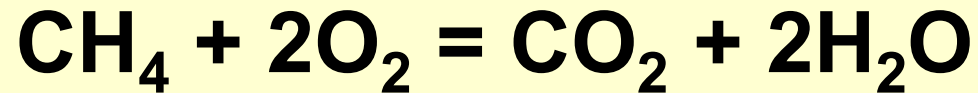


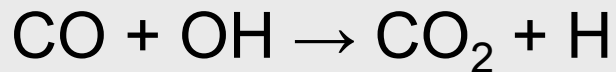
# Лекция 11

## Кинетика сложных химических реакций

# Механизм реакции – 1. Пример

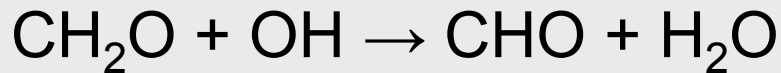


Реакция образования углекислого газа:

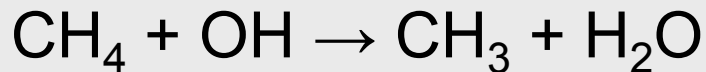


Реакции образования воды:

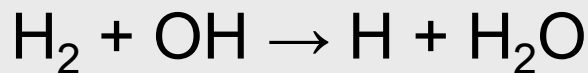
относительные скорости



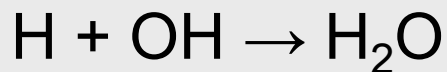
1.00



0.24



0.17



$0.31 \cdot 10^{-23}$

# Механизм реакции - 2

- **Механизм химической реакции** - совокупность реакций, которые протекают в реакционной системе и реализуют стехиометрическое превращение исходных веществ в продукты

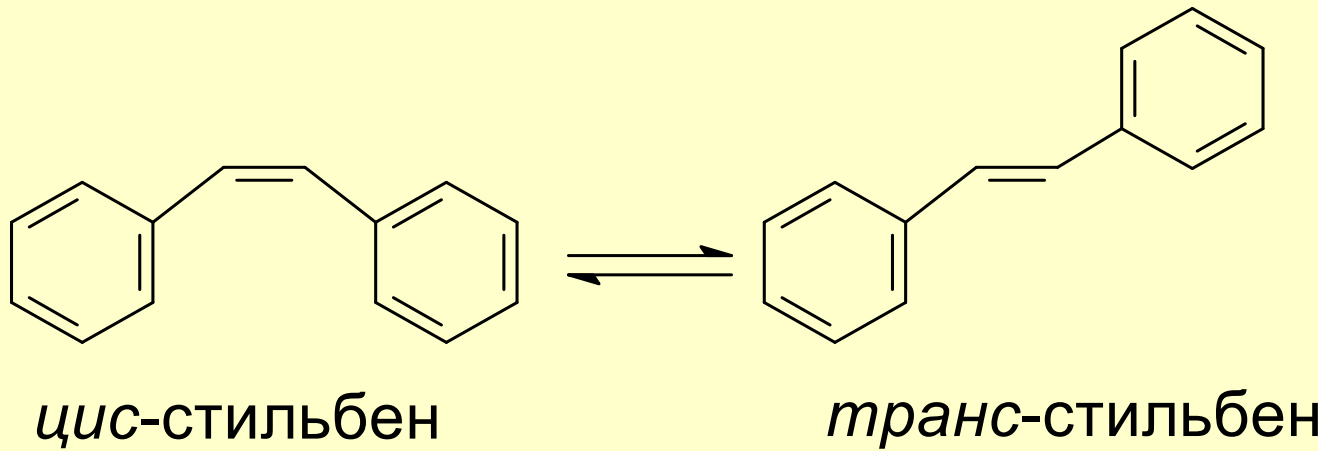
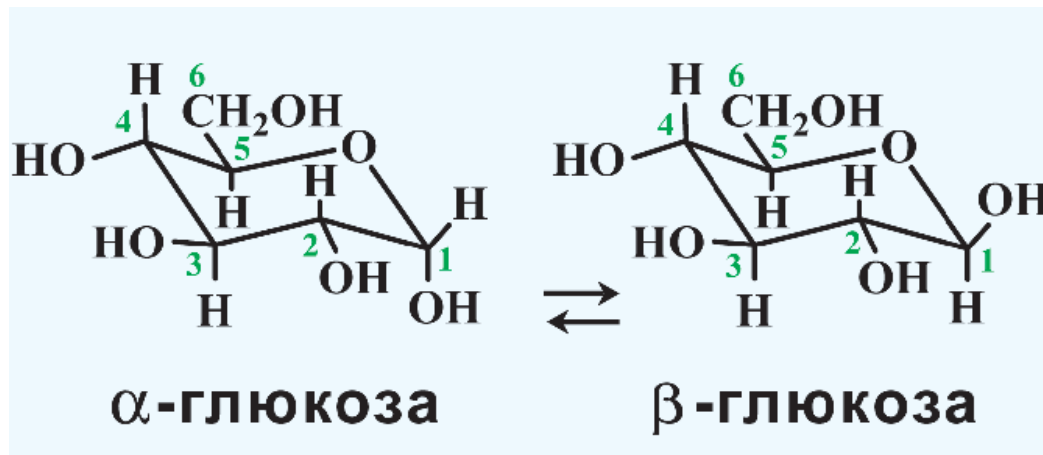
Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций

Все механизмы можно представить комбинацией трех базовых типов реакций:

- 1) обратимые
- 2) параллельные
- 3) последовательные

# Обратимые реакции – 1 ( $A \rightleftharpoons B$ )

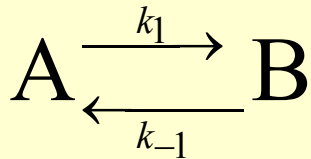
Примеры:



# Обратимые реакции – 2. Кинетика

$$C_A(0) = C_{A0}$$

$$C_B(0) = 0$$



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Кинетическое уравнение:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B = (k_1 + k_{-1}) C_A - k_{-1} C_{A0}$$

Решения:

$$C_A(t) = C_{A\infty} [1 + K e^{-(k_1 + k_{-1})t}]$$

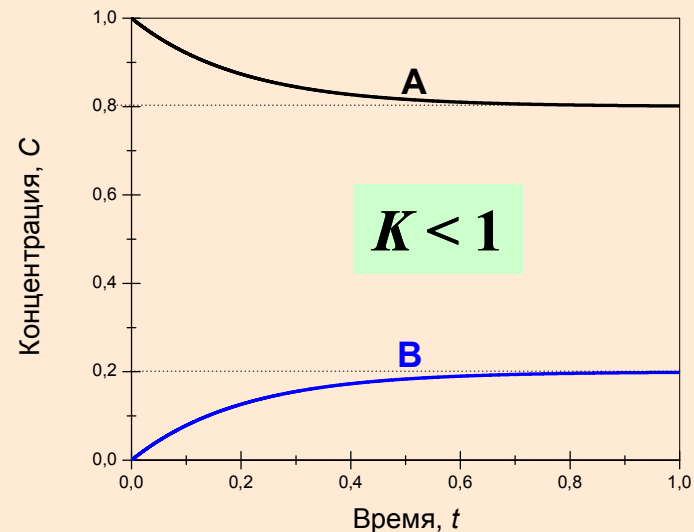
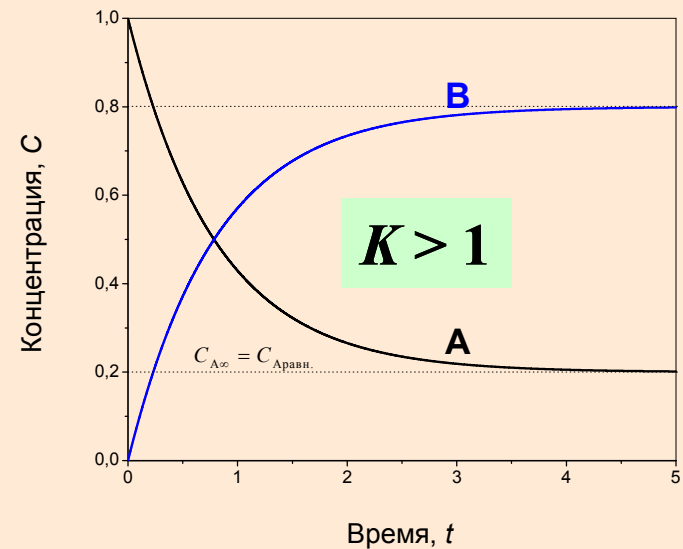
$$C_B(t) = C_{A0} - C_A(t) = C_{B\infty} [1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}]$$

$$C_A(\infty) = \frac{C_{A0}}{1 + K}$$

$$C_B(\infty) = \frac{C_{A0} K}{1 + K}$$

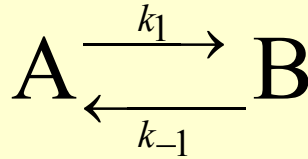
Константа равновесия:

$$\frac{C_{B\infty}}{C_{A\infty}} = K$$



# Обратимые реакции – 3

## Связь кинетики и термодинамики



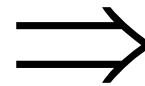
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B^{\text{eq}}}{C_A^{\text{eq}}}$$

Скорость реакции:

$$r = k_1 C_A - k_{-1} C_B = k_1 C_A \left( 1 - \frac{C_B / C_A}{C_B^{\text{eq}} / C_A^{\text{eq}}} \right)$$

Изотерма реакции

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_B / C_A}{C_B^{\text{eq}} / C_A^{\text{eq}}}$$



$$r = k_1 c_A \left( 1 - \exp \left[ \frac{\Delta G}{RT} \right] \right)$$

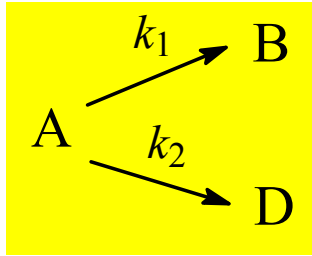


$$\Delta G \ll RT$$

При малых отклонениях от положения равновесия скорость реакции прямо пропорциональна химическому средству

$$r = \frac{k_1 c_A}{RT} (-\Delta G)$$

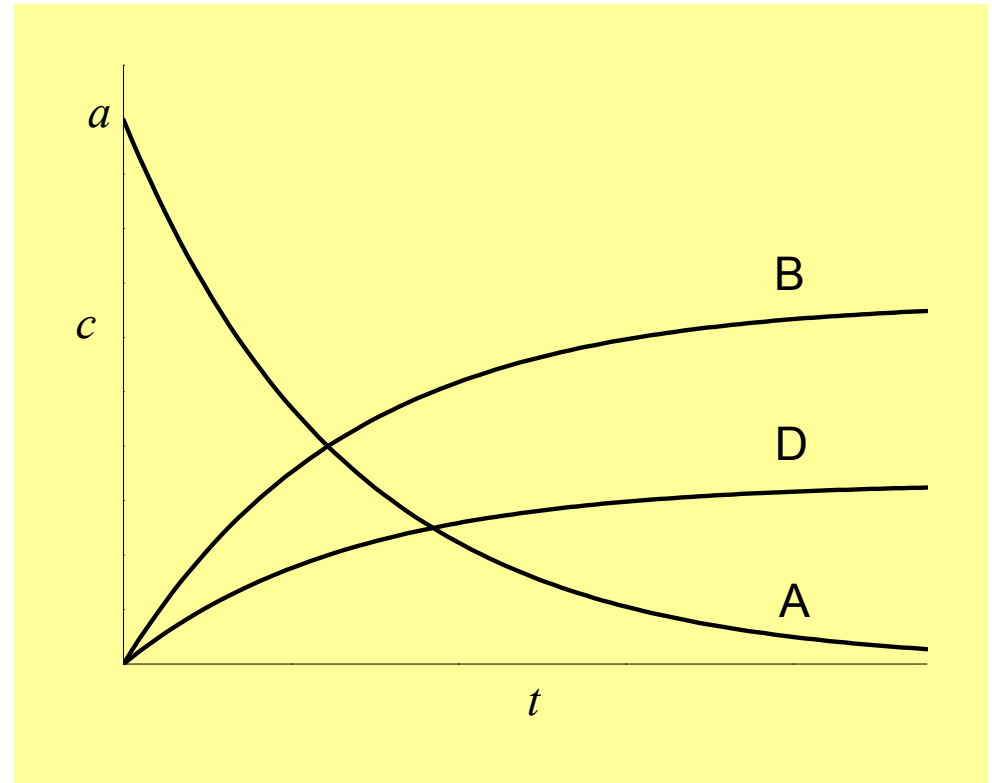
# Параллельные реакции - 1



$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dt} = -(k_1 + k_2)c_A \\ \frac{dc_B}{dt} = k_1c_A \\ \frac{dc_D}{dt} = k_2c_A \end{cases}$$

$$c_A = c_{0,A} \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

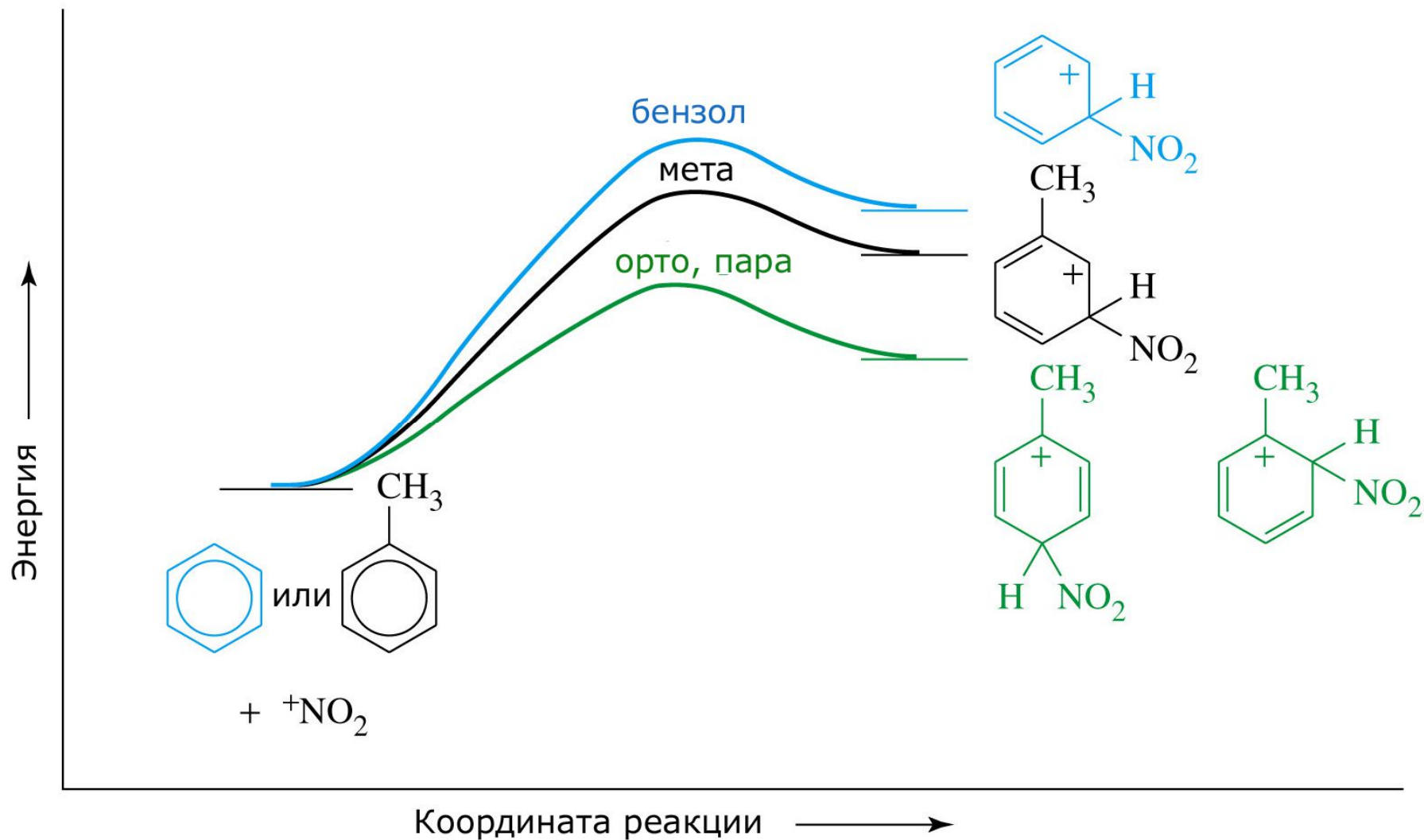
$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$$



Общая скорость параллельных реакций определяется скоростью самой **быстрой** из них

# Параллельные реакции - 2

## Нитрование толуола



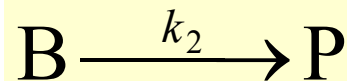
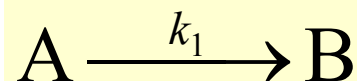


# Последовательные реакции - 1

Общая скорость последовательных реакций определяется скоростью самой **медленной** из них (**принцип лимитирующей стадии**)



или



## Система кинетических уравнений

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_1 = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_P}{dt} = r_2 = k_2 C_B$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = x, \quad \frac{C_B}{C_{A0}} = y, \quad \frac{C_P}{C_{A0}} = z$$

Обозначения

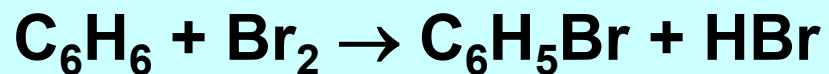
$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y$$

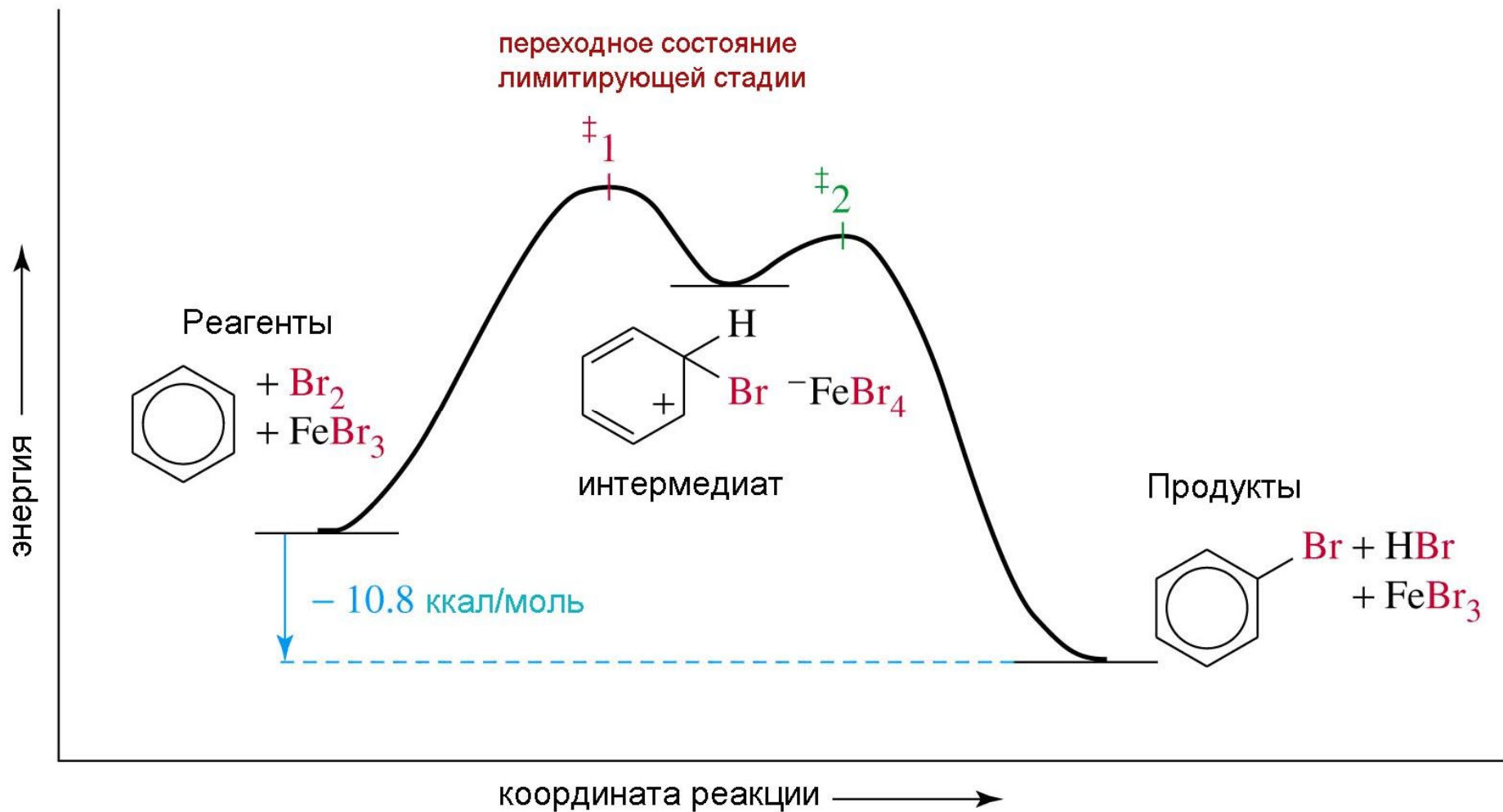
$$\frac{dz}{dt} = k_2 y$$

# Последовательные реакции - 2

## Бромирование бензола



Электрофильное замещение



# Последовательные реакции – 3

## Вековое равновесие

$$x(t) = e^{-k_1 t}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma$$

$$y(t) = \frac{1}{\gamma - 1} (e^{-k_1 t} - e^{-\gamma k_1 t})$$

$$z(t) = 1 - \frac{\gamma}{\gamma - 1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{\gamma - 1} e^{-\gamma k_1 t}$$

$$C_A(t) = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$C_B(t) = C_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$C_P(t) = C_{A0} \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

$$k_2 \gg k_1 \rightarrow \gamma \gg 1$$

$$x(t) = e^{-k_1 t}$$

$$y(t) = \frac{1}{\gamma} e^{-k_1 t}$$

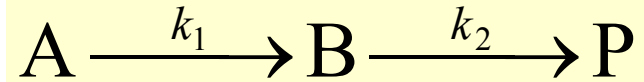
$$z(t) = 1 - e^{-k_1 t}$$

Если  $k_2 > k_1$ , то начиная с некоторого времени

$$\frac{C_B}{C_A} \approx \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_B}{\tau_A} = \text{const}$$

вековое  
равновесие

# Квазистационарные концентрации - 1



$$\frac{dc_B(t)}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \approx 0 \quad - \text{квазистационарность}$$

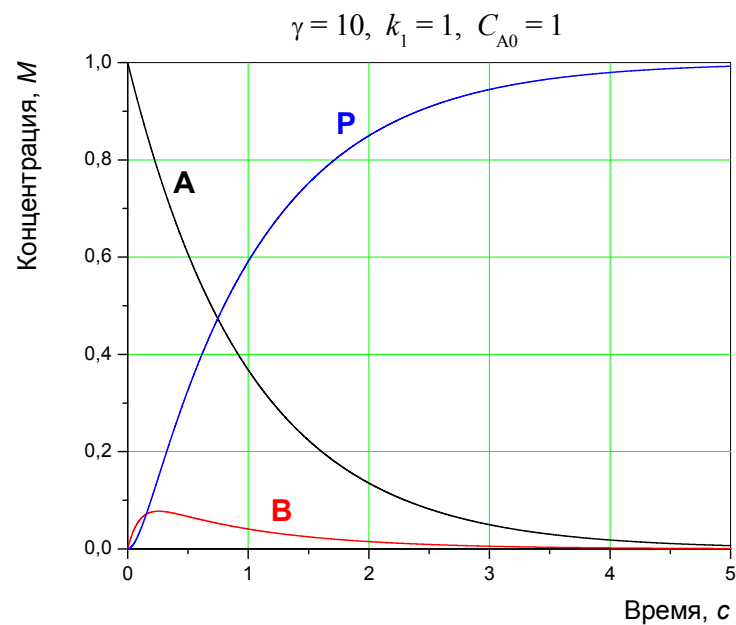
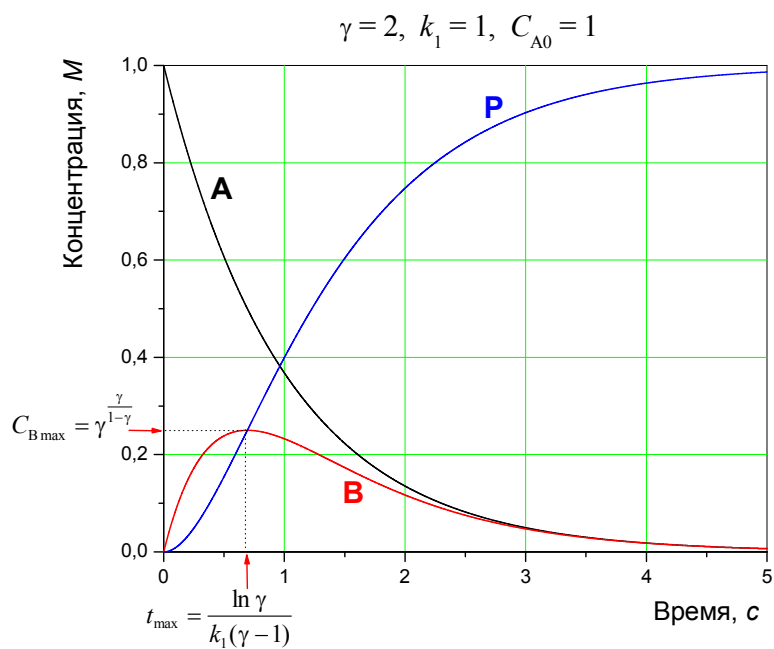
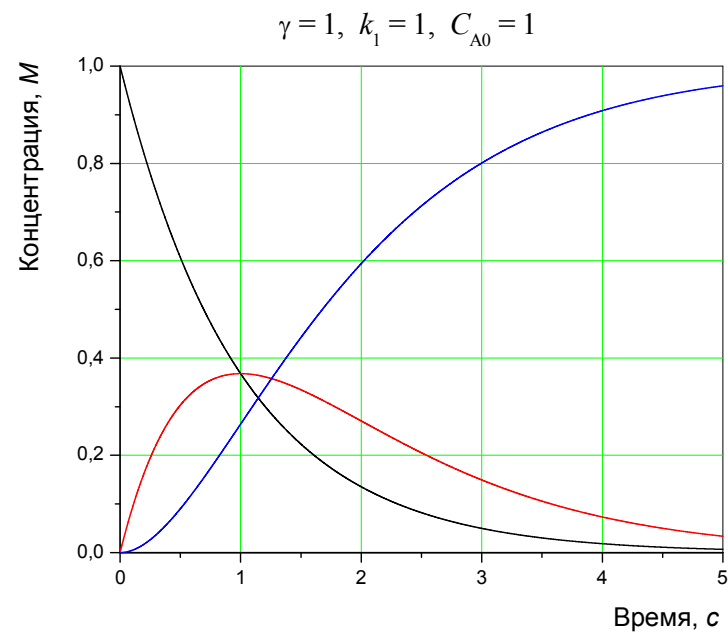
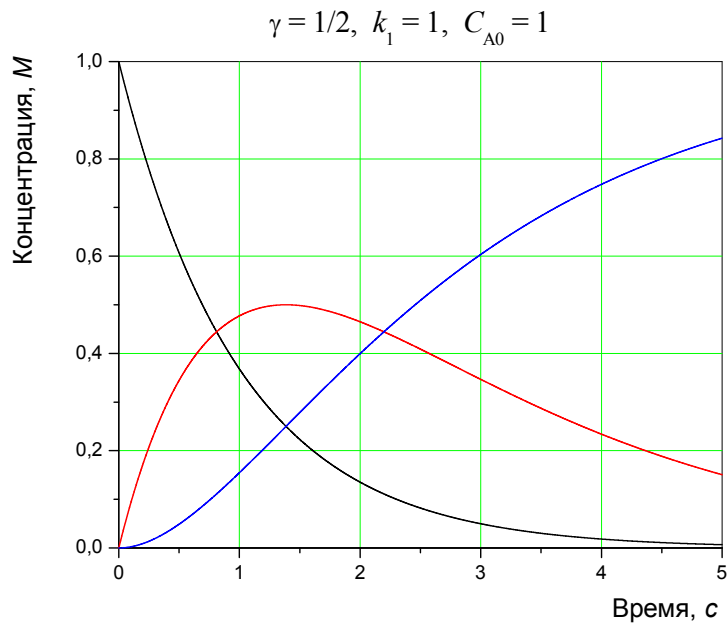
Условие применимости:

$$\frac{\exp(-k_2 t)}{\exp(-k_1 t)} < 0.01$$

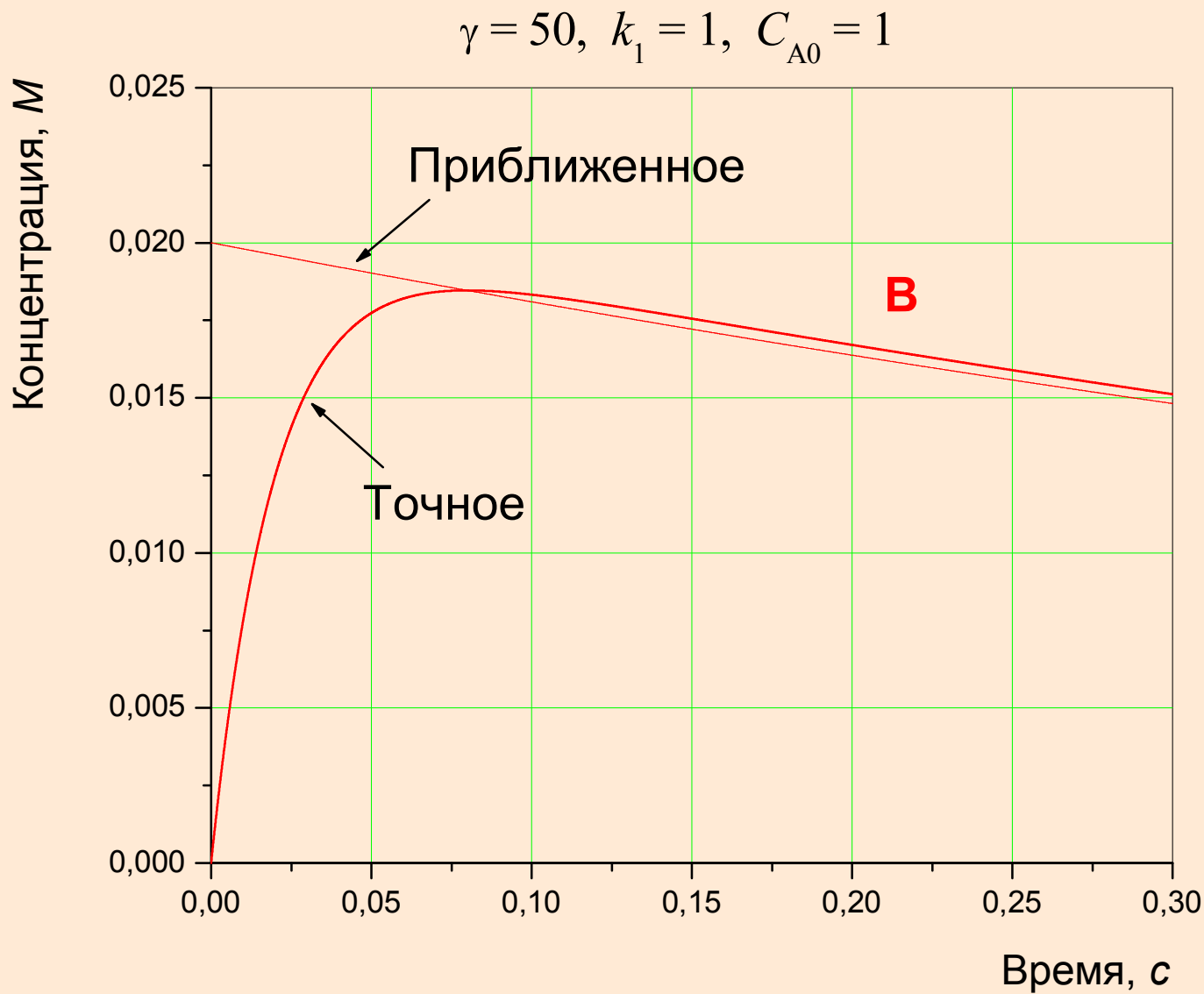
$$t > \frac{2 \ln(10)}{k_2 - k_1} \approx \frac{2 \ln(10)}{k_2} > 6\tau_2$$

Если промежуточное вещество (интермедиат) медленно образуется и быстро распадается, то его концентрация в течение длительного времени будет почти (квази) стационарной

Пользуясь условием квазистационарности, можно исключать концентрацию интермедиатов из кинетических уравнений и заменять дифференциальные уравнения алгебраическими

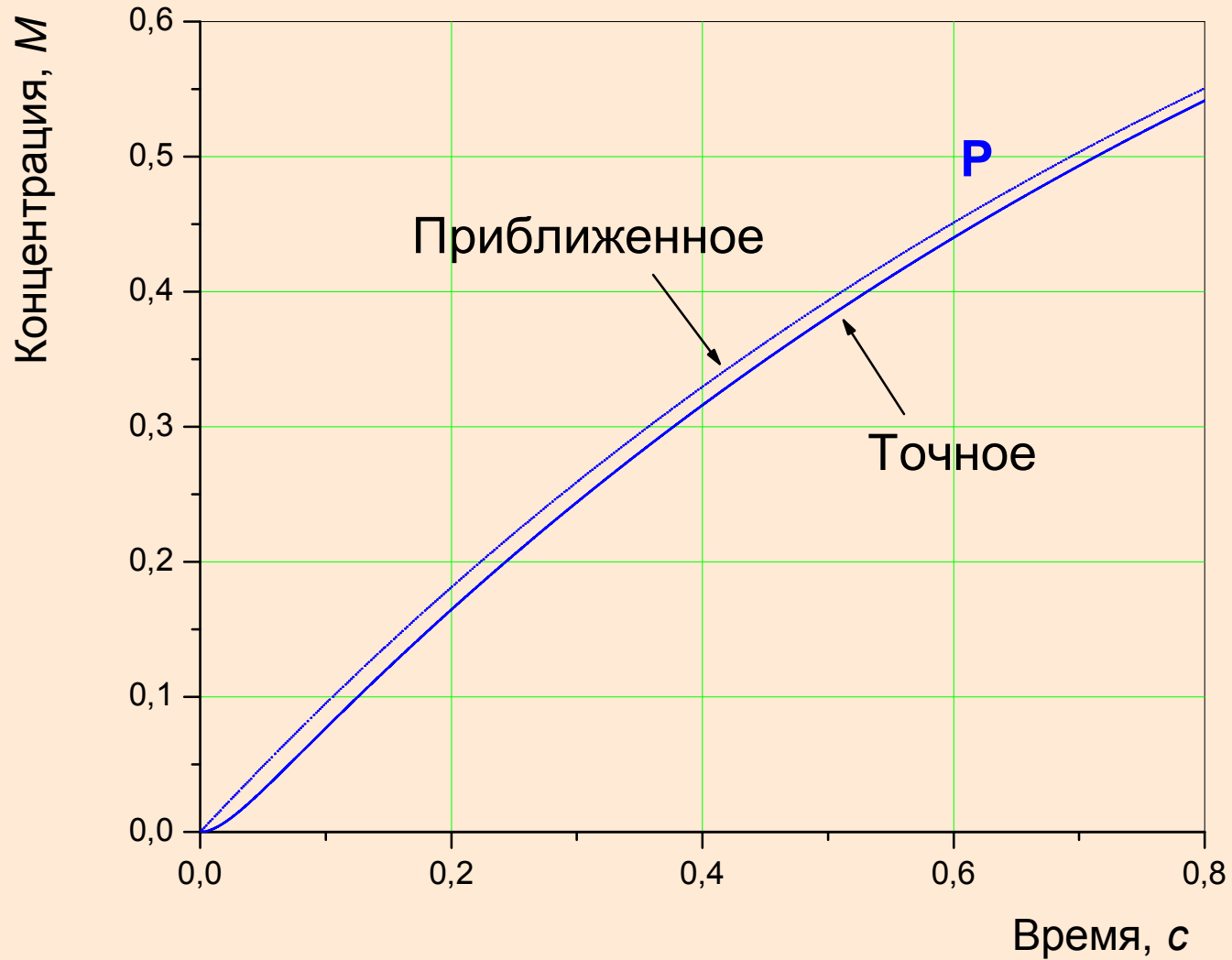


# Кинетическая кривая для промежуточного вещества



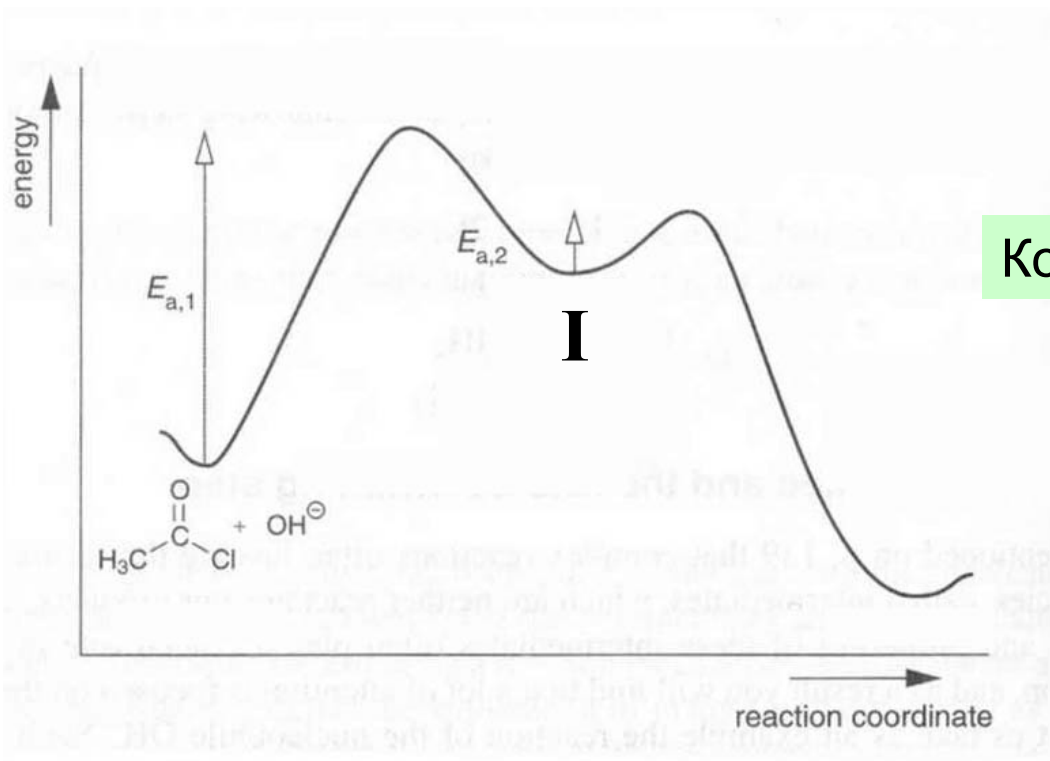
# Кинетическая кривая для продукта

$$\gamma = 50, k_1 = 1, C_{A0} = 1$$



# Квазистационарные концентрации - 2

## Пример: гидролиз ацетилхлорида



$$r = \frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = k_2[\text{I}]$$

Концентрация I квазистационарна

$$k_1[\text{CH}_3\text{COCl}][\text{OH}^-] = k_2[\text{I}]$$

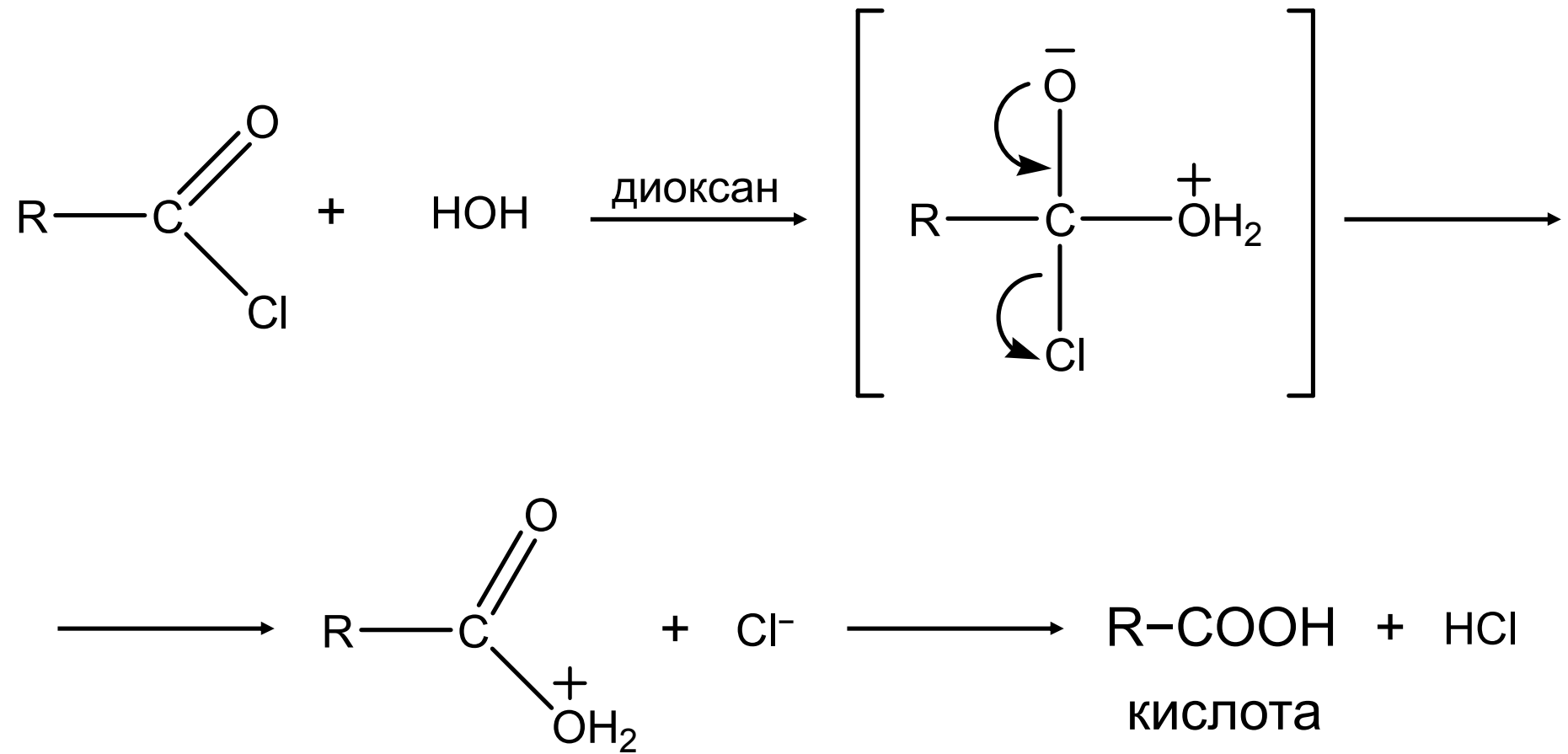


$$r = k_1[\text{CH}_3\text{COCl}][\text{OH}^-]$$

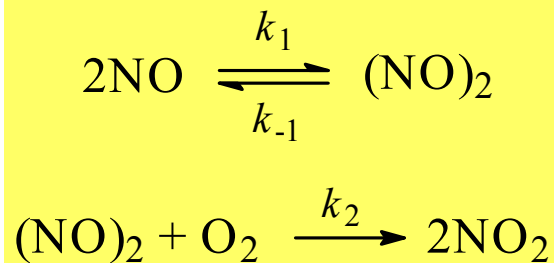
Реакция имеет второй порядок



# Механизм реакции



# Квазиравновесие - 1



Если  $k_{-1} \gg k_2$ , то равновесие быстро устанавливается и медленно разрушается. Концентрация интермедиата квазиравновесна, и ее можно определить из константы равновесия.

$$c(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1}{k_{-1}} c(\text{NO})^2$$

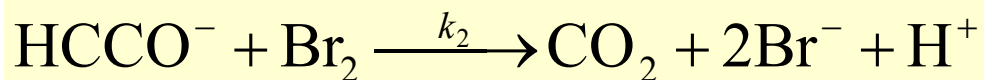
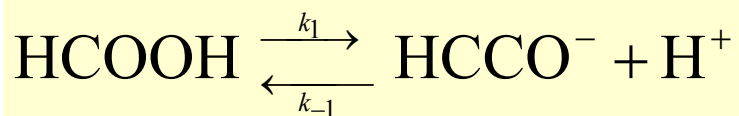
$$r = \frac{1}{2} \frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} = k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c(\text{NO})^2 \cdot c(\text{O}_2)$$

Реакция имеет третий порядок.

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

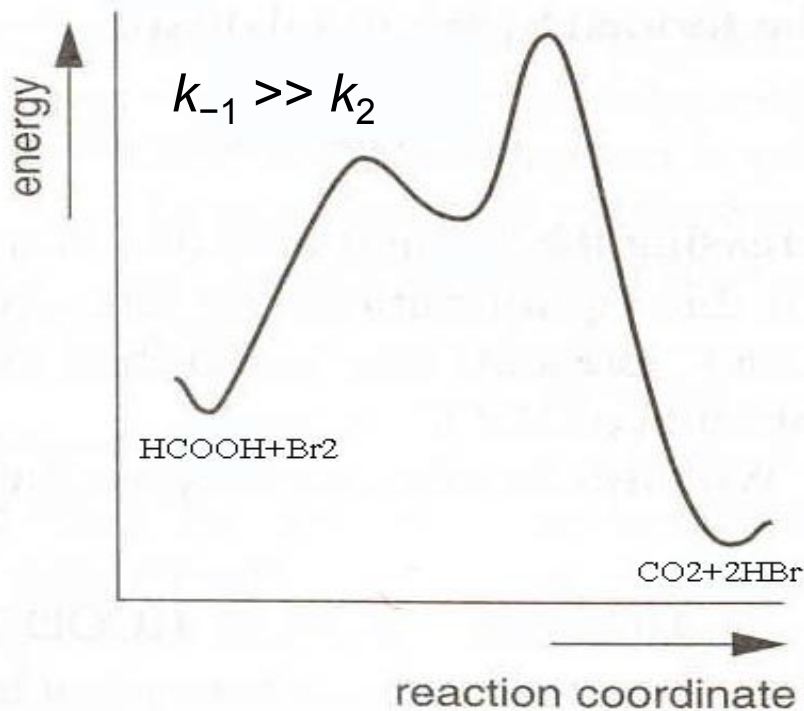
$$E = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

## Квазиравновесие - 2. Пример. $\text{HCOOH} + \text{Br}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{HBr}$



Концентрация  $\text{HCOO}^-$   
квазиравновесна

$$r = k_2 c(\text{HCOO}^-) c(\text{Br}_2) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{c(\text{HCOOH}) c(\text{Br}_2)}{c(\text{H}^+)}$$



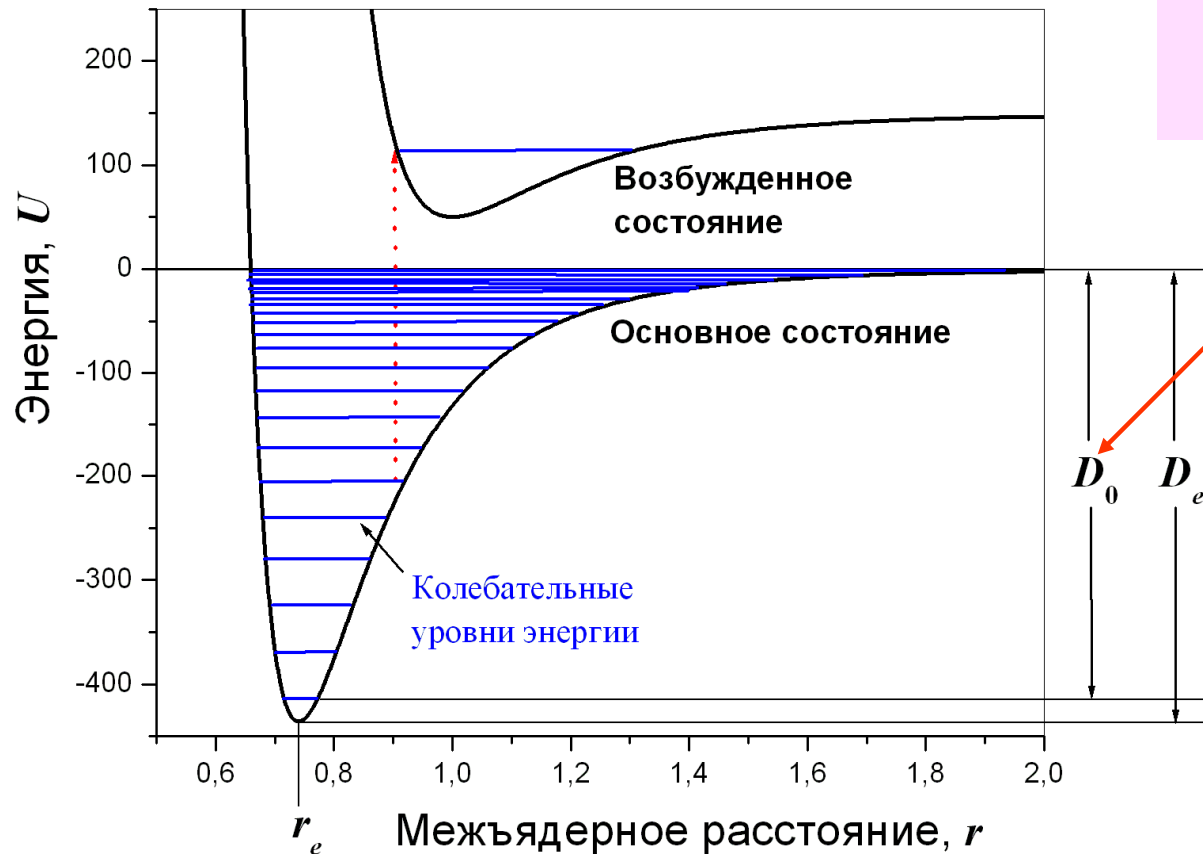
Реакция имеет  
общий первый порядок  
(минус первый по продукту  $\text{H}^+$ )

# Кривая потенциальной энергии молекулы АВ

$$U(r) = \underbrace{\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\substack{\text{Кулоновская} \\ \text{энергия} \\ \text{отталкивания} \\ \text{ядер}}} + \underbrace{E_{\text{эл.}}(r)}_{\substack{\text{Электронная} \\ \text{энергия}}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} K(K+1)}_{\substack{\text{Центробежная} \\ \text{энергия}}}$$

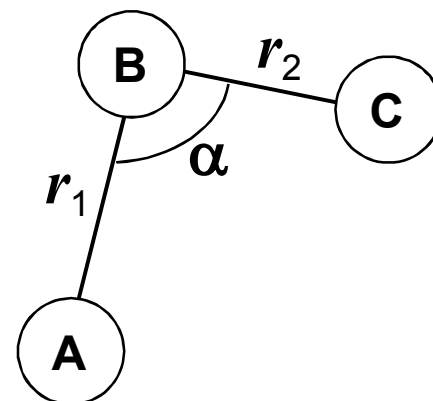
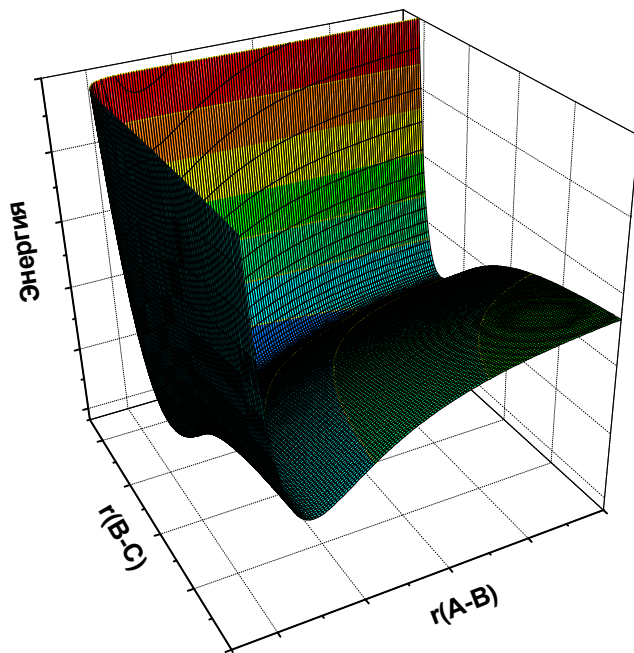
Вклады в **эффективную** потенциальную энергию силового поля, в котором происходит **относительное** движение ядер для случая синглетного терма ( $S = 0$ ).

$K$  - полный момент импульса молекулы.



Энергия диссоциации

# Поверхность потенциальной энергии (ППЭ)



Нелинейная молекула

$s = 3n - 6$  нелинейные молекулы

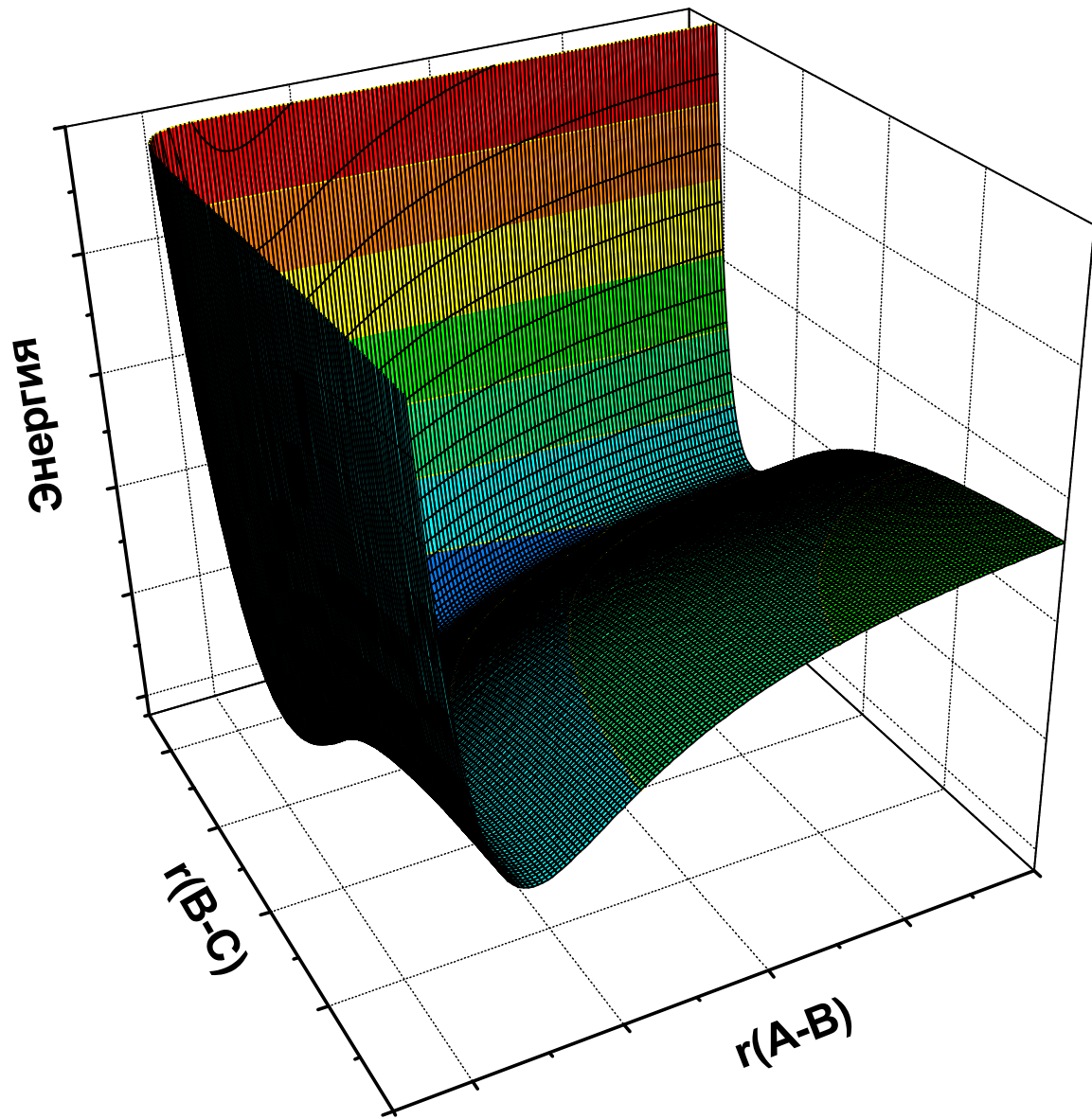
$s = 3n - 5$  линейные молекулы

Число степеней свободы, связанных с взаимным расположением ядер

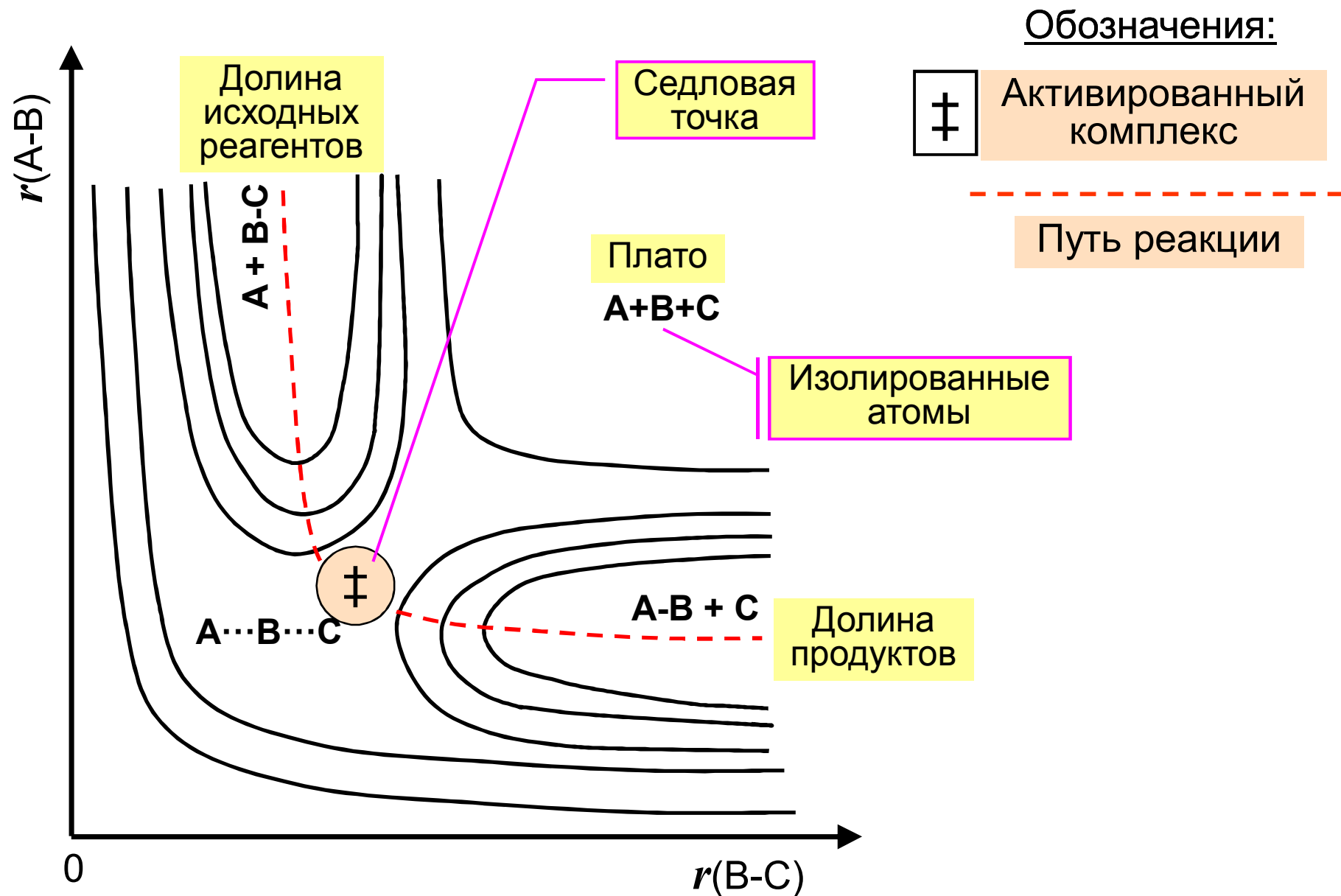
$$U = f(r_{ij})$$



Линейная молекула

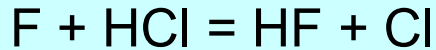
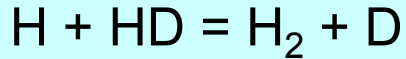


# Сечения поверхности потенциальной энергии

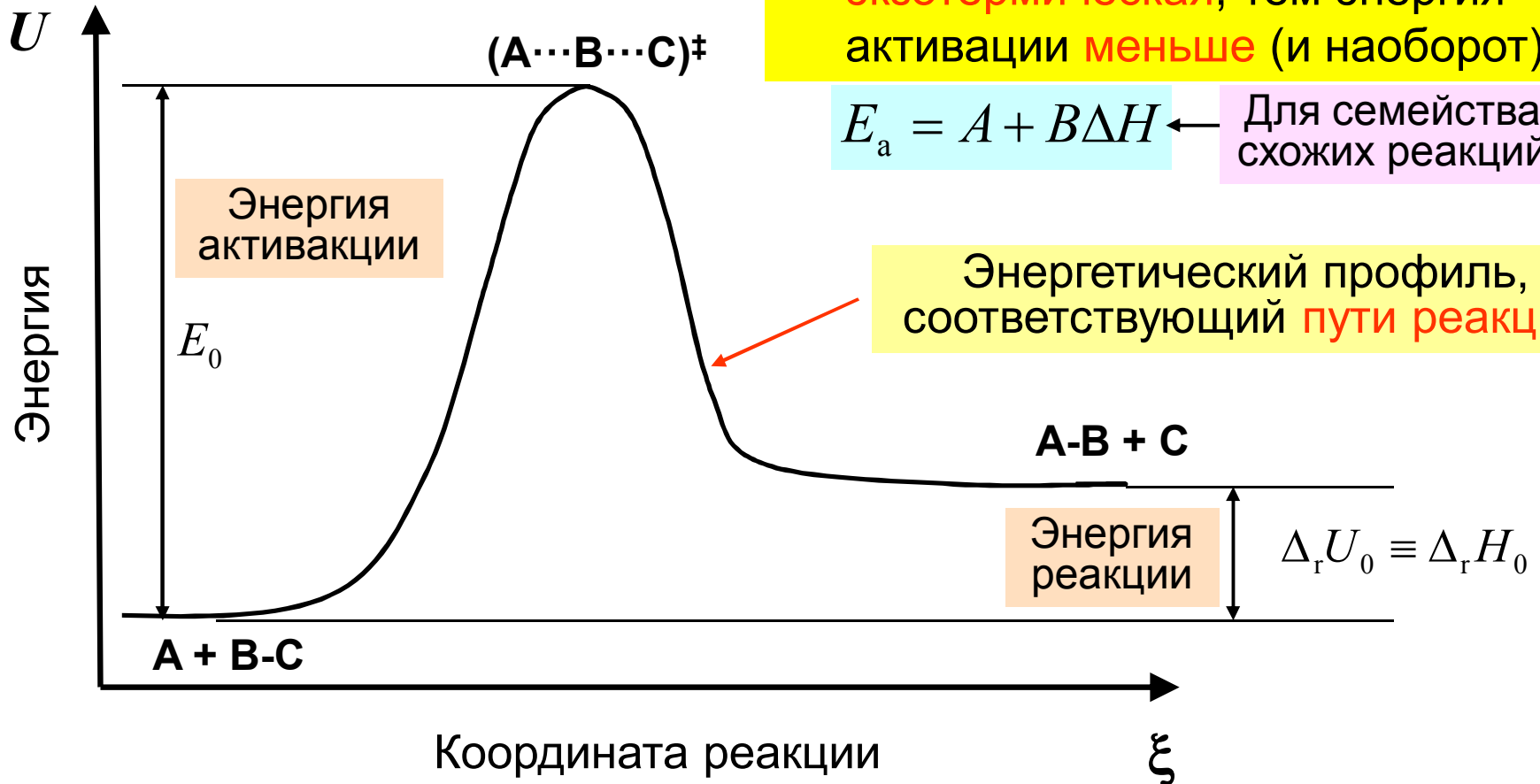


# Активационный барьер

Примеры реакций:

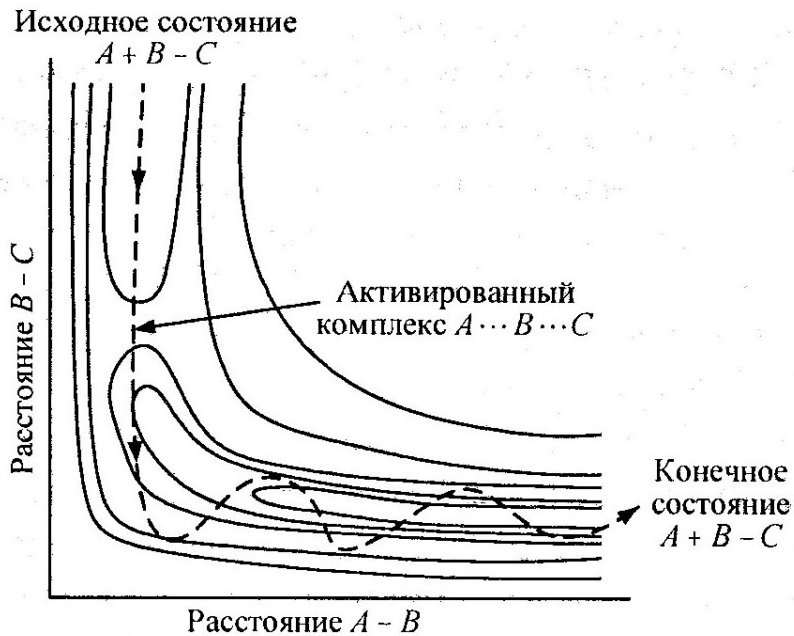


1. Прямой связи между энергией активации и тепловым эффектом реакции нет.
2. Как правило, чем реакции **более экзотермическая**, тем энергия активации **меньше** (и наоборот).

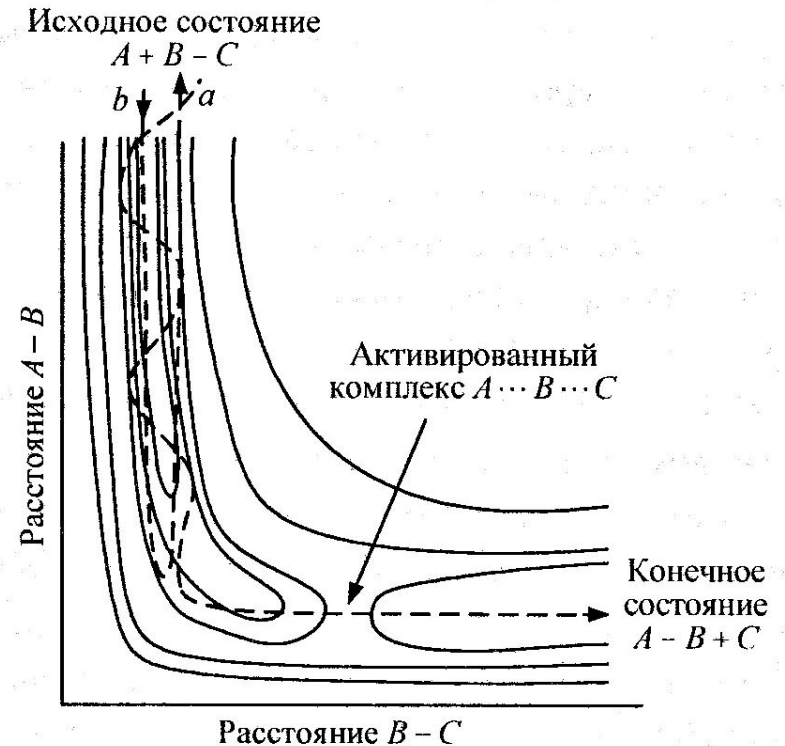




# Динамика элементарного акта



ППЭ притяжения с  
ранней седловой точкой

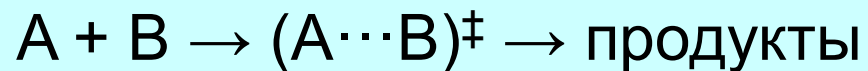


ППЭ отталкивания с  
поздней седловой точкой

# Вывод основного уравнения ТАК - 1

$$\Delta_{\Gamma}^{\ddagger} E_0 \equiv E_{\text{ТАК}} \equiv E_{\text{акт.}}$$

Элементарная реакция:



Реагент А содержит  $n_A$  атомов

Реагент В содержит  $n_B$  атомов

Одна из **колебательных** степеней свободы **комплекса** (вдоль координаты реакции) является по существу **поступательной**

