

Практическое занятие по физической химии 14 февраля 2022 года

Кинетические закономерности сложных реакций

14.02.2020 в 12-00 online

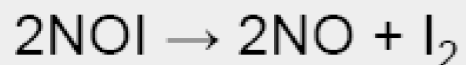
<http://disrm4.zabgu.ru/b/pwt-nc4-gaz>

Прямая кинетическая задача - нахождение временной и пространственной зависимости концентраций $C_i(t, \vec{r})$ составляющих веществ с учетом начальных и граничных условий.

Обратная кинетическая задача - определение константы скорости реакции из экспериментальных данных (кинетической кривой) в рамках принятой модели процесса.

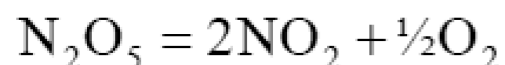
Простые и сложные реакции

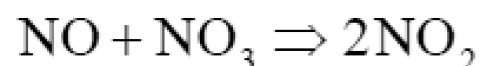
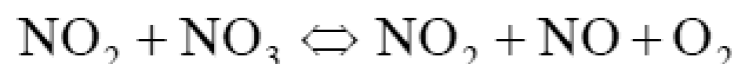
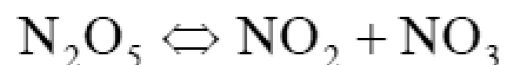
Простые реакции отличаются от элементарных тем, что все участвующие в них частицы являются молекулами. Подавляющее большинство простых реакций являются элементарными.



Пример простой реакции

Реакции, включающие две и более элементарных реакций, являются сложными.





Сложная

Разложение
оксида азота (V)

Обратимые
(не элементарные)

Необратимая
(элементарная)

Три стадии
сложной
реакции

Совокупность всех реакций, реализующих данное химическое превращение, составляет механизм реакции. Обратимые элементарные реакции рассматриваются как одна стадия. Реакции, протекающие очень медленно могут не включаться в механизм.

Постулаты химической кинетики

1. Скорость простой реакции пропорциональна произведению концентраций каждого из веществ, вступающих в реакцию (исходных реагентов), возведенных в степень, равную молекулярности реакции по данному веществу.
2. Константа скорости элементарной реакции не зависит от того, протекают ли в системе какие-либо другие реакции (принцип независимости).

$$r = k C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}$$

Кинетический закон действующих масс

k - константа скорости

Размерности константы скорости

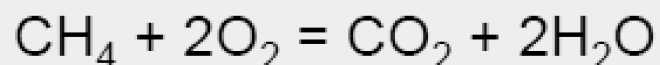
s^{-1}	мономолекулярная
$M^{-1} \cdot s^{-1}$	бимолекулярная
$M^{-2} \cdot s^{-1}$	тримолекулярная

Истинная константа скорости, т.е. относящаяся к элементарной реакции, зависит только от температуры

Скорость сложной реакции (w)

Понятия:

- Квazистационарный режим
- Кинетическое уравнение
- Порядок реакции (n)



$$w_{\text{CH}_4} = 2w_{\text{O}_2} = w_{\text{CO}_2} = 2w_{\text{H}_2\text{O}}$$

Скорости w_i изменяются во времени, но в каждый момент времени подчиняются данному соотношению

$$w_{\text{оп.}} = k_{\text{оп.}} C_{\text{A}}^{n_{\text{A}}} C_{\text{B}}^{n_{\text{B}}}$$

Кинетическое уравнение

n_{A} , n_{B} - порядок реакции по отношению в веществам **A** и **B**

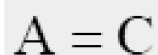
Существование квазистационарного состояния позволяет формально говорить о скорости сложной реакции в том же смысле, что и для простой.

Квazистационарный режим реализуется благодаря наличию промежуточных продуктов с высокой реакционной способностью.

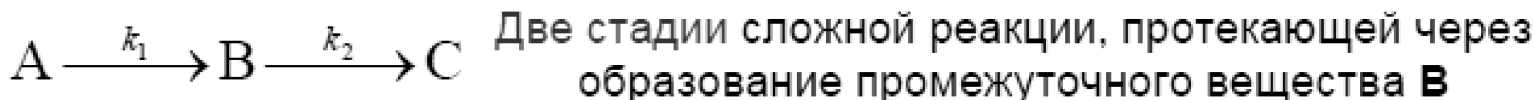
В квазистационарном режиме скорость образования каждого интермедиата равна скорости его расходования.

В квазистационарном режиме скорости образования и расходования веществ, входящих в уравнение сложной реакции, меняются синхронно.

Простейшая иллюстрация квазистационарного режима



Результирующая сложная реакция, заключающаяся в превращении вещества **A** в вещество **C**



Кинетические уравнения

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$
$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \approx 0 \Rightarrow k_1 C_A = k_2 C_B$$
$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

Условие квазистационарности

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_C}{dt}$$
$$w_A = -w_C$$

Для некоторых сложных реакций квазистационарное состояние недостижимо!

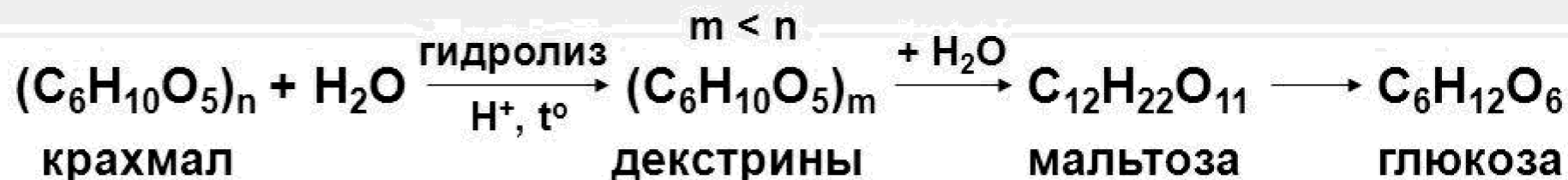
В квазистационарном режиме сложная реакция ведет себя в кинетическом смысле подобно простой.

Сравнение формальной кинетики простых и сложных реакций

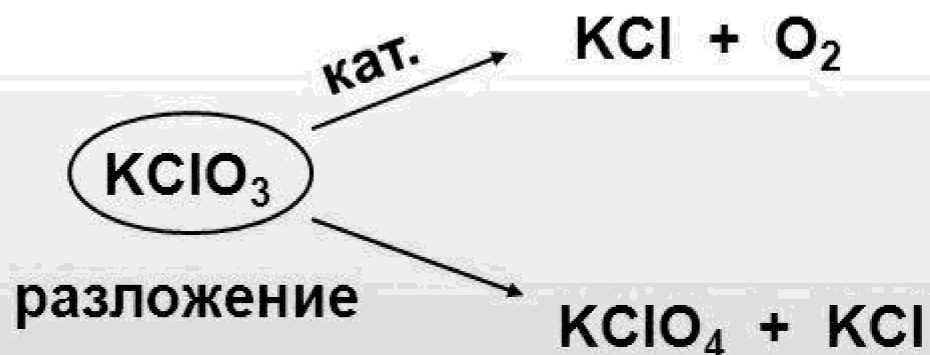
Сложные	Простые
$w_{\text{оп.}} = k_{\text{оп.}} C_A^{n_A} C_B^{n_B}$	$r = k C_A^{v_A} C_B^{v_B}$
Кинетический закон действующих масс выполняется для многих реакций, но не является обязательным	Кинетический закон действующих масс выполняется безусловно
Порядок реакции по определенному веществу может быть нулевым, отрицательным, дробным числом а также зависеть от условия проведения реакции	Порядки реакции могут быть только натуральными числами, дающими в сумме не больше трех, и однозначно связаны со стехиометрическими коэффициентами
Константа скорости является эмпирическим параметром и может зависеть от концентрации	Константа скорости характеризует реакцию как таковую и зависит только от температуры

Понятие о кинетике сложных реакций

1) Последовательная: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ (гидролиз липидов),
состоят из нескольких стадий, следующих друг за другом:



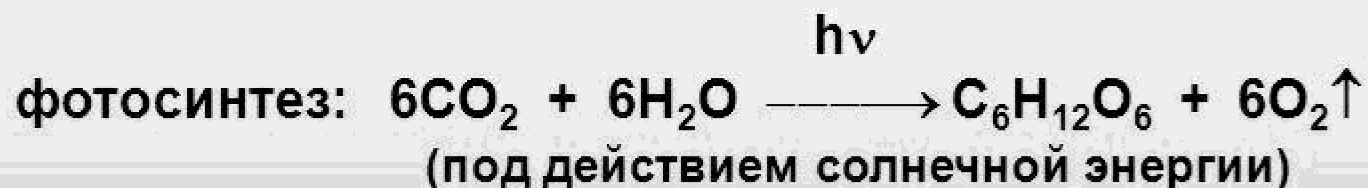
2) Параллельная: исходные вещества одновременно реагируют по разным уровням с образованием разных продуктов:



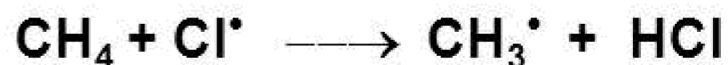
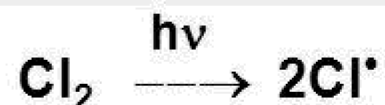
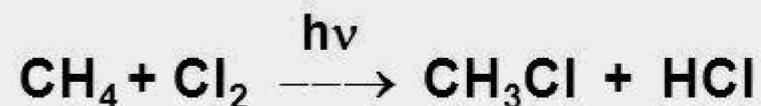
3) Сопряженная: две или больше реакций протекают одновременно, но одна реакция протекает совместно с другой:



4) Фотохимические: протекают под действием кванта света видимого и УФ диапазона:



5) Цепные: протекают через ряд регулярно повторяющихся эл. реакций с участием радикалов (горение, распад ядер, полимеризация...):



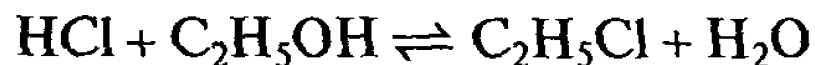
6) Обратимые: протекают одновременно в двух противоположных направлениях:



Примеры задач с решением.

Обратимые реакции

1. Изучаемая реакция



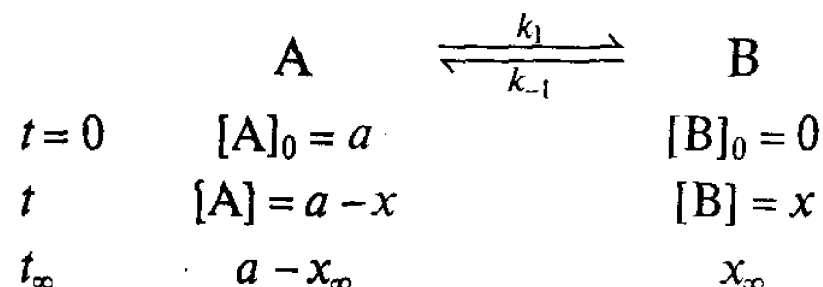
протекает в органическом растворителе, содержащем 80 % этанола, и отвечает обратимой реакции типа $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$. Экспериментально полученные порядки реакции по веществам А и В равны единице.

Задание: а) найдите математическое соотношение между текущей и равновесной концентрацией В, начальной концентрацией А и константой скорости k_1 , полагая, что первоначально присутствует только реагент А;

б) на основании зависимости текущей концентрации вещества А от времени при температуре 118 °С определите численные значения констант скорости k_1 и k_{-1} .

$t, \text{ с}$	0	19	36	45	85	∞
$[\text{A}] \cdot 10^2, \text{ М}$	3,0300	3,0287	3,0277	3,0272	3,0248	1,5900

Решение: а) составим схему изменения концентраций участвующих в реакции веществ со временем:



Запишем дифференциальное кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x. \quad (1)$$

При равновесии $v = 0$, поэтому

$$k_1(a - x_{\infty}) - k_{-1}x_{\infty} = 0 \quad (2)$$

или

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - x_{\infty})}{x_{\infty}}. \quad (3)$$

Подставляя уравнение (3) в (1), после преобразований получим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_{\infty}} (x_{\infty} - x). \quad (4)$$

Разделение переменных в формуле (4), затем интегрирование с учетом начальных условий ($x = 0$ при $t = 0$) приводит к искомому результату:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = \frac{k_1 a}{x_{\infty}} t. \quad (5)$$

Легко показать из соотношения (2), что

$$k_1 + k_{-1} = \frac{k_1 a}{x_{\infty}};$$

уравнение (5) примет вид

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1}) t. \quad (6)$$

Последнее соотношение (6) аналогично выражению для кинетики необратимой реакции первого порядка при условии замены константы скорости на сумму констант ($k_1 + k_{-1}$) и начальной концентрации реагента на его равновесную концентрацию;

б) для вычисления значения константы скорости k_1 достаточно построить в соответствии с уравнением (5) графическую зависимость (табл. 2.1):

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = f(t).$$

Находим необходимые для расчета величины:

$$a = 3,03 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$x_{\infty} = a - a_{\infty} = (3,03 - 1,59) \cdot 10^{-2} = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$x_{\infty} - x = (a - x) - (a - x_{\infty}), \text{ М}.$$

Таблица 2.1

$t, \text{ с}$	$(x_{\infty} - x) \cdot 10^2$	$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}$
19	1,4387	$9,0319 \cdot 10^{-2}$
36	1,4377	$1,5985 \cdot 10^{-3}$
45	1,4372	$1,9800 \cdot 10^{-3}$
85	1,4348	$3,0176 \cdot 10^{-3}$

Угловой коэффициент прямой в указанных координатах равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_1 a}{x_{\infty}} = 4,2 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{откуда } k_1 = \frac{1,44 \cdot 10^{-2}}{3,03 \cdot 10^{-2}} 4,2 \cdot 10^{-5} = 1,996 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} \text{Для нахождения } k_{-1} \text{ из соотношения (2) получаем } K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \\ = \frac{x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = \frac{1,44}{1,59} = 0,9057. \end{aligned}$$

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{1,996 \cdot 10^{-5}}{0,9057} = 2,204 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

Параллельные реакции

2. Вещество А разлагается одновременно согласно двум уравнениям реакций первого порядка



Пусть начальная концентрация вещества А равна a ; x — уменьшение концентрации А ко времени t по реакции (1); y — уменьшение концентрации А ко времени t по реакции (2).

Задание: а) выразите константы скорости k_1 и k_2 через x и y ;
б) получите численные значения k_1 и k_2 , если известно, что $a = 1 \text{ М}$, через 20 мин $x = 0,092$ и $y = 0,074$.

Решение: а) положим, $x + y = z$. Общая скорость процесса запишется так

$$v = \frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)(a - z). \quad (1)$$

После разделения переменных, интегрирования с учетом начальных условий (при $t = 0$, $z = 0$) уравнение (1) переходит в

$$\ln \frac{a}{a - z} = \ln \frac{a}{a - x - y} = (k_1 + k_2)t. \quad (2)$$

Запишем кинетические уравнения для каждой реакции:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x - y) \quad \text{и} \quad \frac{dy}{dt} = k_2(a - x - y) \Rightarrow \quad (3)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{или} \quad \frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4)$$

б) из соотношения (2) находим сумму констант скорости:

$$\begin{aligned} k_1 + k_2 &= \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x - y} = \frac{1}{20} \ln \frac{1}{1 - 0,092 - 0,074} = \\ &= 9,076 \cdot 10^{-3} \text{ (мин}^{-1}\text{)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Используя соотношение (4), вычисляем отношение констант:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0,092}{0,074} = 1,243. \quad (6)$$

Совместное решение выражений (5) и (6) позволяет найти

$$k_1 = 5,030 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 8,38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1};$$

$$k_2 = 4,046 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 6,74 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

Последовательные реакции

3. Исследуют последовательные необратимые реакции согласно схеме



Задание: а) выразите концентрации веществ А, В и С в зависимости от времени;

б) покажите, что концентрация вещества В проходит через максимум. Получите соотношения для $t_{\max}$ и $[B]_{\max}$. Сформулируйте условия применения принципа квазистационарных концентраций. Покажите графически вид кривых зависимости $[A]$, $[B]$ и $[C]$ от времени;

в) вычислите $t_{\max}$ и $[B]_{\max}$ в случаях: $k_1 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 1 \text{ мин}^{-1}$; $k_1 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 10 \text{ мин}^{-1}$. Принять, что $[A]_0 = 1 \text{ М}$. Какой вывод можно сделать?

Решение: а) $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]; \quad \frac{d[C]}{dt} =$ (1)

$$= k_2[B] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow$$
 (2)

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B].$$
 (3)

Способ интегрирования уравнения (3): вначале решают уравнение без первого члена

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0 \Rightarrow [B] = K e^{-k_2 t}. \quad (4)$$

Для определения K можно использовать следующий прием:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dK}{dt} e^{-k_2 t} - K k_2 e^{-k_2 t} = e^{-k_2 t} \left[\frac{dK}{dt} - K k_2 \right].$$

Полученный результат подставляют в (3):

$$e^{-k_2 t} \left[\frac{dK}{dt} - K k_2 \right] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 K e^{-k_2 t} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dK}{dt} = k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t} \Rightarrow K = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const} = \text{const}' \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [B] = \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const} \right] e^{-k_2 t}.$$

Для $t = 0$

$$[B] = 0 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 + \text{const},$$

$$\text{const} = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad (5)$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] = [A]_0 \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right]; \quad (6)$$

б) концентрация В проходит через экстремум при условии:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 [-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}]$$

или

$$k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}} \Rightarrow t_{\max} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}. \quad (7)$$

Подставляя выражение для $t_{\max}$ (7) в (5), находят $[B]_{\max}$:

$$[B]_{\max} = [A]_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \quad (8)$$

Другой способ выражения $[B]_{\max}$ связан с использованием соотношения (7), которое позволяет заменить $e^{-k_2 t}$:

$$\begin{aligned} [B]_{\max} &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \left[e^{-k_1 t_{\max}} - \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t_{\max}} \right] = \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 t_{\max}} \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right). \end{aligned}$$

При выполнении условия $k_2 \gg k_1$ получают искомое выражение:

$$[B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t_{\max}}. \quad (9)$$

Стационарное состояние достигается только при $t = t_{\max} \frac{d[B]}{dt} = 0$ и $[B] = [B]_{\max}$. Если $[B]$ остается малой и постоянной со временем, можно записать: $[B] \approx [B]_{\max}$ и $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$, т.е. должен выполняться принцип квазистационарных концентраций. Условия его выполнения: $t > t_{\max}$, $t_{\max} \rightarrow 0$ и $[B]_{\max} \rightarrow 0$ при $k_2 \gg k_1$;

в) $t_{\max} = 2$ мин 33,5 с; $[B]_{\max} = 7,75 \cdot 10^{-2}$ М; $t_{\max} = 27,9$ с; $[B]_{\max} = 9,5 \cdot 10^{-3}$ М.

С увеличением отношения k_2/k_1 применение принципа квазистационарных концентраций становится более обоснованным: $t_{\max}$ уменьшается и $[B]_{\max} \rightarrow 0$.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Выписать в тетрадь для лабораторных и практических работ основные формулы из главы XXII «Сложные реакции».
2. Разобрать примеры задач с решениями на страницах 371-381 Сборника примеров и задач по физической химии И.В. Кудряшова, Г.С. Каретникова. Выписать в тетрадь формулы из этой главы.
3. Решить многовариантную задачу со стр. 387 (свой вариант).