв химических связей внутри молекулы А, поэтому её скорость, по сравнению со скоростями прямой и обратной реакций стадии (1), мала.

Поскольку в нашей сложной реакции есть обратимая стадия (1), равновесие в которой устанавливается быстро, для её описания можно применить квазиравновесное приближение. Для характеристики стадии (1) надо использовать константу равновесия, которую обозначим K_1 . Константу скорости стадии (2) обозначим k_2 . Скорость всей реакции определим как скорость образования продукта Z,

$$w = d[Z]/dt. \quad (3)$$

Необходимо получить выражение, связывающее скорость реакции $d[Z]/dt$, концентрацию субстрата А, и концентрацию H^+ .

Решение. Вследствие быстрого взаимопревращения А и AH^+ , определить концентрации этих частиц по отдельности весьма затруднительно. Простые химические методы анализа позволяют определить только сумму концентраций А и AH^+ , S_A ,

$$S_A = [A] + [AH^+]. \quad (4)$$

Поэтому в выражение для скорости должна входить сумма концентраций S_A .

Согласно схемы (1-2), скорость реакции равна скорости стадии (2), в ходе которой происходит образование продукта,

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2[AH^+]. \quad (5)$$

Выразим концентрацию AH^+ через S_A , используя квазиравновесное приближение. Запишем условия равновесия:

$$K_1 = \frac{[AH^+]}{[A][H^+]}, \quad (6)$$

и выразим из них концентрацию А,

$$[A] = \frac{[AH^+]}{K_1[H^+]}. \quad (7)$$

Подставим выражение (7) в формулу (4) для S_A , получим

$$S_A = [A] + [AH^+] = \frac{[AH^+]}{K_1[H^+]} + [AH^+] = [AH^+] \left(\frac{1}{K_1[H^+]} + 1 \right) = [AH^+] \frac{1 + K_1[H^+]}{K_1[H^+]}. \quad (8)$$

Из выражения (8) получаем

$$[AH^+] = S_A \frac{K_1[H^+]}{K_1[H^+] + 1}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (5), получаем требуемое выражение для скорости реакции специфического кислотного катализа,

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2 \frac{K_1[H^+]}{K_1[H^+] + 1} S_A. \quad (10)$$

Как правило, равновесие на стадии (1) существенно смещено в сторону исходных веществ (константа равновесия K_1 мала). В этом случае $S_A \cong [A]$, а в знаменателе выражения (10) можно пренебречь $K_1[H^+]$ по сравнению с единицей. Тогда выражение (10) для скорости преобразуется:

$$\frac{d[Z]}{dt} \cong k_2 K_1 [H^+][A]. \quad (11)$$

Поставленная нами задача решена, т.е. мы получили выражение (10), которое показывает, как именно скорость реакции специфического кислотного катализа зависит от концентрации исходного вещества и катализатора. Следует отметить, что выражение (10) справедливо только для небольшого диапазона изменения концентрации H^+ , поскольку константа равновесия K_1 является *концентрационной* (а не *термодинамической*) константой, её значение меняется при изменении концентрации кислоты в реакционном растворе.

Дополнительная информация. Опыт показывает, что скорости реакций специфического кислотного катализа очень сильно зависят от концентрации кислот. Выражение для скорости, применимое во всем возможном диапазоне изменения концентрации кислот, имело бы большое значение для практики. Такое выражение можно получить, если использовать особый подход, состоящий в использовании т.н. *кислотности*, вместо концентрации ионов H^+ (Гаммет, 1972; Hammet, 1935). Вместо концентрационной константы равновесия стадии (1), необходимо использовать термодинамическую константу, значение которой не зависит от концентрации кислоты.

Рассмотрим процесс протонирования какого-либо основания В в кислой среде:



Будем называть В *индикаторным основанием*. Константа равновесия обратимой реакции (12)

$$K_B = \frac{a_{BH^+}}{a_B a_{H^+}} = \frac{[BH^+] \gamma_{BH^+}}{[B] \gamma_B a_{H^+}}, \quad (13)$$

называется константой основности индикаторного основания. Из выражений (13) следует равенство

$$\frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = \frac{1}{K_B} \frac{[BH^+]}{[B]}. \quad (14)$$

Величины, стоящие в левой части равенства (14), вообще говоря, неизвестны. Наоборот, стоящие в правой части равенства (14) значения константы основности K_B и отношения концентраций $[BH^+]/[B]$ доступны экспериментальному определению.¹⁷

Кислотность h определяется соотношением

$$h \equiv \frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}. \quad (15)$$

Из равенства (14) следует ещё одно выражение для кислотности,

$$h = \frac{1}{K_B} \frac{[BH^+]}{[B]}. \quad (16)$$

¹⁷ Индикаторное основание подбирается так, чтобы его протонированная (BH^+) и непротонированная (B) формы имели разную окраску. Благодаря этому отношение концентраций $[BH^+]/[B]$ можно определить фотометрически.

Выражение (16) используется для экспериментального определения кислотности, так как все величины, стоящие в его правой части, известны из эксперимента. *Функцией кислотности* H называется отрицательный десятичный логарифм кислотности:

$$H = -\lg h.$$

На значения кислотности и функции кислотности некоторое влияние оказывает природа индикаторных оснований. Наибольшее распространение получили *кислотность и функция кислотности Гаммета*, обозначаемые h_0 и H_0 соответственно, при экспериментальном определении которых в качестве индикаторных оснований используют нитроанилины. Значения кислотностей и функций кислотности для водных растворов большинства сильных кислот приводятся в справочниках (Справочник химика, 1965).

Обсудим смысл кислотности. Кислотность характеризует способность реакционной среды являться донором протонов. Действительно, из выражения (16) видно, что чем больше кислотность, тем больше концентрация протонированной формы. В разбавленных водных растворах коэффициенты активности стремятся к

единице, а активности стремятся к концентрациям, и $h = \frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \cong [H^+]$, т.е.

кислотность равна концентрации ионов водорода, а функция кислотности равна pH . Например, в водном растворе HCl (25 °C) при $C_{HCl} = 0,1M$ $pH \approx H_0 \approx 1$. Следует особо отметить, что в концентрированных кислотах кислотность определяет именно свойства среды как донора протонов, и её никоим образом нельзя отождествлять с концентрацией ионов водорода: так, в 98% серной кислоте $h_0 = 2,29 \cdot 10^9 M$ (при этом концентрация H_2SO_4 равна 18,4 M). Сверхкислотами называют кислоты, для которых функция кислотности Гаммета $H_0 < -11 - -12$. Примеры сверхкислот: 100% H_2SO_4 , безводная хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl ($H_0 = -12,8$), безводная фторсульфоновая кислота HSO_3F ($H_0 = -15$), HF без даже небольшого избытка фторид-ионов ($H_0 = -15$), смесь HF и SbF_5 ($H_0 = -17$), 7%-ный раствор SbF_5 в HSO_3F ($H_0 = -19,4$). В среде сверхкислот протонируются вещества, обычно не проявляющие основных свойств, напр., углеводороды.

Использование кислотности для описания специфического кислотного катализа основывается на допущении, которое называют *постулатом Гаммета*¹⁸ (Либрович, 1998): *кислотность не зависит от природы основания, а зависит только от свойств среды и характеризует её способность являться донором протонов*. Другими

словами, какое бы мы не взяли основание B , величина $\frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$ будет одной и той же.

Вернемся к рассмотрению специфического кислотного катализа. Запишем выражение термодинамической константы равновесия стадии (1):

$$K_1 = \frac{a_{AH^+}}{a_A a_{H^+}} = \frac{[AH^+] \gamma_{AH^+}}{[A] \gamma_A a_{H^+}},$$

где a – активности, γ – коэффициенты активности. В силу постулата Гаммета,

$$\frac{\gamma_{AH^+}}{\gamma_A a_{H^+}} = \frac{1}{h}, \text{ т.е.}$$

¹⁸ Этот постулат является обобщением экспериментальных данных и выполняется приближенно.

$$K_1 = \frac{[AH^+]}{[A] \cdot h}$$

Выражаем концентрацию AH^+ через кислотности и S_A :

$$[AH^+] = S_A \frac{K_1 h}{K_1 h + 1},$$

и подставляем в выражение для скорости (3). Получаем, что скорость реакции специфического кислотного катализа дается выражением

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2 \frac{K_1 h}{K_1 h + 1} S_A. \quad (17)$$

Формула (17) справедлива во всём диапазоне изменения концентрации кислоты. При её использовании, значения кислотности берутся из справочников. Эффективная константа скорости реакции специфического кислотного катализа дается выражением

$$k_{эф} = k_2 \frac{K_1 h}{K_1 h + 1}. \quad (18)$$

В распространенном случае, когда протонируется лишь малая часть молекул субстрата (равновесие на стадии (1) смещено в сторону исходных веществ), имеем

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2 K_1 h [A], \quad (19)$$

$$k_{эф} = k_2 K_1 h. \quad (20)$$

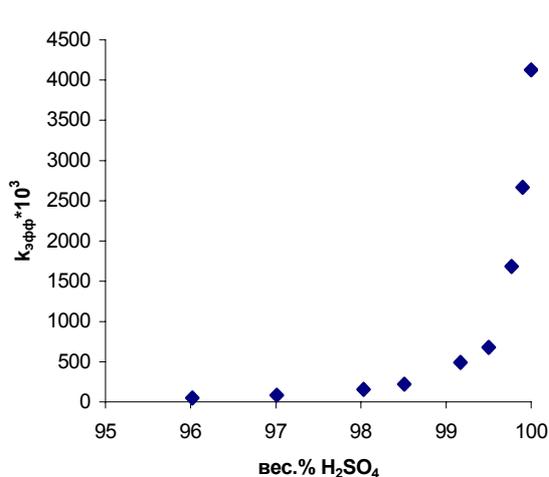


Рис. 8. Зависимость эффективной константы скорости реакции дегидратации муравьиной кислоты в серной кислоте, от концентрации серной кислоты, при 15 °С (согласно (DeRight, 1933)).

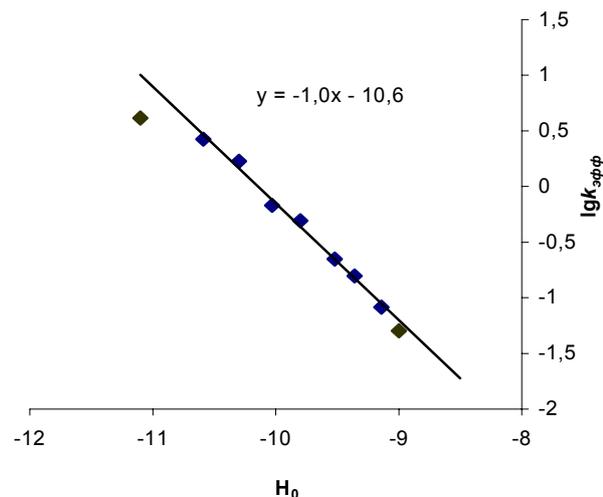


Рис. 9. Зависимость десятичного логарифма эффективной константы скорости реакции дегидратации HCOOH в концентрированной H₂SO₄ от функции кислотности Гаммета (согласно (Hammet, 1935)).

Логарифмируя выражение (20) и учитывая, что функция кислотности $H = -lg h$, получаем

$$lg k_{эф} = lg(k_2 K_1) - H,$$

т.е. зависимость $lg k_{эф}$ от функции кислотности H должна являться прямой, угловой коэффициент которой равен -1 . Действительно, во многих реакциях специфического кислотного катализа наблюдается именно такая зависимость.

В качестве примера рассмотрим реакцию дегидратации муравьиной кислоты в концентрированной серной кислоте, с образованием CO и H₂O. Эффективную константу определяли как скорость выделения CO, деленную на исходную концентрацию муравьиной кислоты. Зависимость эффективной константы скорости от концентрации серной кислоты приведена на рис.8. Видно, что зависимость эффективной константы скорости от функции кислотности Гаммета удовлетворительно описывается прямой линией с тангенсом угла наклона –1. Отклонения могут быть обусловлены некоторой неточностью как экспериментальных данных по константе $k_{эфф}$, так и значений функции кислотности Гаммета.

7.3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 1-ГО ПОРЯДКА

Исходные данные. Пусть в системе протекают две последовательные химические реакции: $A \rightarrow B$ (константа скорости k_1) и $B \rightarrow Z$ (константа скорости k_2). По другому это можно записать в виде $A \rightarrow B \rightarrow Z$. Пусть в начальный момент времени $[A]_0 = a$, $[B]_0 = 0$, $[Z]_0 = 0$. Требуется определить зависимость концентрации участников реакции от времени, другими словами, получить уравнения кинетических кривых для A, B и Z.

Решение. Дифференциальные уравнения для концентраций веществ A, B и Z записываются следующим образом. Вещество A участвует (расходуется) только в первой реакции:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]. \quad (1)$$

Вещество B образуется в первой реакции и расходуется во второй:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]. \quad (2)$$

Вещество Z является продуктом второй реакции:

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2[B]. \quad (3)$$

Уравнение материального баланса запишется в виде

$$[A] + [B] + [Z] = a. \quad (4)$$

Из трех дифференциальных уравнений (1-3) независимыми являются только два. Будем рассматривать уравнения (1) и (2), решение которых даст зависимости концентраций веществ A и B от времени. Зная эти концентрации, $[Z]$ можно вычислить из уравнения материального баланса (4). Для концентраций A и B, задача Коши запишется следующим образом.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad (2)$$

$$[A]_0 = a, [B]_0 = 0. \quad (5)$$

Изменение концентрации вещества A описывается линейным однородным дифференциальным уравнением 1-го порядка (1). Его решение нам известно (см. разд. 3.1), поэтому, с учетом начального условия (5), можно написать следующее выражение для концентрации A:

$$[A] = a \cdot \exp(-k_1 t). \quad (6)$$

С учетом (6), дифференциальное уравнение для B преобразуется в

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) - k_2 [B]. \quad (7)$$

Дифференциальное уравнение (7) является неоднородным. Будем решать его методом вариации постоянной. Для этого надо сначала найти решение соответствующего однородного уравнения

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2 [B]. \quad (8)$$

Уравнение (8) является линейным однородным дифференциальным уравнением 1-го порядка, поэтому

$$[B] = G \cdot \exp(-k_2 t), \quad (9)$$

где G – постоянная, которая при решении обычных однородных уравнений определяется из начальных условий. В методе вариации постоянной принимается, что G является функцией времени, $G=G(t)$, т.е.

$$[B] = G(t) \cdot \exp(-k_2 t). \quad (10)$$

Функцию $G(t)$ находят, подставляя выражение (10) в неоднородное уравнение (7):

$$\frac{d}{dt} \{G(t) \cdot \exp(-k_2 t)\} = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) - k_2 \cdot G(t) \cdot \exp(-k_2 t). \quad (11)$$

Находя производную левой части (11) по правилу дифференцирования произведения функций, получаем

$$\frac{dG}{dt} \cdot \exp(-k_2 t) - \underline{k_2 \cdot G(t) \cdot \exp(-k_2 t)} = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) - \underline{k_2 \cdot G(t) \cdot \exp(-k_2 t)}. \quad (12)$$

Сокращая одинаковые слагаемые в левой и правой частях (12) (они подчеркнуты), имеем

$$\frac{dG}{dt} \cdot \exp(-k_2 t) = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t). \quad (13)$$

Если $k_2 \neq k_1$,

$$\frac{dG}{dt} = k_1 \cdot a \cdot \exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\}. \quad (14)$$

Решение дифференциального уравнения (14) находится простым интегрированием:

$$G(t) = \int k_1 \cdot a \cdot \exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\} dt + \text{const} = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\} + \text{const}. \quad (15)$$

Подставляем полученное выражение (15) для $G(t)$ в (10):

$$[B] = G(t) \cdot \exp(-k_2 t) = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \text{const} \cdot \exp(-k_2 t). \quad (16)$$

Постоянную интегрирования в (16) определяем из начального условия $[B] = 0$ при $t = 0$:

$$0 = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot 1 + \text{const} \cdot 1,$$

откуда

$$\text{const} = -\frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1}.$$

Получаем формулу зависимости концентрации B от времени:

$$[B] = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\}. \quad (17)$$

Таким образом, решение задачи Коши (1-2, 5) дается выражениями (6) и (17).

С учетом уравнения материального баланса (4),

$$\begin{aligned} [Z] = a - [A] - [B] &= a - a \cdot \exp(-k_1 t) - \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\} = \\ &= a \cdot \left\{ 1 + \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 t) - k_2 \cdot \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Таким образом, зависимости концентраций от времени для участников последовательной реакции дается следующими выражениями¹⁹:

$$[A] = a \cdot \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\} \quad (17)$$

$$[Z] = a - [A] - [B] = a \cdot \left\{ 1 + \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 t) - k_2 \cdot \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\} \quad (18)$$

Типичные кинетические кривые изображены на рис. 10.

Рассмотрим приближенные выражения для концентрации промежуточного вещества В, которые получаются при условии, что константа скорости второй реакции больше константы первой. Если $k_2 > k_1$, то, начиная с некоторого момента времени Т, будет выполняться неравенство $\exp(-k_1 t) \gg \exp(-k_2 t)$. Поэтому в выражении (17) мы можем пренебречь слагаемым $\exp(-k_2 t)$ по сравнению с $\exp(-k_1 t)$. Получим

$$[B] = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\} \cong \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 t).$$

Так как $[A] = a \cdot \exp(-k_1 t)$, имеем

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]. \quad (19)$$

Если $k_2 \gg k_1$, то в знаменателе (19) можно пренебречь k_1 по сравнению с k_2 . Получим

$$[B] \cong \frac{k_1}{k_2} [A]. \quad (20)$$

Соотношения между концентрациями А и В, определяемые выражениями (19) и (20), называются переходным и вековым равновесиями соответственно.

¹⁹ Если $k_2 = k_1 = k$, то решение находится следующим образом:

$$\frac{dG}{dt} = k \cdot a; G(t) = \int k \cdot a \cdot dt + \text{const} = k \cdot a \cdot t + \text{const}.$$

$$[B] = G(t) \cdot \exp(-kt) = k \cdot a \cdot t \cdot \exp(-k \cdot t) + \text{const} \cdot \exp(-kt).$$

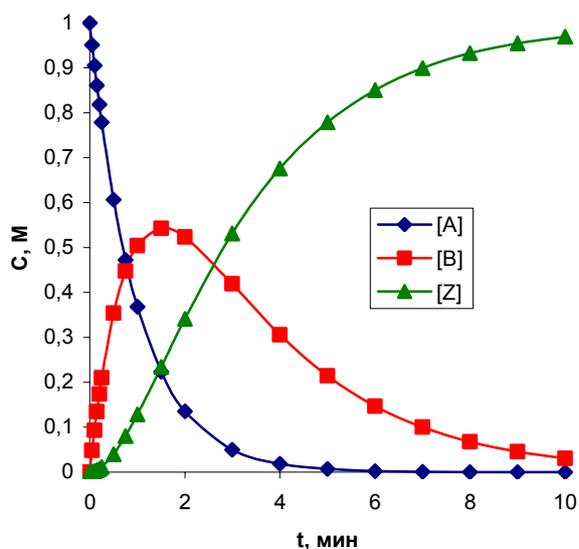
С учетом начального условия $[B] = 0$ при $t = 0$, получаем:

$$0 = 0 \cdot 1 + \text{const} \cdot 1; \text{const} = 0.$$

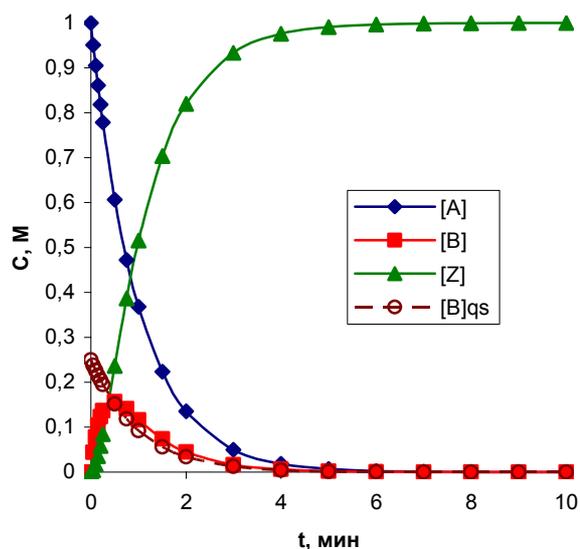
Таким образом, для $[A]$ справедлива формула (6),

$$[B] = k \cdot a \cdot t \cdot \exp(-k \cdot t),$$

$$[Z] = a - [A] - [B] = a - a \cdot \exp(-k \cdot t) - k \cdot a \cdot t \cdot \exp(-k \cdot t) = a \cdot \{1 - (1 + k \cdot t) \cdot \exp(-k \cdot t)\}.$$



$$k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 0,4 \text{ мин}^{-1}$$



$$k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 4 \text{ мин}^{-1}$$

Рис.10. Кинетические кривые участников последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow Z$. $[A]_0 = 1 \text{ М}$, $[B]_0 = 0$, $[Z]_0 = 0$.

7.4. МЕТОД КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Рассмотрим последовательные химические реакции $A \rightarrow B \rightarrow Z$. Пусть промежуточное вещество B обладает высокой химической активностью. Тогда, как только вещество B образуется в реакции $A \rightarrow B$, оно сразу же будет вступать в реакцию $B \rightarrow Z$ и расходоваться. При этом скорость реакции образования вещества B будет равна скорости расходования,

$$k_1[A] = k_2[B]. \quad (1)$$

Из выражения (1) следует, что

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A]. \quad (2)$$

Кроме того, учитывая (7.3.2), получаем, что

$$\frac{d[B]}{dt} = 0. \quad (3)$$

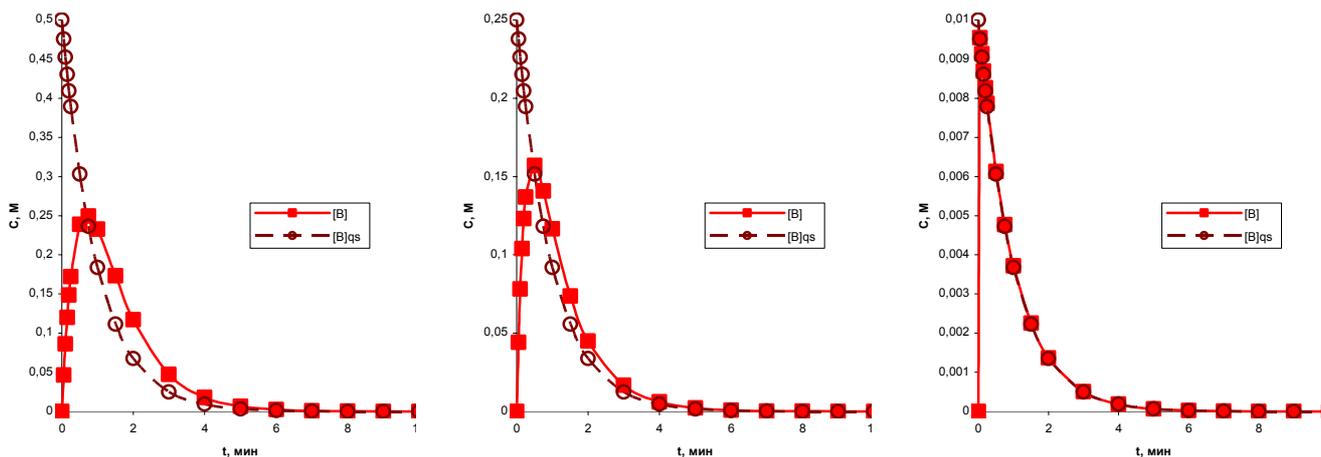
Если концентрация A известна, выражение (2) позволяет вычислить концентрацию B без решения дифференциальных уравнений, что значительно упрощает расчеты.

Однако необходимо помнить, что вышеприведенные рассуждения являются нестрогими и требуют количественной проверки.

Высокая химическая активность вещества B означает, что константы скорости реакций с его участием велики, т.е. $k_2 \gg k_1$. В предыдущем разделе этот случай был рассмотрен строго. Было показано, что, начиная с некоторого момента времени T , соотношение концентраций A и B дается выражением (7.3.20), действительно аналогичным (2), но являющимся приближенным. Значит, и равенство нулю производной концентрации B по времени также приближенное, т.е.

$$\frac{d[B]}{dt} \cong 0. \quad (4)$$

На рис.11 сравниваются концентрации промежуточного вещества B , вычисленные строго по формуле (7.3.17) ($[B]$), и приближенно по формуле (2) ($[B]_{qs}$). Видно, что приближенное выражение выполняется тем лучше, чем больше k_2 по сравнению с k_1 .



$$k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 2 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 4 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 100 \text{ мин}^{-1}$$

Рис.11. Зависимость концентрации промежуточного вещества от времени. $[A]_0 = 1 \text{ M}$, $[B]_0 = 0$, $[Z]_0 = 0$.

С учетом равенства (4), говорят, что при $k_2 \gg k_1$ концентрация В является *квазистационарной* (т.е. примерно стационарной, почти не зависящей от времени), а реакция $A \rightarrow B \rightarrow Z$ протекает в *квазистационарном режиме*. Строго говоря, квазистационарный режим устанавливается по прошествии некоторого времени после начала протекания реакции, однако, если k_2 существенно превышает k_1 , можно считать, что это происходит мгновенно.

Метод анализа кинетических схем, использующий условия равенства (приближенного) скоростей образования и расходования промежуточного вещества, называется *методом квазистационарных концентраций*. Этот метод широко используется, поскольку промежуточные частицы очень часто обладают высокой реакционной способностью. Концентрации активных промежуточных частиц весьма трудно (а иногда и невозможно) определить экспериментально. Метод квазистационарных концентраций дает возможность анализировать кинетические схемы без использования информации о концентрации промежуточных частиц. При этом анализ значительно упрощается, поскольку часть дифференциальных уравнений заменяется на алгебраические.

Изложим метод квазистационарных концентраций в общем виде. Метод можно применять, если в ходе химической реакции образуются промежуточные вещества, обладающие высокой химической активностью. Исходя из кинетической схемы, для каждого химически активного промежуточного вещества записывают равенство скоростей образования и расходования. Или, что то же самое, записывают, чему равна производная концентрации промежуточного вещества по времени, и приравнивают это выражение к нулю. Получают систему алгебраических уравнений, путём решения которой выражают концентрации промежуточных веществ через концентрации исходных веществ и продуктов. Выражения концентрации промежуточных веществ подставляют в формулы для скоростей образования продуктов или расходования исходных веществ. В результате получают выражения этих скоростей, не содержащие концентраций промежуточных веществ.

7.5. ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Выясним влияние скоростей отдельных стадий последовательной химической реакции $A \rightarrow B \rightarrow Z$ на общую скорость всего процесса при квазистационарном режиме ($k_2 \gg k_1$). Определим общую скорость W как скорость образования продукта Z ,

$$W = \frac{d[Z]}{dt}.$$

При квазистационарном режиме скорость расщедования промежуточного вещества ($w_2 = k_2[B]$) определяется скоростью его образования ($w_1 = k_1[A]$),

$$w_1 = w_2, \quad k_1[A] = k_2[B], \quad (1)$$

концентрация B находится из условия

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A]. \quad (2)$$

С учетом того, что

$$W = \frac{d[Z]}{dt} = k_2[B],$$

а также (1), имеем

$$W = w_2 = w_1. \quad (3)$$

Посмотрим, как влияют значения констант на общую скорость реакции. Если увеличить значение k_1 , скорость первой стадии возрастет. В силу равенства (3), возрастет и общая скорость реакции. Концентрация B увеличится согласно (2).

При увеличении k_2 , расщедование B будет происходить более интенсивно, и концентрация B уменьшится в соответствии с (2). Скорость второй стадии не изменится никак, общая скорость реакции также не изменится.

Таким образом, скорость всей реакции определяется скоростью только первой стадии, другими словами, *лимитирующей стадией* последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow Z$ при квазистационарном режиме является первая стадия.

Согласно определению, *лимитирующей (определяющей скорость) стадией* сложной химической реакции является та простая реакция, константа скорости (или удельная скорость) которой оказывает наибольшее влияние на общую скорость сложной реакции. Широкое применение этого понятия обусловлено тем, что скорость сложной реакции равна скорости её лимитирующей стадии. В последовательных реакциях первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \dots \rightarrow Y \rightarrow Z$ лимитирующей является стадия с минимальной константой скорости.

Если в механизме сложной реакции есть бимолекулярные стадии, необходимо сравнивать не константы, а удельные скорости. В качестве примера рассмотрим сложную реакцию, состоящую из следующих стадий:



Скорость первой стадии $w_1 = k_1[A]$, скорость второй стадии $w_2 = k_2[B][P]$. Удельная скорость второй стадии равна $k_2[P]$. Какая именно из стадий будет лимитирующей, будет определяться из отношения величин k_1 и $k_2[P]$. Если $k_2[P] \gg k_1$, лимитирующей стадией является первая. Изменение концентрации P может привести к изменению лимитирующей стадии.

В случае сложных реакций, состоящих из большого числа стадий разных порядков, выявление лимитирующей стадии может оказаться невозможным.

ЗАДАЧА 5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ОЗОНА

Условие. Предложен следующий механизм термического распада озона (механизм Бенсона).



С помощью метода квазистационарных концентраций вывести выражение для скорости распада озона, содержащие только концентрации стабильных участников реакции (молекул озона и кислорода).

Решение. Сначала необходимо выяснить, можно ли применять метод квазистационарных концентраций. Реакция распада озона протекает через промежуточное вещество – атом кислорода. Известно, что свободные атомы обладают очень высокой химической активностью. Таким образом, в ходе рассматриваемой реакции образуются вещества, обладающие высокой химической активностью, следовательно, метод квазистационарных концентраций применять можно (по отношению к атому кислорода).

Согласно механизму (1-3), скорости реакций даются выражениями

$$w_1 = k_1[\text{O}_3][\text{M}], w_2 = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}], w_3 = k_3[\text{O}][\text{O}_3].$$

Запишем равенство скоростей образования и расходования активного промежуточного вещества. Атомы кислорода образуются в реакции (1) и расходуются в реакциях (2) и (3),

$$w_1 = w_2 + w_3, \\ k_1[\text{O}_3][\text{M}] = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}][\text{O}_3]. \quad (4)$$

Из выражения (4) получаем

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3][\text{M}]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}_3]}. \quad (5)$$

Согласно схемы (1-3), скорость распада озона дается выражением

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = w_1 - w_2 + w_3 = k_1[\text{O}_3][\text{M}] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}][\text{O}_3]. \quad (6)$$

С учетом (5), получаем из (6)

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3][\text{M}] + (-k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}_3]) \frac{k_1[\text{O}_3][\text{M}]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}_3]} = \\ = k_1[\text{O}_3][\text{M}] \frac{2k_3[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}_3]}, \\ -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}_3]}. \quad (7)$$

Если в давлении в реакционной системе низкое, в знаменателе выражения (7) можно пренебречь слагаемым $k_2[\text{O}_2][\text{M}]$ по сравнению с $k_3[\text{O}_3]$ (так как $[\text{M}]$ прямо пропорционально общему давлению). Выражение (7) преобразуется в

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_1[\text{O}_3][\text{M}]. \quad (8)$$

При высоком давлении в реакционной системе, в знаменателе выражения (7) можно пренебречь слагаемым $k_3[\text{O}_3]$ по сравнению с $k_2[\text{O}_2][\text{M}]$. Выражение для скорости распада озона будет иметь вид

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3 [O_3]^2}{k_2 [O_2]} \quad (9)$$

Выражения (8) и (9) совпадают с экспериментально найденными закономерностями распада озона.

ЗАДАЧА 6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: ФОТОХИМИЧЕСКИЙ РАСПАД ОЗОНА

Условие. Предложен следующий механизм фотохимического распада озона при облучении красным светом (в области полосы Шаппюи).



С помощью метода квазистационарных концентраций вывести выражение для скорости распада озона, содержащие только концентрации стабильных участников реакции (молекул озона и кислорода). Определить первичный квантовый выход Φ_1 , если зависимость $\frac{1}{\Phi}$ (Φ – общий квантовый выход) от величины

$\frac{[O_2][M]}{[O_3]}$ представляет собой прямую линию, которая пересекается с осью ординат в точке $\frac{1}{2}$.

Решение. Метод квазистационарных концентраций можно применять по отношению к атому кислорода, так как он является промежуточным веществом, обладающим высокой химической активностью.

Согласно разд.6, скорость стадии (1), протекающей под действием света, равна произведению первичного квантового выхода на число фотонов, поглощенных единицей объёма реакционной системой в единицу времени,

$$w_1 = \Phi_1 N_{\text{ф,погл}}$$

Скорости стадий (2) и (3) даются выражениями

$$w_2 = k_2 [O][O_2][M], \quad w_3 = k_3 [O][O_3].$$

Атомы кислорода образуются в реакции (1) и расходуется в реакциях (2) и (3).

Запишем равенство скоростей их образования и гибели,

$$w_1 = w_2 + w_3, \quad \Phi_1 N_{\text{ф,погл}} = k_2 [O][O_2][M] + k_3 [O][O_3] \quad (4)$$

Из выражения (4) получаем

$$[O] = \frac{\Phi_1 N_{\text{ф,погл}}}{k_2 [O_2][M] + k_3 [O_3]} \quad (5)$$

Согласно схемы (1-3), скорость распада озона дается выражением

$$\begin{aligned} -\frac{d[O_3]}{dt} &= \Phi_1 N_{\text{ф,погл}} - k_2 [O][O_2][M] + k_3 [O][O_3] = \\ &= \Phi_1 N_{\text{ф,погл}} + (-k_2 [O_2][M] + k_3 [O_3]) \frac{\Phi_1 N_{\text{ф,погл}}}{k_2 [O_2][M] + k_3 [O_3]} = \\ &= \Phi_1 N_{\text{ф,погл}} \frac{2k_3 [O_3]}{k_2 [O_2][M] + k_3 [O_3]}. \end{aligned}$$

Окончательно получаем

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2\varphi_1 N_{\text{ф, погл}} k_3 [O_3]}{k_2 [O_2][M] + k_3 [O_3]} \quad (6)$$

Общий квантовый выход реакции фотохимического распада озона определяется как отношение скорости разложения озона к числу фотонов, поглощенный единицей объема реакционной системы в единицу времени,

$$\Phi \equiv -\frac{d[O_3]}{dt} / N_{\text{ф, погл}} \quad (7)$$

С учетом выражения (6),

$$\Phi = \frac{2\varphi_1 k_3 [O_3]}{k_2 [O_2][M] + k_3 [O_3]}$$

откуда получаем, что

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{2\varphi_1} \left(1 + \frac{k_2 [O_2][M]}{k_3 [O_3]} \right) \quad (8)$$

Согласно (8), зависимость $\frac{1}{\Phi}$ от $\frac{[O_2][M]}{[O_3]}$ должна быть прямой линией, которая

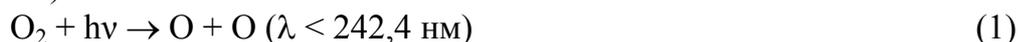
пересекается с осью ординат в точке $\frac{1}{2\varphi_1}$. Согласно условию, экспериментальная

зависимость $\frac{1}{\Phi}$ от $\frac{[O_2][M]}{[O_3]}$ пересекается с осью ординат в точке $\frac{1}{2}$, поэтому

квантовый выход первичной реакции $\varphi_1 = 1$.

ЗАДАЧА 7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА В СТРАТОСФЕРЕ

Озон присутствует в атмосфере в малых концентрациях, однако имеет очень важное значение, поскольку защищает поверхность Земли от ультрафиолетового излучения. Образование и гибель атмосферного озона обусловлены действием излучения Солнца. Озон присутствует во всей атмосфере, но распределение его концентрации по высоте неравномерно – значительная часть озона сосредоточена на высотах около 25 км (озоновый слой). Вне этого слоя озон практически не образуется: на больших высотах концентрация исходного вещества, молекул кислорода, мала, на более низких высотах отсутствует ультрафиолетовое излучение. Наибольшее влияние на концентрацию озона в стратосфере имеют реакции (1-4)²⁰ (Charman, 1930).



²⁰ В реакциях (1) и (3) атомы кислорода могут образовываться в возбужденном электронном состоянии $O(^1D)$. Однако в условиях стратосферы возбужденные атомы $O(^1D)$ очень быстро дезактивируются до атомов кислорода в основном состоянии $O(^3P)$ и не успевают вступить в какие-либо химические реакции.

В данном случае скорости фотохимических реакций (1) и (3) пропорциональны концентрациям исходных веществ, $w_1 = J_1[O_2]$, $w_3 = J_3[O_3]$ (см. разд. 6). Скорости реакций (2) и (4) даются выражениями $w_2 = k_2[O][O_2][M]$ и $w_4 = k_4[O][O_3]$.

Условие. Образование и гибель озона в стратосфере происходит в основном за счёт реакций (1-4). Эти же реакции являются наиболее значимыми реакциями образования и расходования атомов кислорода. Требуется определить концентрации озона и атомарного кислорода в стратосфере.

Решение. Сначала выясним, можно ли использовать метод квазистационарных концентраций как по отношению к атому кислорода, так и к озону.

Атом кислорода является промежуточным веществом сложной реакции, состоящей из стадий (1-4). Кроме того, атом O, как и все свободные атомы с неспаренными электронами, обладает высокой реакционной способностью. Поэтому для атома кислорода метод квазистационарных концентраций использовать можно.

В сложной реакции (1-4) озон также является промежуточным веществом (в отличие от реакций термического и фотохимического распада, задачи 5 и 6). Далее, в условиях протекания реакций (1-4) в стратосфере можно считать, что озон обладает высокой химической активностью (такой, что стадии его гибели не являются лимитирующими). Действительно, образуется озон в реакции (2), удельная скорость которой невелика. Она пропорциональна произведению $[O_2][M]$, а обе эти концентрации пропорциональны общему давлению, которое в стратосфере мало. Коэффициент скорости фотохимической реакции (3) гибели озона в стратосфере весьма значителен – озон защищает поверхность Земли от жесткого ультрафиолетового излучения как раз за счет этой реакции. Реакция (4) гибели озона при взаимодействии с атомарным кислородом также имеет большую удельную скорость, так как атомы O обладают высокой химической активностью, а скорость реакции не зависит от общего давления. Таким образом, метод квазистационарных концентраций можно применять и по отношению к молекуле озона.

С учетом всех причин, влияющих на стратосферную концентрацию озона, вывод о квазистационарности его концентрации не является очевидным. Это, скорее, допущение, которое носит название «принцип Дютша – Добсона» (Исидоров, 2001). Согласно этому принципу, средняя атмосфера над экваториальным поясом находится в состоянии фотохимического равновесия, при котором скорости образования и стока озона равны, $d[O_3]/dt = 0$.

Таким образом, в стратосферных условиях концентрации O и O_3 квазистационарны, $\frac{d[O]}{dt} = 0$, $\frac{d[O_3]}{dt} = 0$. Запишем равенства скоростей образования и гибели O и O_3 . Атом кислорода образуется в реакциях (1) и (3) и расходуется в реакциях (2) и (4),

$$2w_1 + w_3 = w_2 + w_4. \quad (5)$$

Озон образуется в реакции (2) и расходуется в реакциях (3) и (4),

$$w_2 = w_3 + w_4. \quad (6)$$

Сложим выражения (5) и (6) и получим

$$w_1 = w_4 \quad (7)$$

Вычтем выражение (6) из (5), получим

$$w_1 + w_3 = w_2 \quad (8)$$

Подставив в (7) и (8) выражения скоростей через концентрации, получим систему алгебраических уравнений,

$$J_1[O_2] = k_4[O][O_3] \quad (9)$$

$$J_1[O_2] + J_3[O_3] = k_2[O][O_2][M], \quad (10)$$

где неизвестными являются концентрации O и O_3 . Для решения этой системы, выразим концентрацию атомов O из (9):

$$[O] = \frac{J_1[O_2]}{k_4[O_3]}, \quad (11)$$

и подставим полученное выражение (11) в (10). Получим уравнение

$$J_1[O_2] + J_3[O_3] = k_2 \frac{J_1[O_2]}{k_4[O_3]} [O_2][M].$$

Умножим обе его части на $k_4[O_3]$ и перенесем все слагаемые в левую часть. Получим квадратное уравнение относительно $[O_3]$

$$J_3k_4[O_3]^2 + J_1k_4[O_2][O_3] - J_1k_2[O_2]^2[M] = 0. \quad (12)$$

Уравнение (12) имеет вид $a[O_3]^2 + b[O_3] + c = 0$, где $a = J_3k_4$, $b = J_1k_4[O_2]$,

$c = -J_1k_2[O_2]^2[M]$. Дискриминант этого уравнения $D = (J_1k_4[O_2])^2 + 4J_1k_2J_3k_4[O_2]^2[M] >$

0 . Уравнение имеет два корня, $[O_3] = \frac{-b - \sqrt{D}}{2a}$ и $[O_3] = \frac{-b + \sqrt{D}}{2a}$. Так как коэффициент

$b > 0$, первый корень является отрицательным числом. Его надо отбросить, поскольку отрицательные концентрации не имеют физического смысла. Второй корень является положительным, так как $\sqrt{D} > b$. Его мы и будем рассматривать. Итак, концентрация озона дается выражением

$$[O_3] = \frac{-J_1k_4[O_2] + \sqrt{(J_1k_4[O_2])^2 + 4J_1k_2J_3k_4[O_2]^2[M]}}{2J_3k_4}. \quad (13)$$

Упростим его. Разделим числитель и знаменатель выражения (13) на k_4 , а множитель

$\frac{1}{2} \frac{J_1}{J_3} [O_2]$ вынесем за скобки. Получим

$$[O_3] = \frac{1}{2} \frac{J_1}{J_3} [O_2] \left\{ -1 + \sqrt{1 + 4 \frac{k_2J_3[M]}{J_1k_4}} \right\}. \quad (14)$$

Численные оценки показывают, что $\sqrt{4 \frac{k_2J_3[M]}{J_1k_4}} \gg 1$. Поэтому можно с хорошей

точностью считать, что

$$\left\{ -1 + \sqrt{1 + 4 \frac{k_2J_3[M]}{J_1k_4}} \right\} \cong \sqrt{4 \frac{k_2J_3[M]}{J_1k_4}}. \quad (15)$$

С учетом приближенного равенства (15), выражение (14) запишем в виде

$$[O_3] = \frac{1}{2} \frac{J_1}{J_3} [O_2] \sqrt{4 \frac{k_2J_3[M]}{J_1k_4}}, \text{ или } [O_3] = \sqrt{\frac{J_1k_2[M]}{J_3k_4}} [O_2]. \quad (16)$$

Подставляя полученное выражение концентрации озона (16) в равенство (11), получаем

$$[O] = \sqrt{\frac{J_1J_3}{k_2k_4[M]}}. \quad (17)$$

Используя формулы (16) и (17), произведем численную оценку концентраций озона и атомов кислорода в стратосфере. Будем использовать единицу измерения концентрации «число частиц (атомов, молекул) в см^3 ». Обозначается эта единица

измерения см^{-3} , ей соответствуют единицы измерения константы скорости реакции 2-го порядка $\text{см}^3/\text{с}$, реакции 3-го порядка $\text{см}^6/\text{с}$. Константы скорости реакций (2) и (4) возьмём из справочников: $k_2 = 6,0 \cdot 10^{-34} \cdot (T/300)^{-2,6} \text{ см}^6/\text{с}$, $k_4 = 8,0 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-2060/T) \text{ см}^3/\text{с}$. Концентрацию M вычислим, исходя из общего давления, по формуле $[M] = (p \cdot 10^6 \cdot N_A)/(RT)$, которая вытекает из уравнения состояния идеального газа. Значения температуры и давления в стратосфере приведены в справочных изданиях. Коэффициенты скорости фотохимических реакций J_1 и J_3 необходимо рассчитывать по формуле (6.7), исходя из сечений поглощения молекул кислорода и озона и интенсивности солнечного излучения на определенной длине волны в данном месте атмосферы. Такой расчёт является весьма сложным. Поэтому мы воспользуемся значениями коэффициентов, вычисленными в статье (Becker et al., 2000)²¹ (для альбедо 0,4 и зенитного угла солнца 60°).

Табл.5. Исходные данные и результаты расчета по формулам (16-17) концентраций O и O_3 в атмосфере на высотах 18-19 км и 50 км.

Высота, км	50	18-19
P , Па	100	8000
T , К	270	220
J_1 , с^{-1}	$6,08 \cdot 10^{-10}$	$4,46 \cdot 10^{-15}$
k_2 , $\text{см}^6/\text{с}$	$7,89 \cdot 10^{-34}$	$1,34 \cdot 10^{-33}$
J_3 , с^{-1}	$4,92 \cdot 10^{-3}$	$5,56 \cdot 10^{-4}$
k_4 , $\text{см}^3/\text{с}$	$3,89 \cdot 10^{-15}$	$6,86 \cdot 10^{-16}$
$[M]$, см^{-3}	$2,68 \cdot 10^{16}$	$2,63 \cdot 10^{18}$
$[O_2]$, см^{-3}	$5,63 \cdot 10^{15}$	$5,53 \cdot 10^{17}$
$[O]$, см^{-3}	$6,03 \cdot 10^9$	$1,01 \cdot 10^6$
$[O_3]$, см^{-3}	$1,46 \cdot 10^{11}$	$3,56 \cdot 10^{12}$

Результаты расчетов концентрации атомов O и молекул O_3 на высотах 18-19 км и 50 км, а также исходные и промежуточные данные, приведены в табл. 5. Интересно сравнить наш расчет и реальные измерения. Типичные концентрации озона на высоте 50 км составляют $5 \cdot 10^{10}$ молекул/ см^3 , 18-19 км - $2,5 \cdot 10^{12}$ молекул/ см^3 (Wayne, 2000). Согласно измерениям, выполненным 2 декабря 1977 г. в Техасе (32° северной широты, зенитный угол солнца 60°), на высоте 28 – 42 км концентрация озона уменьшается от $3 \cdot 10^{12}$ до $2 \cdot 10^{11}$ молекул/ см^3 , атомов кислорода возрастает от $5 \cdot 10^7$ до $1 \cdot 10^9$ атомов/ см^3 (Wayne, 2000). Как видно из табл.5, расчет дает слегка завышенные значения концентраций O и O_3 , в целом удовлетворительно согласующиеся с наблюдениями.

Описанный выше расчет является весьма упрощенным. Более точные вычисления учитывают намного большее число химических реакций, а также

²¹ Использование этих значений коэффициентов скорости фотохимических реакций (1) и (3) не вполне правильно, поскольку вычислены они исходя из определенного состава атмосферы и определенных концентраций озона, а согласно условиям нашей задачи, концентрация озона неизвестна, и её требуется найти.

Коэффициенты J_1 и J_3 зависят от поглощающей способности атмосферы и определяются в основном концентрацией озона. При строгом решении необходимо выразить J_1 и J_3 через $[O_3]$ и подставить полученные выражения в уравнение (16). Получится уравнение (которое можно решить только численно), которое и даст искомую концентрацию O_3 .

массоперенос различных компонентов атмосферы за счет движения воздушных масс, и заключаются в решении соответствующих систем дифференциальных уравнений.

ЗАДАЧА 8. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Условие. Наиболее долгоживущие природные изотопы радия (^{226}Ra), радона (^{222}Rn) и полония (^{210}Po) образуются при радиоактивном распаде урана-238 (являются членами радиоактивного ряда урана-238, рис. 12). Благодаря этому радий и полоний постоянно присутствуют в земной коре, а радон – в атмосфере, хотя период их полураспада незначителен. Оценить содержание в земной коре Ra и Po, если содержание ^{238}U составляет $3 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Период полураспада ^{238}U равен $4,468 \cdot 10^9$ лет, ^{226}Ra 1600 лет, ^{210}Po 138,38 суток = 0,3789 года.

Решение. С точки зрения формальной кинетики, радиоактивный распад нуклида является реакцией 1-го порядка. Константа скорости радиоактивного распада называется постоянной распада (радиоактивной постоянной) и обозначается λ . С периодом полураспада $T_{1/2}$ (временем, за которое распадается половина ядер нуклида), постоянная распада связана соотношением

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2}, \quad (1)$$

аналогичным соотношению (3.1.13) между константой скорости реакции 1-го порядка и периодом полураспада исходного вещества. В отличие от константы скорости химической реакции, постоянная распада не зависит от температуры и каких-либо других внешних параметров.

Приведенный на рис. 12 ряд урана-радия является последовательностью процессов 1-го порядка. Наименьшую постоянную распада имеет родоначальник этого ряда ^{238}U , $\lambda_{238\text{U}} = \ln 2 / (4,468 \cdot 10^9 \text{ лет})$. Постоянные распада всех остальных членов намного больше, в частности, $\lambda_{226\text{Ra}} = \ln 2 / (1600 \text{ лет})$, $\lambda_{210\text{Po}} = \ln 2 / (138,38 \text{ суток})$. В результате установилось квазистационарное состояние, при котором родоначальник ряда ^{238}U расходуется, конечный продукт ^{206}Pb накапливается, а содержание на Земле всех остальных членов ряда не зависит от времени и определяется равенством скоростей их образования и распада. Запишем равенство скоростей распада всех членов ряда:

$$\lambda_{238\text{U}} [^{238}\text{U}] = \lambda_{234\text{Th}} [^{234}\text{Th}] = \dots = \lambda_{226\text{Ra}} [^{226}\text{Ra}] = \dots = \lambda_{210\text{Po}} [^{210}\text{Po}] = \dots \quad (2)$$

В квадратных скобках стоит число атомов данного нуклида в единице массы земной коры. Содержание нуклида X в земной коре в весовых процентах (P_X) равно числу атомов нуклида в единице массы земной коры ($[X]$), умноженному на атомный вес нуклида A_X . С учетом переводных коэффициентов,

$$P_X = [X] \cdot A_X / 10, \quad (3)$$

где A_X - атомный вес нуклида в г/моль. С учетом выражений (1) и (3), цепочка равенств (2) преобразуется:

$$P_{238\text{U}} / (A_{238\text{U}} T_{1/2, 238\text{U}}) = P_{226\text{Ra}} / (A_{226\text{Ra}} T_{1/2, 226\text{Ra}}) = P_{210\text{Po}} / (A_{210\text{Po}} T_{1/2, 210\text{Po}}). \quad (4)$$

Подставим в численные значения периодов полураспада, атомных весов и содержания урана в земной коре (в весовых процентах) в равенства (4), получаем

$$\frac{3 \cdot 10^{-4}}{238 \cdot 4,468 \cdot 10^9} = \frac{P_{226\text{Ra}}}{226 \cdot 1600}, \quad \frac{3 \cdot 10^{-4}}{238 \cdot 4,468 \cdot 10^9} = \frac{P_{210\text{Po}}}{210 \cdot 0,3789}. \quad (5)$$

Из соотношений (5) получаем, что содержание радия (^{226}Ra) в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-11}$ вес.%, полония (^{210}Po) $2 \cdot 10^{-14}$ вес.%.

№ 92 Уран U	№ 91 Протактиний Pa	№ 90 Торий Th	№ 89 Актиний Ac	№ 88 Радий Ra	№ 87 Франций Fr	№ 86 Радон Rn	№ 85 Астат At	№ 84 Полоний Po	№ 83 Висмут Bi	№ 82 Свинец Pb	№ 81 Таллий Tl
238 UI 4,468·10 ⁹ лет	α → β ↘	234 UX ₁ 24,1 сут									
	β ↘ 234m UX ₂ 1,17 мин ↓0,15% 234 UZ 6,7 ч										
234 UII 2,445·10 ⁵ лет	α →	230 Io 7,7·10 ⁴ лет	α →	226 Ra 1600 лет	α →	222 Rn 3,823 сут	α →	218 RaA 3,05 мин 0,04%	α →	214 RaB 26,8 мин	
							β ↘ 218 At ~2 с	β ↘ 214 RaC 19,9 мин	β ↘ 210 RaC'' 1,30 мин		
						β ↘ 218 Rn 0,035 с	α →	214 RaC' 1,64·10 ⁻⁴ с	α →	210 RaD 22,3 года	
								β ↘ 210 RaE 5,01 сут	α →	206 RaE'' 4,2 мин	
								β ↘ 210 Po 138,38 сут	α →	206 RaG стабилен	

Рис.12. Радиоактивный ряд урана-238 (урана – радия) (4n+2).

кинетическую кривую исходного вещества (сложного эфира) при условии, что известны начальные концентрации этих веществ.

2. Скорость расщепления сложного эфира в точности равна скорости образования карбоновой кислоты:

$$w = - \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = - \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt}. \quad (6)$$

Скорость реакции гидролиза w можно определять по любому из этих двух веществ.

3. На начальном этапе в реакционной системе имеется значительный избыток (по сравнению с равновесным составом) сложного эфира. В этом случае скорости обратных реакций пренебрежимо малы, можно считать, что происходит только гидролиз. Лимитирующей стадией реакции гидролиза сложных эфиров, протекающей по механизму $A_{Ac}2$, является прямая реакция стадии (2), поэтому скорость всей реакции равна

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}][\text{H}_2\text{O}]. \quad (7)$$

На стадии (1) равновесие устанавливается быстро, и концентрацию протонированного эфира, которая входит в выражение (7), можно выразить с использованием квазиравновесного приближения (разд. 7.2):

$$[\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}] = K_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}^+], \quad (8)$$

где K_1 – константа равновесия стадии (1).

Подставляя (8) в (7) и учитывая (6), получаем выражение для скорости реакции гидролиза сложного эфира в начальный момент её протекания:

$$- \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k_2K_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]. \quad (9)$$

3. В условиях наших экспериментов концентрация воды намного превышает концентрации остальных участников реакции, и её изменением с течением времени можно пренебречь. Сильная кислота – источник ионов H^+ – также берется в значительном количестве. Из-за высокой концентрации сильной кислоты, диссоциация слабой карбоновой кислоты (продукт реакции) подавляется. Поэтому концентрация ионов H^+ в ходе реакции также остается постоянной. Тогда кинетическое уравнение (9) можно записать в виде

$$- \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k_{\text{эф}}[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5],$$

где

$$k_{\text{эф}} = k_2K_1[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]$$

– эффективная константа скорости реакции гидролиза. Именно эта эффективная константа и определяется из экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Денисов Е.Т., 1988. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа.
- Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И., 2000. Химическая кинетика. М.: Химия.
- Еремин Е.Н., 1976. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа.
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., 1981. Химические процессы в газах. М.: Наука.
- Курс физической химии. Т.2, 1964. Под ред. Я.И. Герасимова. М.-Л.: Химия.
- Панченков Г.М., Лебедев В.П., 1961. Химическая кинетика и катализ. М.: Изд-во Моск. Ун-та.
- Физическая химия. Кн.2., 2001. Под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г., 1974. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа.
- Гаммет Л., 1972. Основы физической органической химии. Пер. с англ. М.: Химия.
- Исидоров В.А., 2001. Экологическая химия. СПб: Химиздат. С. 227.
- Либрович Н.Б., 1998. Функции кислотности. Химическая энциклопедия, т.5, С. 215-216. М: Большая российская энциклопедия.
- Справочник химика. Т.3, 1965. Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия.
- Becker G., Grooß J.-U., Mckenna D. S., Müller R., 2000; Stratospheric Photolysis Frequencies: Impact of an Improved Numerical Solution of the Radiative Transfer Equation; J.Atm.Chem. 37, 217–229.
- Chapman S., 1930; A theory of upper-atmosphere ozone; Mem.Roy.Meteorol.Soc. 3, 103.
- DeRight R.E., 1933; The Decomposition of Formic Acid by Sulfuric Acid; J.Am.Chem.Soc. 55(12), 4761-4764.
- Hammet L., 1935; Reaction Rates and Indicator Acidities; Chem.Rev. 16(1), 67-79.
- Wayne R.P., 2000. Chemistry of Atmospheres. Oxford – New York: Oxford University Press. P. 11, 159.