

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Кафедра физической химии

А.А. Кубасов

**Химическая кинетика и катализ
Часть 1**

**Статистически равновесная феноменологическая
кинетика**

**Часть 1. Феноменологическая кинетика
Глава 3. Кинетика сложных реакций в реакторе
периодического действия**

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

(<http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/02.pdf>)

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

Глава 3. Кинетика сложных реакций в реакторе периодического действия

Параграф 1. Общие положения

Сложными называются реакции, в ходе которых одновременно протекает несколько простых реакций, при этом хотя бы одно из исходных веществ или продуктов простых реакций является участником любой другой простой реакции. Так, например, одновременное протекание двух процессов $A + B \rightarrow C + D$ и $E + F \rightarrow G + H$ не является сложной реакцией. Они не связаны друг с другом, в результате их протекания может лишь меняться какое-либо свойство среды (ионная сила раствора, например), т.е. будет иметь место только физическое воздействие одного процесса на другой.

Введем понятие простой стадии как обратимой реакции из двух простых реакций. Сложная реакция может состоять из большого набора простых стадий и простых реакций. Таким образом, в простых реакциях, составляющих сложную, одним из участников обязательно должно быть вещество или неустойчивое промежуточное соединение, участвующее хотя бы в одной из других простых реакций.

Минимально сложными реакциями являются:

обратимые реакции: $A \leftrightarrow B$,

параллельные реакции: $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$,

последовательные реакции: $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Различные сочетания основных трех типов сложных реакций образуют более сложные схемы химических превращений. При анализе сложных реакций используют уравнения материального баланса и сохранения энергии, статистически равновесное распределение энергии в системе и основной постулат химической кинетики. Но для анализа кинетики сложных реакций требуются дополнительные принципы.

Принцип независимости.

Принцип независимости или сосуществования различных реакций означает, что при одновременном протекании нескольких простых реакций, скорость каждой из них можно записать в соответствии с основным постулатом химической кинетики. Константы скорости каждой из этих реакций не зависят от протекания любой другой. Используя этот принцип можно составлять кинетические уравнения сложной реакции как совокупности кинетических уравнений простых. Обоснованием этого положения химической кинетики является выполнимость статистически равновесного распределения энергии в реакционной системе. Это позволяет рассматривать

участников химической реакции как статистически независимые частицы, реакционная способность которых не зависит от присутствия в системе других. Отсюда понятно, что принцип независимости не является абсолютным. Очевидно, что при изменении свойств среды в результате протекания химических взаимодействий, особенно в растворах с участием ионов, в неидеальных системах константа скорости одной реакции может зависеть от протекания другой. Для очень быстрых реакций, способных нарушить распределение молекул по энергиям Максвелла – Больцмана, скорость более медленной химической стадии также будет меняться. Однако теоретическое рассмотрение и опытные данные показывают, что принцип независимости достаточно хорошо выполняется для большинства химических превращений.

Принцип микрообратимости или детального равновесия.

В термодинамике постулируется, что в равновесии все потоки в противоположных направлениях должны компенсировать друг друга, и утверждается, что при достижении равновесия в сложной реакционной смеси оно устанавливается на каждой стадии.

Обосновать этот принцип можно, используя уравнения движения. Поведение системы во времени - это или классическая механика или квантовая для микросистем. В

классической механике фундаментальное уравнение $m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F$ инвариантно по

отношению к знаку времени (замена t на $-t$) не приведет к изменению знака, а в F время явно не входит. В квантовой механике бесспиновых систем уравнение Шредингера для

волновой функции: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$ при замене t на $-t$ переходит в уравнение для

комплексно сопряженной функции: $i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \hat{H} \psi^*$. (Для бесспиновых систем

гамильтониан вещественен). Комплексно сопряженная функция описывает то же

состояние, но с измененным знаком вектора плотности вероятности перехода. Замена

знака времени соответствует замене начального состояния на конечное. Очевидно, что

вероятности перехода $x \rightarrow y$ и $y \rightarrow x$ должны быть одинаковы. Т.е. функции плотности

вероятности (W) перехода за время τ из начальной точки x в конечную y или наоборот

также должны совпадать: $W(x, y | \tau, t) = W(y, x | \tau, t)$. t – время выхода исходной точки из x . Равенство функций плотности вероятности выполняется для любых пар точек.

Этот принцип накладывает определенные ограничения и на составление кинетических схем. Так, с точки зрения математики в реакции $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ возможно достижение постоянных (как бы равновесных) концентраций, однако это противоречит

принципу микро обратимости и такая схема не имеет смысла. Постоянство концентраций возможно лишь при равновесии на каждой стадии. Причем, поскольку произведение констант равновесия стадий равно 1, то одна из констант скорости не может быть выбрана произвольно.

Рассмотрим другой пример. Параллельно протекают две реакции: $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ и

$A + C \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} B + C$, где C - катализатор. В соответствии с принципом независимости скорость

превращения в прямом направлении: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A][C]$, а в обратном:

$-\frac{d[B]}{dt} = k_{-1}[B] + k_{-2}[B][C]$. Поскольку в равновесии концентрации исходных веществ и

продуктов превращения постоянны и их отношение задается константой равновесия, то скорости прямой и обратной реакции должны быть равны. Тогда

$K = \frac{[B]_{равн}}{[A]_{равн}} = \frac{k_1 + k_2[C]}{k_{-1} + k_{-2}[C]}$. Т.е. получаем, что константа равновесия может зависеть от

концентрации вещества C , а это явно противоречит термодинамике. Но, если мы учтем принцип детального равновесия, то полу-

чим: $k_1[A]_{равн} = k_{-1}[B]_{равн}$ и $k_2[A]_{равн}[C]_{равн} = k_{-2}[B]_{равн}[C]_{равн}$ и

$k_2[A]_{равн}[C]_{равн} = k_{-2}[B]_{равн}[C]_{равн}$. С учетом этих равенств, предыдущая формула

соответствует тождеству: $K = \frac{k_1 + k_2[C]}{k_1[A]_{равн} / [B]_{равн} + k_2[A]_{равн}[C]_{равн} / [B]_{равн}} = \frac{[B]_{равн}}{[A]_{равн}}$. И

константа равновесия равна: $K = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{k_{-2}}{k_2}$. Т.е. мы получили соотношение связи констант

скорости двух реакций и константы равновесия.

При анализе кинетики сложных процессов всегда используют уравнения материального баланса. Рассмотрим реакцию $n_1A_1 + n_2A_2 + \dots + n_kA_k = n_1'A_1' + n_2'A_2' + \dots + n_k'A_k'$

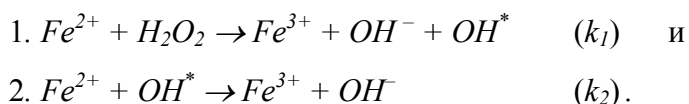
или $\sum_i^{i=k} n_i A_i = \sum_i^{i=l} n_i A_i$ и $\sum_i^{i=k} n_i A_i = 0$. Понимая под символом A массу соответствующего

вещества, получим уравнение материального баланса. Это позволит заменить количество или концентрацию одного из веществ в кинетических уравнениях соответствующими значениями для других реагентов, связанных уравнением материального баланса.

Понятие определяющей скорости стадии.

Очевидно, что для сложных реакций наиболее распространенным случаем будет протекание нескольких простых стадий (реакций) с разными скоростями. Различие в скоростях приводит к тому, что кинетика получения продукта может определяться закономерностями только одной из стадий. Позднее покажем, что, например, для параллельных реакций скорость всего процесса зависит от скорости наиболее быстрой стадии, а в последовательных - наиболее медленной. Соответственно, при анализе кинетики в параллельных реакциях при значительной разнице в константах можно пренебречь скоростью медленной стадии, а в последовательных - не обязательно определять скорость быстрой. В последовательных реакциях наиболее медленная реакция называется лимитирующей. Например, кинетика разложения пероксида водорода в водном растворе ионами Fe^{2+} при комнатной температуре хорошо описывается кинетическим уравнением необратимой реакции второго порядка:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}][H_2O_2]$$
, несмотря на то, что процесс протекает как двух стадийный:



Константы скорости стадий резко отличаются по величине: $k_1 = 60$ 1/М.с, $k_2 = 60000$ 1/М.с. Понятно, что скорость суммарной реакции определяется скоростью более медленной первой стадии и эффективная константа скорости суммарного процесса $k \approx k_1$. Безусловно, количественное совпадение точного и приближенного решений определяется точностью анализа, от которой, в свою очередь, зависит возможность пренебрежения скоростью того или иного процесса. При близких значениях скоростей отдельных стадий сложной реакции необходим полный анализ всей кинетической схемы. Введение понятия стадии, определяющей скорость, во многих случаях упрощает математическую сторону рассмотрения подобных систем и объясняет тот факт, что иногда кинетика заведомо сложных, многостадийных реакций хорошо описывается простыми уравнениями, например первого порядка.

Параграф 2. Обратимые реакции.

Обратимые реакции первого порядка.

Кинетика такого типа применима ко многим простым реакциям, например, изомеризации, и основное уравнение можно записать в виде: $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$. Выражение для

скорости превращения вещества A запишем на основании принципа независимости, обозначая текущие концентрации как $[A]$ и $[B]$: $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$. По уравнению

материального баланса: $[B] = [B]_o + [A]_o - [A]$. Тогда $\frac{d[A]}{k_{-1}([A]_o + [B]_o) - (k_1 + k_{-1})[A]} = dt$.

Левая часть - табличный интеграл $\int \frac{dx}{a + bx}$ и $x = \frac{1}{b} \ln(a + bx)$. При граничных условиях:

при $t = 0$ $[A]_o = x_o$ и при t $[A] = x$ решение будет иметь вид: $\frac{1}{b} [\ln(a + bx) - \ln(a + bx_o)] = t$.

Подставив значения $a = ([A]_o + [B]_o)$ и

$b = -(k_1 + k_{-1})$, получим решение: $[A] = \frac{k_{-1}([A]_o + [B]_o)}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1[A]_o - k_{-1}[B]_o}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$. Или

$[A] = Const_1 + Const_2 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$. Теперь используем условие равенства скоростей прямой и

обратной реакций в равновесии: $k_1[A]_{равн} = k_{-1}[B]_{равн}$. Отсюда имеем $K = \frac{[B]_{равн}}{[A]_{равн}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$. С

учетом этого равенства решение для изменения концентрации вещества A во времени

можно представить как $[A] = \frac{[A]_o + [B]_o}{K + 1} + \frac{K[A]_o - [B]_o}{K + 1} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$. Для расчета изменения

$[B]$ легко получить соответствующее выражение, используя уравнение материального баланса. Видно, что при $k_{-1} = 0$ предыдущая формула переходит в уравнение кинетики необратимой реакции первого порядка. Количественная оценка возможности пренебрежения обратной реакцией может быть проведена на основе следующих рассуждений. Скорость обратимой реакции $r = -k_1[A] + k_{-1}[B]$. Если зададимся точностью 1%, то второй член должен быть в 100 раз меньше. При исходной концентрации B равной нулю им можно пренебречь в начальные моменты времени, а при сопоставимых количествах веществ A и B в 100 раз должна быть меньше константа скорости обратной стадии.

Отметим, что полученное соотношение $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ позволяет сделать вывод о том,

что уравнение Аррениуса является приближенным и не применимым к сложным реакциям. В этом уравнении принимается, что величина k_o не зависит от температуры. Но так как $K_c = e^{\Delta S_c / R} e^{-\Delta U / RT}$, очевидно, что k_o должна зависеть от температуры. Но поскольку для жидкостей и газов в не очень широком интервале изменения температуры энтропия веществ не сильно изменяется, то использование уравнения Аррениуса не

вносит большой ошибки.

Проведем упрощения. Обычно опыты проводят при начальных концентрациях продукта, равных нулю. Тогда общее решение сводится к $[A] = \frac{[A]_0}{K+1} + \frac{K[A]_0}{K+1} e^{-(k_1+k_{-1})t}$.

Теперь используем $[A]_0 = [A]_{равн} + [B]_{равн}$ и тогда первое слагаемое равно $[A]_{равн}$, а множитель перед экспонентой во втором: $[B]_{равн} = [A]_0 - [A]_{равн}$. Получаем уравнение, аналогичное по форме уравнению для реакции первого порядка: $[A] = [A]_p + ([A]_0 - [A]_{равн}) e^{-(k_1+k_{-1})t}$. В координатах $\ln([A] - [A]_{равн})/t$ получим прямую линию с наклоном $(k_1 + k_{-1})$. Но в данном случае зависимость $\ln[A]$ от t не будет линейной, что позволяет различить необратимую и обратимую реакции, протекающие по первому порядку.

Отсюда следует, что для независимого определения значений констант скорости прямой и обратной реакций требуется уравнение связи, задаваемое формой записи константы равновесия ($K = k_1/k_{-1}$), или использование значения равновесных концентраций. В последнем случае графической обработкой данных можно определить константы скорости.

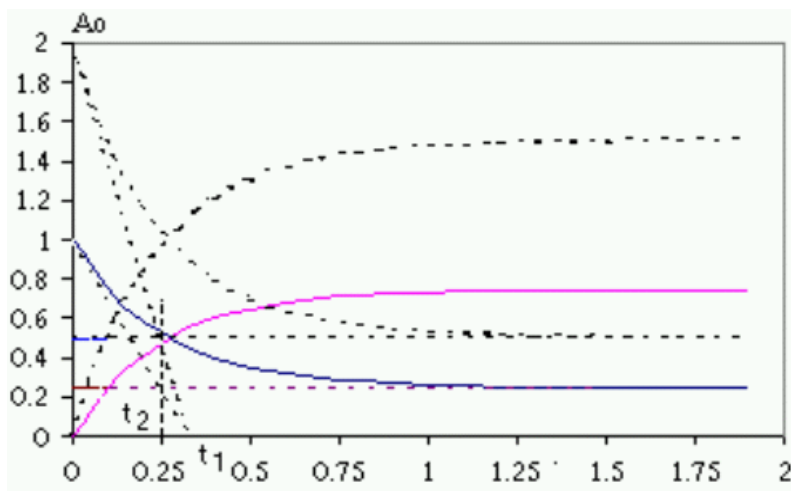


рис. 1

На рис. 1 приведены зависимости изменения концентрации вещества A во времени в опытах с разными начальными концентрациями A и начальной концентрацией B равной нулю. Касательные к кинетическим кривым на участках, соответствующих достижению равновесия (t велико), будут параллельны оси времени, а на оси концентраций они

отсекают отрезки, равные равновесной концентрации. При малых значениях t касательные к кинетическим кривым для вещества A имеют наклон, равный константе скорости прямой реакции, и в точке пересечения с осью времени t_1 равно $1/k_1$. Преобразуем выражение: $r = k_1[A] - k_{-1}[B]$ и $[B] = [A]_0 - [A]$. Выразим $[A]_0$ через $[A]_p$. Тогда скорость реакции: $r = (k_1 + k_{-1})([A] - [A]_{равн})$, а пересечение касательных к начальному и

конечному участкам определяется равенством:

$$r_o = \frac{[A]_o - [A]_{равн}}{t_2} = (k_1 + k_{-1})\{[A]_o - [A]_{равн}\}, \text{ где } r_o - \text{ начальная скорость. Т.е. } t_2 = 1/(k_1 +$$

$k_{-1})$. Таким образом, по графику мы можем определить отдельно константы скорости прямой и обратной реакций. Недостатком способа является то, что оценка равновесной концентрации A по практически прямолинейному участку экспоненты при больших значениях времени может дать заметную ошибку в определяемой величине. Трудно определить и начальные скорости. Проведение опытов при разных начальных концентрациях позволяет сравнить получаемые результаты по значениям констант скорости и константы равновесия и уменьшить ошибку расчета.

Однако существуют приемы, позволяющие определить константы скорости отдельных стадий без достижения равновесия, и, не используя значение константы равновесия, полученное термодинамическими измерениями или расчетами.

Первый способ. Для этого нужно измерить более чем одну кинетическую зависимость. Будем проводить опыты при разных начальных концентрациях вещества A в отсутствие вещества B в исходной смеси. Скорость $r = k_1[A] - k_{-1}[B]$ или, после замены концентрации B , $r = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_o$.

Т.е. на графике зависимости скорости от концентрации (рис. 2) получаем прямую.

Начальная скорость реакции: $r_o = \frac{[A]}{t_1} = k_1[A]_o$,

где t_1 - точка пересечения касательной к начальному участку кинетической кривой для вещества A с осью времени. Тогда начальная скорость r_o как функция начальной концентрации на графике будет отображаться прямой, исходящей из нуля с наклоном равным k_1 . Измеряя

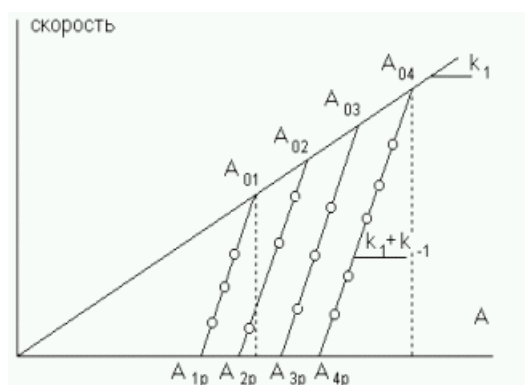


рис. 2

текущую скорость реакции при разных начальных концентрациях исходного вещества, на графике $r/[A]$ получим прямые, исходящие из точки начальной скорости для заданной начальной концентрации и пересекающие ось времени при $[A] = [A]_p$. Для определения значений констант скорости не обязательно стремиться определять начальную скорость реакции, поскольку при этом заведомо будет получаться большая ошибка. Из проведенного анализа следует, что прямолинейная зависимость скорости реакции от

концентрации пересекает перпендикуляр к оси концентраций из точки $[A]_0$ в точке, соответствующей начальной скорости. Рассмотрим кинетику превращения γ -оксимасляной кислоты в лактон в присутствии соляной кислоты при 25°C при разных начальных концентрациях. Расхождения в значениях констант, определенных классическим методом (достижение равновесия) и по описанной выше методике не превышали ошибку кинетических опытов. Значения констант составляют:

$$k_1 = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}, k_{-1} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}, K_c = 2,68.$$

Отметим, что для реакций $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B$ или $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ на графике зависимости скорости

от концентрации A будут полиномами второй степени и, если установлены порядки, то математическая обработка также позволяет определить константы скорости прямой и обратной реакций.

Во втором способе используем общее решение для обратимой реакции:

$$[A] = \frac{k_{-1}([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}. \text{ Будем проводить опыты при разных } A_0 \text{ и } B_0,$$

но при условии: $[A]_0 + [B]_0 = \text{const}$. Определим $\Delta[A]$ при одних и тех же значениях

$$\text{времени. } \Delta[A] = [A]_0 - [A] = [A]_0 \{1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]\} + \frac{k_{-1}([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_{-1}} \{\exp[-(k_1 + k_{-1})t] - 1\}.$$

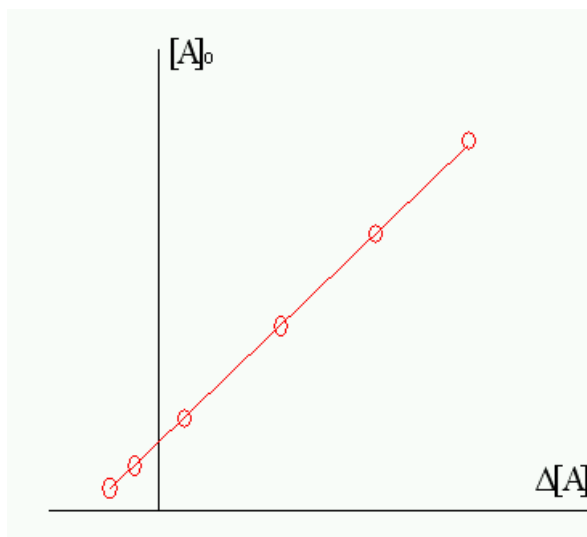


рис. 3

Тогда получим линейную зависимость $\Delta[A]$ от $[A]_0$: $\Delta[A] = C_1[A]_0 + C_2$, C_1 и C_2 – константы.

Построив график в координатах $\Delta[A]$ от $[A]_0$ (рис. 3), по наклону прямой определяем сумму констант скорости, а по отрезку на оси x – значение k_{-1} . Т.е. можем определить значения констант скорости прямой и обратной реакций, не достигая равновесия в изучаемой реакции.

Пересечение прямой с осью $[A]_0$ позволяет определить значение $[A]_{\text{равн}}$.

Кроме того, можно использовать какой-либо математический пакет программ и на ЭВМ провести расчет, оптимизируя квадрат отклонения рассчитанных и опытных величин при предварительно заданных значениях констант скорости, приблизительное значение которых легко оценить по кинетическим кривым.

Обратимые реакции второго порядка.

В таких превращениях хотя бы одна из реакций, прямая или обратная, имеет второй порядок. Скорость ее должна быть пропорциональна произведению концентрации реагирующих молекул. Разберем несколько примеров:

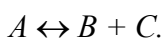


Скорость реакции равна: $r = k_1[A_1][A_2] - k_{-1}[B_1][B_2]$. Примем за начальные концентрации исходных веществ a и b и стехиометрию, соответствующую заданному уравнению. При нулевых начальных концентрациях продуктов решение будет иметь вид:

$$k_1 = \frac{1}{2\beta t(1-K)} \ln \frac{1 - \frac{x}{\alpha + \beta}}{1 - \frac{x}{\alpha - \beta}} \text{ и } x = \frac{ab}{1-K} \{\alpha + \beta \operatorname{cth}[\beta t(k_1 - k_{-1})]\}^{-1}, \text{ где } K = \frac{k_{-1}}{k_1},$$

$$\alpha = \frac{a+b}{2(1-K)}, \beta = \frac{[(a-b)^2 + 4abK]^{1/2}}{2(1-K)}, \operatorname{cth} Y = \frac{e^Y + e^{-Y}}{2}. \text{ Если концентрации исходных}$$

$$\text{веществ равны, то } k_1 = \frac{1}{2at\sqrt{K}} \ln \frac{1 - \frac{x}{a}(1 - \sqrt{K})}{1 - \frac{x}{a}(1 + \sqrt{K})} \quad x = a \left[1 + \sqrt{\frac{k_{-1}}{k_1}} \operatorname{cth}(at\sqrt{k_1 k_{-1}}) \right]^{-1}.$$



Решением дифференциального уравнения для вычисления скорости реакции будет:

$$k_2 = \frac{1}{2\alpha} + \ln \left\{ \frac{a+x \left[\frac{k_2}{k_1} \alpha - \frac{1}{2} \right]}{a-x \left[\frac{k_2}{k_1} \alpha + \frac{1}{2} \right]} \right\}, \text{ где } \alpha = \sqrt{a \frac{k_1}{k_2} + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2} \quad x = a \left[\frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_1} \alpha \operatorname{cth}(k_2 \alpha t) \right]^{-1}. \text{ При } t,$$

стремящемся к бесконечности (т.е. к равновесию), гиперболический котангенс стремится

к 1 и получим выражение: $\left(\frac{x}{a} \right)_{\infty} = \left[\frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_1} \alpha \right]^{-1}$. После возведения в квадрат оно примет

вид: $\left(\frac{x}{a} \right)_{t=\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K$. По такому типу протекает разложение $N_2O_4 \rightarrow 2 NO_2$. При

комнатной температуре k_1 равна $5,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, а k_2 и константа равновесия K соответственно $9,8 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ и $5,4 \cdot 10^{-3}$ (концентрация выражается в моль/л). Зная константу равновесия и измеряя скорость медленной реакции, в данном случае прямой реакции, можно определить константу скорости более быстрой обратной реакции, которую опытным путем определить сложно.

Дальнейшее упрощение состоит в следующем. Положим, что в начале опыта

концентрации продуктов равны нулю и их количества, получающиеся в реакции, также малы. Тогда концентрация исходного вещества практически постоянна, и скорость можно записать в виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_2 x^2 \quad \text{и}$$

$$k_2 = \frac{1}{2\beta t} \ln \frac{\beta + x}{\beta - x}, \quad x = \beta \operatorname{th}(k_2 \beta t), \quad \beta = \sqrt{\frac{k_1 a}{k_2}}, \quad \operatorname{th} Y = \frac{e^Y - e^{-Y}}{e^Y + e^{-Y}}.$$

Полученное решение сводится к предыдущему при $k_2 a / k_1 \gg \pm 1/2$. Такой случай часто наблюдается при диссоциации на ионы, когда константа равновесия мала, а скорость рекомбинации ионов велика.

Параграф 3. Параллельные реакции.

Простейшую параллельную реакцию можно представить как $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$ с константами скорости стадий соответственно k_1 и k_2 . Уравнение для расчета скорости превращения вещества A в соответствии с основным постулатом химической кинетики и

принципом независимости будет иметь вид: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$. Видно,

что по форме оно совпадает с уравнением необратимой реакции первого порядка, только вместо константы k в уравнении для реакции первого порядка стоит сумма констант обеих стадий. Тогда и решение его по форме должно быть подобным: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}$.

Проводя обработку экспериментальных данных в обычных координатах для уравнения первого порядка ($\ln[A]/t$) по наклону прямой получают сумму констант скоростей. Определить константы отдельно в данном случае довольно просто. Для этого, поскольку уравнения автономны и время не входит в правую часть, используем прием исключения времени как переменной и проведем некоторые преобразования. Скорости образования

продуктов B и C определяются уравнениями $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$ и $\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$. В результате

деления одного уравнения на другое получают отношение констант: $\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2}$. После

интегрирования при начальных концентрациях, равных нулю, отношение констант скоростей определяется отношением их концентраций: $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$. Следует учесть, однако,

что при начальных концентрациях продуктов, отличных от нуля, решение будет иметь вид $[B] - [B]_0 = \frac{k_1}{k_2} ([C] - [C]_0)$ и соотношение продуктов не будет постоянным во времени. Не

будет оно постоянным и при разных порядках параллельных реакций. Совместным решением полученных уравнений можно найти константы каждой из стадий. Для этого

необходимо использовать предыдущие уравнения и уравнение материального баланса при условии равенства нулю начальных концентраций продуктов:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]. [B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}), \frac{[B]_\infty}{2} = [A]_0 \frac{k_1}{2(k_1 + k_2)},$$

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}), \frac{[C]_\infty}{2} = [A]_0 \frac{k_2}{2(k_1 + k_2)}. \text{ Понятно, что достижение}$$

максимальной концентрации продуктов соответствует бесконечному времени.

Из проведенного анализа следует, что в данном случае даже при существенном различии в значениях констант скорости реакций времена превращения на определенную долю любого продукта совпадают.

Полученные выражения позволяют ввести понятие эффективной константы скорости, $k_{эф}$, такого превращения, равной сумме констант простых реакций:

$$k_{o,эф} e^{-E_{эф}/RT} = k_{o,1} e^{-E_1/RT} + k_{o,2} e^{-E_2/RT}. \text{ При значительной разнице в энергиях}$$

активации простых реакций в области малых температур вклад от слагаемого, содержащего большее значение энергии активации, будет мал и $k_{эф} \approx k_1$. Но с ростом температуры константа k_2 растет быстрее и при больших значениях температуры $k_{эф} \approx k_2$. Таким образом, на границах температурного интервала значение эффективной константы практически целиком определяется величиной наибольшей константы скорости простой реакции, а на остальном интервале зависит от вкладов обеих констант.

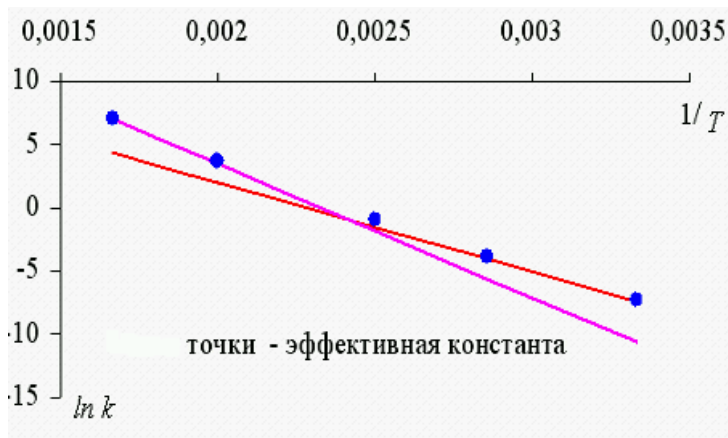
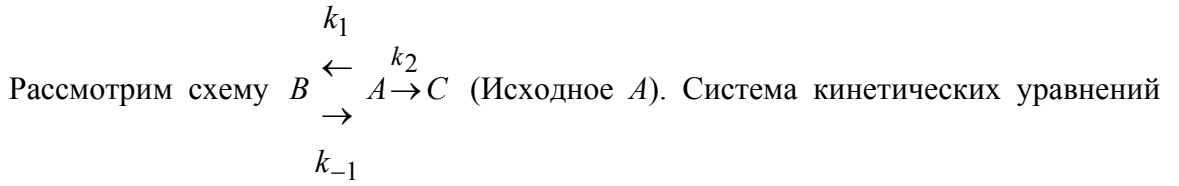


рис. 4

На графике (рис. 4) в координатах $\ln k_{эф}$ от $1/T$ получаем излом, направленный вниз. Моделирование проводили при значениях $E_1 = 14$ и $E_2 = 21$ ккал/моль. Для двух параллельных реакций второго порядка по исходному веществу решение будет аналогично получен-

ному при анализе кинетики простой необратимой реакции второго порядка, а вместо константы скорости также будет фигурировать сумма констант скоростей отдельных стадий.

Кинетика параллельной реакции с обратимостью в одной стадии.



имеет

$$\text{вид: } \frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] + k_{-1}[B], \quad \frac{dC_B}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B], \quad \frac{dC_C}{dt} = k_2[A].$$

Покажем на этом примере возможности применения операторного метода с использованием преобразований Лапласа - Карсона.

Для рассматриваемой схемы при $[B]_0 = [C]_0 = 0$, получаем уравнения

$$P[A] - P[A]_0 = -[k_1 + k_2][A] + k_{-1}[B], \quad P[B] = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad P[C] = k_2[A]$$

Получили систему алгебраических уравнений с тремя неизвестными. Решение получаем по правилу Крамера. Так для концентрации исходного вещества A получим

$$[A] = \frac{P[A]_0(P + k_{-1})}{P^2 + P(k_1 + k_{-1} + k_2) + k_{-1}k_2}. \text{ Представим знаменатель в виде } (P + \gamma_1)(P + \gamma_2), \text{ где } \gamma_{1,2}$$

- корни с обратным знаком квадратного уравнения $P^2 + P\Sigma k_i + k_{-1}k_2$.

$$\text{Аналогично проделаем для } B \text{ и } C. \text{ И тогда } [A] = [A]_0 \frac{P(P + k_{-1})}{(P + \gamma_1)(P + \gamma_2)}$$

$$[B] = [B]_0 \frac{k_1 P}{(P + \gamma_1)(P + \gamma_2)} \text{ и } [C] = [A]_0 \frac{k_2(P + k_{-1})}{(P + \gamma_1)(P + \gamma_2)}. \text{ Здесь}$$

$$\gamma_{1,2} = \left[(k_1 + k_{-1} + k_2) \mp \sqrt{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2 - 4k_{-1}k_2} \right] / 2 = \left[(k_1 + k_{-1} + k_2) \mp \sqrt{(k_1 + k_{-1} - k_2)^2 + 4k_1k_2} \right] / 2$$

Из второго выражения корней уравнения следует, что под знаком корня будет положительное число, а из первого, что корни уравнения всегда положительны и γ_2 больше γ_1 .

Переходя к оригиналам, по табличным формулам получим функции концентраций

$$[A] = [A]_0 \left[\frac{k_{-1} - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} e^{-\gamma_1 t} + \frac{k_{-1} - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} e^{-\gamma_2 t} \right]$$

$$[B] = [A]_0 k_1 \left[\frac{1}{\gamma_2 - \gamma_1} e^{-\gamma_1 t} + \frac{1}{\gamma_1 - \gamma_2} e^{-\gamma_2 t} \right]$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_2(k_{-1} - \gamma_1)}{\gamma_1(\gamma_2 - \gamma_1)} e^{-\gamma_1 t} - \frac{k_2(k_{-1} - \gamma_2)}{\gamma_2(\gamma_1 - \gamma_2)} e^{-\gamma_2 t} \right].$$

Дифференцируя уравнение текущей концентрации B по времени, получаем формулу для расчета времени достижения максимальной концентрации B : $t = \frac{\ln(\gamma_2 / \gamma_1)}{\gamma_2 - \gamma_1}$. Т.е. максимум

будет наблюдаться при любых соотношениях констант. Кинетические кривые для веществ A и B по форме аналогичны кинетике простой последовательной реакции, состоящей из двух необратимых стадий, которые будут рассмотрены ниже. Однако на кинетической кривой для конечного продукта C перегиб, как это имеет место у последовательных реакций, для данной схемы наблюдаться не будет. Подобно по форме и выражение для времени максимума вещества B , но вместо констант стоят корни характеристического уравнения.

Рассмотрим теперь закономерности параллельной реакции, в которых два разных, но близких по свойствам исходных вещества дают один продукт: $A_1 \rightarrow P$ и $A_2 \rightarrow P$. Если можем измерять только общую концентрацию A , провести обработку данных опыта сложно. Покажем, что при существенной разнице в константах скоростей можно их определить для каждой стадии и изменение концентрации каждого из исходных веществ в

отдельности. Уравнения для скоростей стадий будут иметь вид: $\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1]$ и

$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_2[A_2]$. После интегрирования они преобразуются в выражения:

$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_1 t}$ и $[A_2] = [A_2]_0 e^{-k_2 t}$. Общая концентрация веществ A вычисляется по

формуле: $[A] = [A_1] + [A_2] = [A_1]_0 e^{-k_1 t} + [A_2]_0 e^{-k_2 t}$, а скорость процесса:

$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A_1]e^{-k_1 t} + k_2[A_2]e^{-k_2 t}$. Пусть $k_1 \gg k_2$. Простой анализ показывает, что в

первые моменты времени изменение суммарного количества реагентов A определяется, в основном, изменением концентрации вещества A_1 , а при больших временах проведения реакции, когда вещество A_1 почти израсходовано, - изменением концентрации A_2 .

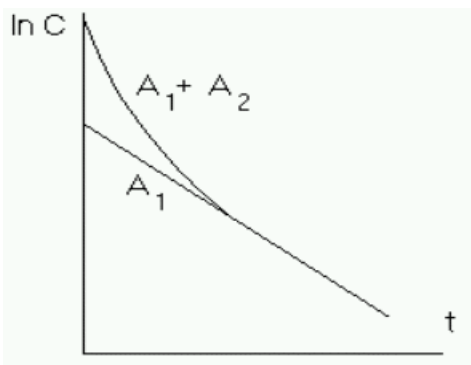


рис. 5

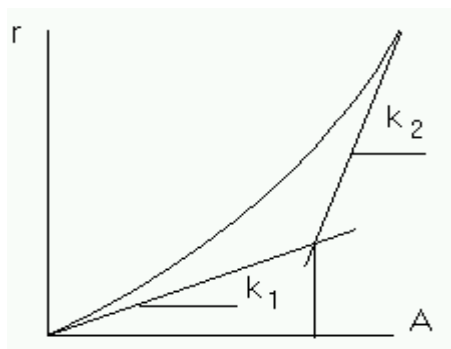


рис. 6

На рис. 5, 11 приведены результаты графической обработки данных для такой кинетической схемы. Интересно отметить, что на графике $r/[A]$ пересечение касательных к начальному и конечному участкам кривой, позволяющее определить константы первой и второй стадий, происходит в точке, соответствующей на оси абсцисс концентрации вещества, исходного в первой стадии.

Параллельные реакции типа $A + B \rightarrow D$ и $A + C \rightarrow F$ называют конкурирующими. Предположим, что константа скорости одной из этих реакций очень велика и в разумные интервалы времени нельзя измерить концентрацию соответствующего продукта (реакция сразу проходит до конца). Для определения константы скорости быстрой реакции можно использовать такой прием. Возьмем начальные концентрации B и C много больше, чем концентрация A . Тогда концентрации B и C во время опыта в пределах точности опытов можно считать постоянными. Записав уравнения скорости получения продуктов и исключив время как переменную, получим выражение $\frac{d[D]}{d[F]} = \frac{k_1[B]_0}{k_2[C]_0}$. Интегрируя его с

учетом того, что при $t = 0$ концентрации D и F также равны нулю, получим решение:

$$\frac{[D]_{\infty}}{[F]_{\infty}} = \frac{k_1[B]_0}{k_2[C]_0}. \text{ Измеряя концентрации продуктов и определяя константу скорости более}$$

медленной реакции в независимых опытах, можно вычислить константу скорости быстрой реакции. Для обоих продуктов практически сразу получается постоянство концентрации во времени, но продукт реакции с большей константой скорости будет в количественном отношении преобладать. Однако надо иметь в распоряжении метод анализа, позволяющий определять малые концентрации.

Метод сопоставления кинетических кривых для конкурирующих реакций широко используют при изучении реакций, существенно различающихся по скоростям, когда подробное измерение зависимости изменения концентрации для одной из реакций затруднено (или очень быстрая, или очень медленная). Особенно часто этим приемом

пользуются при изучении кинетики радикальных процессов.

Параграф 4. Последовательные реакции.

Рассмотрим простую последовательность двух реакций $A \rightarrow B \rightarrow C$ с константами скоростей k_1 и k_2 соответственно. Изменение концентрации вещества A во времени можно выразить, воспользовавшись ранее полученным решением для простой реакции первого порядка: $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$.

Для B : $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$. Используя стандартные приемы

решения дифференциальных уравнений такого вида или операторный метод, получим выражение для текущей концентрации B :

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}). \quad \text{При условии } [B]_0 = [C]_0 = 0$$

изменение концентрации вещества C во времени можно получить из уравнения материального баланса: $[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$. При малых значениях

времени значения экспонент близко к 1 и $[C] \approx [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \approx 0$.

Рассмотрим теперь некоторые особенности полученного решения. Уменьшение концентрации исходного вещества A во времени будет иметь вид экспоненциальной зависимости, и чем больше значение k_1 , тем круче экспонента. Для промежуточного вещества, очевидно, мы должны наблюдать максимум на аналогичной зависимости. Это следует и из качественных соображений: в начале его концентрация будет расти, а в конце все промежуточное вещество превратится в конечный продукт в соответствии со схемой реакции. Получим количественные соотношения для определения положения максимума. Для этого возьмем производную изменения концентрации вещества B по времени и из условия равенства нулю суммы слагаемых в скобках получим значение времени достижения максимальной концентрации B :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{[A]_0 k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0, t_{\text{макс}} = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)}, \gamma = \frac{k_2}{k_1}.$$

Подставив полученное значение времени $t_{\text{макс}}$ в формулу зависимости концентрации от времени, найдем выражение для максимальной концентрации промежуточного продукта. $[B]_{\text{макс}} = [A]_0 (\gamma)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$. Интересно отметить, что время

достижения максимума $[B]$ тем меньше, чем больше k_1 , а само значение максимальной концентрации зависит не от значений констант скорости, а от их отношения. С ростом γ уменьшается не только время достижения максимума, но и значение максимальной концентрации B (рис. 7).

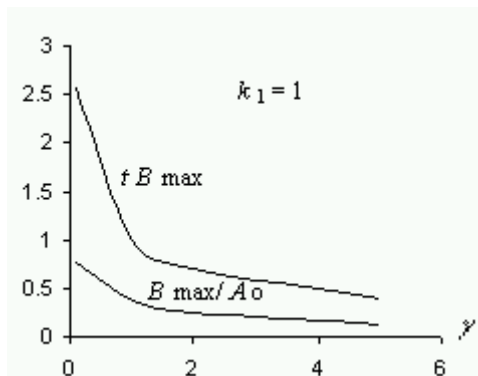


рис. 7

Если рассмотреть временную зависимость изменения концентрации конечного продукта C , то, найдя вторую производную, увидим, что на кинетической кривой наблюдается перегиб, по времени совпадающий с точкой максимума концентрации промежуточного вещества B . Действительно, вторая производная концентрации C по времени равна:

$$\frac{\partial^2 [C]}{\partial t^2} = \frac{k_1 k_2^2 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} - \frac{k_1^2 k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}, \quad t_{\text{перегиба}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}.$$

Рассмотрим случай, когда $k_1 = k_2$. Тогда в формуле для текущей концентрации B вынесем экспоненту из скобки и разложим в ряд:

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = \frac{k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}) = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} t. \quad \text{Из равенства нулю}$$

производной имеем $\frac{d[B]}{dt} = k e^{-k t} - t k^2 e^{k t}$, а время достижения максимума концентрации

$[B]$ будет определяться из: $t_{\text{макс}} = 1/k$ и $[B]_{\text{макс}} = [A]_0 / e$. При таком значении времени концентрации других участников реакции могут рассчитываться по следующим соотношениям:

$$[A]_{[B]_{\text{макс}}} = [A]_0 / e \quad \text{и} \quad [C]_{[B]_{\text{макс}}} = [A]_0 (1 - 2/e).$$

Из анализа общей формулы зависимости концентрации конечного продукта от времени следует, что при малых величинах времени экспоненциальные множители близки к единице и сумма экспоненциальных членов близка к -1 . Тогда концентрация продукта близка к нулю. Практически это означает, что в зависимости от значения констант и точности используемого аналитического метода в начале реакции мы не отмечаем образования конечного продукта - протекает так называемый индукционный период реакции.

Вернемся теперь к рассмотрению зависимости изменения концентрации B от

времени и значений констант скорости: $[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ и

$$[B]_{\text{макс}} = [A]_0 (\gamma) \frac{\gamma}{1-\gamma}.$$

Если константа скорости первой стадии велика, а второй мала, то из первой формулы следует, что при значениях времени примерно равном времени достижения максимальной концентрации B первая экспонента близка к нулю, вторая к 1. И т.к. $k_1 \gg k_2$, то $[B]$ примерно равна $[A]_0$. При этом концентрация продукта мала. Т.е. исходное вещество A быстро переходит в промежуточное, которое относительно устойчиво (второй реакции при малых значениях t практически нет). Если велика константа скорости второй стадии и мала первой, то концентрация вещества B при малом значении времени равна $[B] = k_1 [A]_0 / k_2$, т.е. мала. При этом приближенно его текущую концентрацию после точки максимума можно считать по формуле $[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2} e^{-k_1 t}$.

Из выражения для времени максимума следует, что, чем больше константа скорости первой стадии, тем быстрее достигается максимум концентрации промежуточного продукта. Но здесь играет роль и разность констант скоростей. При одном и том же их соотношении, чем меньше k_2 по величине, тем больше время достижения максимума.

В последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ скорость изменения концентрации промежуточного вещества B , r_B , в начале превращения величина положительная и убывающая во времени. В точке максимума зависимости изменения концентрации от времени она равна нулю, а затем становится отрицательной величиной и проходит через минимум, стремясь к нулю при бесконечно большом значении времени. Положение точки пересечения оси времени определяется выражением для времени максимума

кинетической кривой для вещества B : $t_{\text{макс}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$. Наличие минимума на этой

кривой соответствует точке перегиба на кинетической кривой для вещества B . Для определения положения точки минимума зависимости изменения скорости (перегиба на кинетической кривой) найдем вторую производную выражения для зависимости

концентрации вещества B от времени: $t_{\text{перезб}} = \frac{2 \ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$. При этом значении времени

кривая зависимости dr_B времени пересекает ось времени.

Обсудим теперь влияние температуры на кинетику процесса. Скорость получения C выражается как: $\frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t})$. При $k_2 \gg k_1$ оно упрощается до $r \approx k_2 k_1 \frac{[A]}{k_2 - k_1} \approx k_1 [A]$ и $k_{эф} \approx k_1$. При $k_2 \ll k_1$ с увеличением времени первая экспонента быстро стремится к 0, а значением k_2 в знаменателе можно пренебречь. И $[B] = [A] e^{-k_2 t}$. При $k_2 \ll k_1$ вещество A быстро переходит в B и можно принять, что $[B]_0 \approx [A]_0$. Т.е. вещество B превращается по первому порядку с константой k_2 и тогда $k_{эф} \approx k_2$, а скорость всего превращения определяется скоростью второй, наиболее медленной стадии. Т.е. при измене-

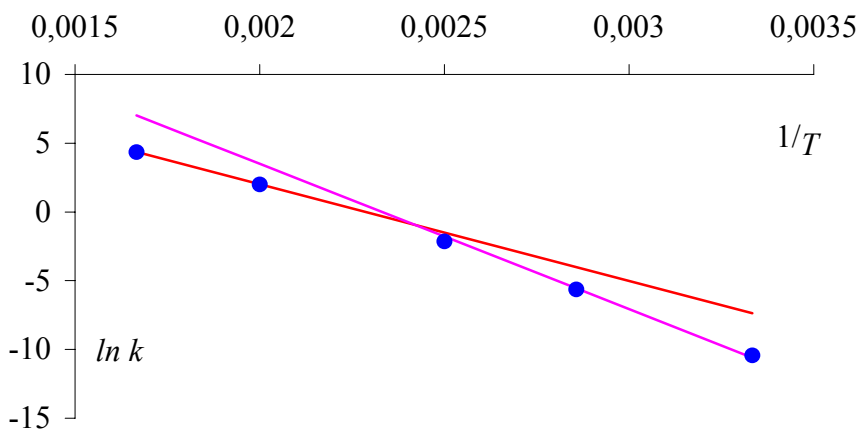


рис. 8

нии температуры превращение в исходный продукт будет определяться константой скорости одной из простых реакций (эффективная константа скорости). С ростом температуры при различных значениях энергии активации соотношение кон-

стант скоростей может меняться. На графике зависимости $\ln k_{эф}$ от $1/T$ (рис. 8) будет наблюдаться излом, отличный по виду от обсуждавшегося при анализе параллельных реакций. Моделирование проводили при тех же, что и в случае параллельных реакций значениях энергии активации: 14 и 21 ккал/моль. Видно, что на границах температурного интервала эффективная константа скорости практически равна значению меньшей константы скорости простой реакции.

Реакция $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ с начальными концентрациями B и C отличными от нуля.

Доста-

точно просто получить выражение: $B = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] + B_0 \exp(-k_2 t)$.

$$t_{\text{макс}}[B] = \frac{\ln \left[\frac{k_2}{k_1} \left(1 - \frac{[B]_o (k_2 - k_1)}{k_1 [A]_o} \right) \right]}{(k_2 - k_1)}. \text{ Т.е. для того, чтобы было положительное}$$

значение времени выражение, под знаком логарифма должно быть больше 1 и должно

выполняться условие: $[B]_o < \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) k_1 [A]_o / (k_2 - k_1)$. При

$[B]_o \geq \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) k_1 [A]_o / (k_2 - k_1)$ кинетические кривые вещества B не будут иметь

максимума. Разница в положении максимума концентрации промежуточного вещества B

по сравнению с наблюдаемым при начальной концентрации B, равной нулю:

$$t_{\text{макс}}(B=0) - t_{\text{макс}}(B \neq 0) = \frac{\ln \left(\frac{k_1 [A]_o}{k_1 [A]_o - [B]_o (k_2 - k_1)} \right)}{(k_2 - k_1)} > 0. \text{ Видно, что чем больше}$$

значение $[B]_o$, тем больше будет разница в положении максимума по времени. Текущую

концентрацию C находим из: $[A]_o + [B]_o + [C]_o = [A] + [B] + [C]$. Двойным

дифференцированием нетрудно убедиться, что время перегиба кинетической кривой

продукта C совпадает с положением максимума B.

Выше было показано, что можно существенно упростить расчеты, исключая время как переменную. Ниже будет показан пример использования такого приема для последовательной реакции $A + A \rightarrow B$ и $B + B \rightarrow C$.

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_1[A]^2, \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]^2 - 2k_2[B]^2 \text{ и } \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]^2. \text{ Отсюда следует, что}$$

$$\frac{d[B]}{d[A]} = -\frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{[B]}{[A]} \right)^2. \text{ Подставив соотношения } [B] = y[A] \text{ и } K = \frac{k_2}{k_1}, \text{ получим более}$$

$$\text{простое уравнение: } \frac{dy}{d \ln[A]} = Ky^2 - y - \frac{1}{2}. \text{ Разделим переменные: } \frac{dy}{Ky^2 - y - \frac{1}{2}} = d \ln[A].$$

Левая часть полученного уравнения - это табличный интеграл $\int \frac{dy}{a + by + cy^2}$. Вид решения

зависит от знака $q = 4ac - b^2$. Для данного случая $q = -2K - 1$, т.е. q всегда отрицательно.

$$\text{Тогда } \int \frac{dy}{a + by + cy^2} = \frac{1}{\sqrt{-q}} \ln \frac{2cy + b - \sqrt{-q}}{2cy + b + \sqrt{-q}}. \text{ При соответствующих нашей задаче}$$

значениях постоянных уравнения и интегрировании от $y = 0$ (считаем, что $[B]_o = 0$) и

$[A] = [A]_o$ до y и $[A]$ получим выражение

$$\frac{l}{\sqrt{2K+1}} \left[\ln \frac{2Ky-1-\sqrt{2K+1}}{2Ky-1+\sqrt{2K+1}} - \ln \frac{1+\sqrt{2K+1}}{1-\sqrt{2K+1}} \right] = \ln \frac{[A]}{[A]_0}. \text{ Текущая концентрация исходного}$$

вещества A вычисляется по формуле $[A] = \left(2k_1 t + \frac{1}{[A]_0} \right)^{-1}$. Мы получаем возможность

определять текущие концентрации A , B и C , используя для вычисления последней уравнение материального баланса $[A] = [A] + 2[B] + 4[C]$. В результате преобразований появляется возможность выразить y в явном виде как функцию от текущей концентрации исходного вещества, и, поскольку первая реакция необратима, то легко получить и простое уравнение для текущей концентрации промежуточного вещества B :

$$y = \frac{1+a-d(1-a)}{2K(1-d)}, \text{ где } a = \sqrt{2K+1}, d = [A]^a \left(\frac{1+a}{1-a} \right) \text{ и } [B] = y \left(2k_1 t + \frac{1}{[A]_0} \right)^{-1}.$$

Параграф 5. Приближение квазистационарности.

Рассмотрим теперь поведение концентрации промежуточного вещества в процессе

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ во времени с некоторой другой точки зрения. Введем понятие стационарности - постоянства концентрации промежуточного вещества во времени. Этот прием впервые использовал Боденштейн. Строго это означает равенство нулю производной концентрации этого соединения по времени. Это условие выполняется только в точке максимума. С другой стороны, в стационарном состоянии скорости образования и расходования промежуточного вещества должны быть равны. Если они не очень сильно различаются, то такое состояние будет близко к стационарному. Стоит уточнить, что при этом сама по себе концентрация промежуточного вещества, как и исходного, может меняться, т.к. $d[B]/dt \approx 0$. Такое состояние принято называть квазистационарным. При этом из условия

$k_1[A] \approx k_2[B]$ следует, что скорость получения продукта: $r \approx k_2 \frac{k_1[A]}{k_2} \approx k_1[A]$. Для анализа

условий его выполнимости введем параметр D , равный отношению скоростей превращения и образования вещества B .

При равенстве скоростей первой и второй реакций он точно равен 1.

$$D = \frac{k_2[B]}{k_1[A]} = \frac{k_1 k_2 [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{(k_2 - k_1) k_1 [A]_0 (e^{-k_1 t})} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}). \text{ Очевидно, что для того, чтобы}$$

величина D стремилась к 1, значение k_2 должно быть больше k_1 . При таком условии и

достаточно больших значениях t экспонента стремится к нулю и $D = \frac{k_2}{k_2 - k_1}$, т.е. и $D \approx 1$.

Очевидно, что при точности анализа в 5% должно выполняться отношение $k_2/k_1 = 20$, а при точности 1% - 100. При таком соотношении после достижения максимума концентрация B будет меняться, но, по смыслу формулы $[B]_{\max} = [A]_0 (\gamma) \frac{\gamma}{1-\gamma}$, в максимуме она не превышает точности анализа, и практически мы не будем отмечать ее изменения. При больших значениях k_2 показатель степени примерно равен (-1) и относительная концентрация промежуточного продукта равна отношению k_1/k_2 .

Условие квазистационарности при условии $[B] \neq 0$.

$$D = \frac{k_2}{k_2 - k_1} [1 - \exp(-(k_2 - k_1)t)] + \frac{B_0 k_2}{A_0 k_1} \exp(-(k_2 - k_1)t) \approx 1.$$

При больших значениях времени экспонента стремится к нулю, и квазистационарность будет наблюдаться при $k_2 \gg k_1$.

При малых значениях времени значение экспоненты близко к единице.

Т.е. условие квазистационарности $B_0 k_2 \approx A_0 k_1$. $\exp(-(k_2 - k_1)t) \left[\frac{B_0 k_2}{A_0 k_1} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right] \approx 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}$.

Если $k_1 \gg k_2$, то $\exp(k_1 t) \approx \frac{A_0 k_1}{B_0 k_2}$ и $t_{\max} \approx \ln \frac{A_0 k_1}{B_0 k_2} / k_1$.

Параграф 6. Сложные реакции смешанного типа



Для приведенной схемы в закрытой системе в предположении отсутствия градиентов температуры и концентраций по объему, при неизменной во время опыта

температуре уравнения скоростей имеют вид: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$,

$-\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] + k_2[B]$ и $-\frac{d[C]}{dt} = -k_2[B]$. Принимая в начальный момент

времени концентрации $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$ и $[C] = 0$, в соответствии с уравнением материального баланса получаем: $[A] + [B] + [C] = [A]_0$, $d[A] + d[B] + d[C] = 0$.

Продифференцировав уравнение для скорости изменения концентрации B еще раз по

времени, получим выражение $\frac{d^2[B]}{dt^2} = \frac{k_1 d[A]}{dt} - (k_{-1} + k_2) \frac{d[B]}{dt}$. В результате подстановки

значения $\frac{d[A]}{dt}$ из первого кинетического уравнения и $[A]$ из второго оно преобразуется

$$B \frac{d^2[B]}{dt^2} + (k_1 + k_{-1} + k_2) \frac{d[B]}{dt} + k_1 k_2 [B] = 0.$$

По Эйлеру такое дифференциальное уравнение второго порядка с одной зависимой переменной и постоянными коэффициентами имеет частное решение $[B] = e^{pt}$. Тогда 2-ая и 1-ая производные равны соответственно $p^2 e^{pt}$ и pe^{pt} , и уравнение преобразуется в квад-

ратное: $p^2 + (k_1 + k_{-1} + k_2)p + k_1 k_2 = 0$, корни которого равны:

$$p_{1,2} = -\frac{1}{2} \left[k_1 + k_{-1} + k_2 \pm \sqrt{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2 - 4k_1 k_2} \right]. \text{ Примем } -p_1 = r_1 \text{ и } -p_2 = r_2, \text{ где } r_{1,2}$$

есть корни характеристического уравнения с обратным знаком. Т.е. $[B] = l_1 e^{r_1 t} + l_2 e^{r_2 t}$ и $\frac{d[B]}{dt} = -l_1 r_1 e^{-r_1 t} - l_2 r_2 e^{-r_2 t}$. Значения постоянных l_1 и l_2 найдем из начальных условий:

при $t = 0$ и $[B] = 0$, и $l_1 + l_2 = 0$, а из уравнения скорости расщепления вещества B имеем:

$$\left(\frac{d[B]}{dt} \right)_{t=0} = k_1 [A]_0. \text{ С учетом этих соотношений имеем } k_1 [A]_0 = -l_1 r_1 - l_2 r_2 \text{ и}$$

$$l_2 = -l_1 = \frac{k_1 [A]_0}{r_1 - r_2}, [B] = \frac{k_1 [A]_0}{r_2 - r_1} (e^{-r_1 t} - e^{-r_2 t}). \text{ Дифференцируя по времени, найдем значения}$$

первой и второй производных, а после подстановки найденных выражений в дифференциальное уравнение вто-

рой стадии и интегрирования получим следующее выражение:

$$[A] = \frac{[A]_0}{r_2 - r_1} \left[(r_1 - k_{-1} - k_2) e^{-r_1 t} - (r_2 - k_{-1} - k_2) e^{-r_2 t} \right], \text{ но, т.к. } (r_1 - k_{-1} - k_2) = r_2 - k_1, \text{ и}$$

$$(r_2 - k_{-1} - k_2) = r_1 - k_1, \text{ то } [A] = \frac{[A]_0}{r_2 - r_1} \left[(r_2 - k_1) e^{-r_1 t} - (r_1 - k_1) e^{-r_2 t} \right].$$

Из уравнения материального баланса найдем

$$[C] = [A] \left[1 - \frac{r_2}{r_2 - r_1} e^{-r_1 t} + \frac{r_1}{r_2 - r_1} e^{-r_2 t} \right]. \text{ Аналогичный результат и даже быстрее получим}$$

при использовании операторного метода.

Перейдем теперь к анализу полученного решения. Прежде всего, отметим некоторые соотношения величин r_1 и r_2 . Очевидны: $r_1 + r_2 = k_1 + k_{-1} + k_2$;

$$r_2 - k_1 = k_{-1} + k_2 - r_1 \text{ и } (r_1 - k_1)(r_2 - k_1) = -k_1 k_{-1}, r_1 - r_2 = [(k_1 + k_{-1} + k_2) - 4k_1 k_2]^{0,5}.$$

Разберем теперь возможные случаи кинетических режимов в этой системе. Начнем с анализа возможности стационарности по B . Строго, значение производной $d[B]/dt$ равно

нулю только в точке максимума кривой изменения концентрации вещества B во времени. Но, предположив, что при малых изменениях ее можно считать постоянной (квазистационарность), найдем условия, при которых с определенной точностью это допущение справедливо. Постоянству концентрации вещества B во времени отвечает условие равенства скоростей его расщепления и образования или равенство единице их отношения D . Согласно первым двум уравнениям этого параграфа это отношение имеет вид $D = \frac{(k_{-1} + k_2)[B]}{k_1[A]} = 1$. Подставим вычисленные выше значения концентраций A и B ,

сократим подобные и получим:
$$D = \frac{(k_{-1} + k_2)(e^{-r_1 t} - e^{-r_2 t})}{[(r_2 - k_1)e^{-r_1 t} - (r_1 - k_1)e^{-r_2 t}]}$$
 или
$$D = \frac{(k_{-1} + k_2)(e^{-(r_1 - r_2)t} - 1)}{[(r_2 - k_1)e^{-(r_1 - r_2)t} - (r_1 - k_1)]}.$$

Поскольку константы положительны, то $r_1 - r_2 > 0$ и при больших значениях времени экспонента и выражение $\frac{r_2 - k_1}{r_1 - k_1} e^{-(r_1 - r_2)t}$ будут стремиться к нулю и

$$D \approx \frac{k_{-1} + k_2}{r_1 - k_1}.$$

Вернемся к соотношениям величин $r_{1,2}$ и $k_{1,2}$. При значениях $k_2 \ll k_1$ и k_{-1} , пренебрегая в последнем выражении величинами k_2 и $4k_1 k_2$, можем r_1 положить равным $k_1 + k_{-1}$. Тогда $D = \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1}} \approx 1$. Т.е. стационарность по веществу B наблюдается при малых значениях константы скорости превращения его в конечный продукт C .

Теперь рассмотрим случай, когда $k_2 \gg k_1$ и k_{-1} . Покажем, что при этом $r_1 = k_2$, а $r_2 = k_1$. Действительно, представим $r_{1,2}$ в виде:

$$r_{1,2} = \frac{1}{2} \left[k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_{-1}}{k_2} + 1 \right) \pm k_2 \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_{-1}}{k_2} + 1 \right)^2 - 4 \frac{k_1}{k_2}} \right].$$

При малых значениях x считаем

$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{x}{2}$, и также получим приведенный выше результат. После подстановки

значения r_2 выражение для D примет вид $D = \frac{k_{-1} + k_2}{k_2 - k_1}$, что при $k_2 \gg k_1$ и k_{-1} дает $D \approx 1$.

Рассмотрим теперь условия, при выполнении которых можно считать первую стадию равновесной – приближение квазиравновесия. При равновесии на первой стадии

концентрация B равна $[B]_{равн} = \frac{k_1[A]_{равн}}{k_{-1}}$. Скорость стадии образования продукта можно

выразить двумя уравнениями: $\frac{k_1 k_2 [A]_{равн}}{k_{-1}}$ или $k_2 [B]$. Очевидно, что в данном случае

критерием выполнимости нашего допущения будет равенство двух последних выражений

или $D = \frac{k_{-1}[B]}{k_1[A]}$. Это равносильно допущению равновесия на первой стадии. Подставляя,

как и выше, вычисленные значения $[B]$ и $[A]$ и проводя несложные преобразования,

получим: $D = \frac{k_{-1}(e^{-(r_1-r_2)t} - 1)}{(r_1 - k_1) \left(\frac{r_2 - k_1}{r_1 - k_1} e^{-(r_1-r_2)t} - 1 \right)}$. При больших значениях времени можно

считать, что $D = \frac{k_{-1}}{r_1 - k_1}$ или, вспомнив соотношения r_1 и r_2 , $D = k_1 - \frac{r_2}{k_1}$. Анализ

полученных выражений, показывает, что равновесие может наблюдаться только при малой величине k_2 , что позволяет считать скорость второй стадии равной нулю.

Общим подходом к оценке квазистационарности в сложной системе является теорема Тихонова. Теорема Тихонова позволяет определить в системе дифференциальных уравнений "быстрые" уравнения, – т.е. те, которые описывают поведение переменных (концентраций), быстро достигающих стационарного состояния. Имеем полную систему

дифференциальных уравнений I: $\begin{cases} \dot{x} = f(x, y) \\ \dot{y} = g(x, y) \end{cases}$ или в безразмерных переменных

вырожденную систему: $\begin{cases} \dot{\tilde{x}} = f(\tilde{x}, \tilde{y}) \\ \varepsilon \dot{\tilde{y}} = g(\tilde{x}, \tilde{y}) \end{cases}$. После такой подстановки $t = \tau/\varepsilon$. При $\varepsilon = 0$ получим

вырожденное решение II: $\begin{cases} \tilde{x} = f(\tilde{x}, \tilde{y}) \\ 0 = g(\tilde{x}, \tilde{y}) \end{cases}$. По Тихонову решение системы II стремится к

решению для системы I при положительном значении $\varepsilon \rightarrow 0$ и при $t \geq \tau$, где $\tau \approx \varepsilon \ln |\varepsilon|$.

Условиями применимости являются:

1. система алгебраических уравнений имеет изолированный корень, соответствующий стационарному состоянию для данной переменной,
2. начальное состояние системы соответствует области притяжения этого корня,
3. система отвечает условиям теоремы Коши, т.е. правые части дифференциальных уравнений непрерывны со всеми производными.

Решая алгебраическое уравнение, получаем квазистационарное значение y .

Последовательно-параллельная реакция.

Рассмотрим превращение, в котором $A \rightarrow B$, k_1 (1-ый порядок), $A + B \rightarrow C$, k_2 (2-ой порядок). Система дифференциальных уравнений имеет вид: $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A][B]$,

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[A][B] \text{ и } \frac{d[C]}{dt} = k_2[A][B] = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} \right),$$
 где последнее уравнение -

линейно зависимое по уравнению материального баланса. Если продифференцировать второе уравнение еще раз по времени и сложить их вместе, то получится нелинейное

$$\text{дифференциальное уравнение вида: } (k_1 - k_2[B]) \frac{d^2[B]}{dt^2} + k_2 \left(\frac{d[B]}{dt} \right)^2 + (k_1^2 - k_2^2[B]^2) \frac{d[B]}{dt} = 0,$$

которое не решается в общем виде. Для анализа поведения системы во времени воспользуемся приемом исключения его как переменной:

$$\frac{d[B]/dt}{d[A]/dt} = \frac{d[B]}{d[A]} = \frac{k_1[A] - k_2[A][B]}{-k_1[A] - k_2[A][B]} = \frac{[B] - D}{[B] + D}, \text{ где } D = \frac{k_1}{k_2}.$$
 Отсюда $\frac{[B] + D}{[B] - D} d[B] = -d[A]$ и

после интегрирования при условии $[B]_0 = 0$ получаем $[B]_0 + 2D \ln\left(\frac{D - [B]}{D}\right) = [A] - [A]_0$ или

$$\frac{[B]}{D} + 2 \ln\left(1 - \frac{[B]}{D}\right) = -\frac{[A]_0}{D} \left(1 - \frac{[A]}{[A]_0}\right).$$
 Поскольку скобка в правой части соответствует

степени превращения исходного вещества A , то она всегда меньше единицы и больше нуля. Таким образом, левая часть уравнения всегда отрицательна. Отношение $[B]/D$ положительно, а это дает отрицательное значение логарифма. Следовательно, $[B]/D < 1$, а значение логарифма по абсолютной величине больше значения $[B]/D$. При полном расходе вещества A некоторое количество B еще будет оставаться. Оно определится

$$\text{величиной } D \text{ и значением начальной концентрации вещества } A: \frac{[B]}{D} + 2 \ln\left(1 - \frac{[B]}{D}\right) = -\frac{[A]_0}{D}.$$

Концентрация вещества B стремится к предельной величине D при $[A]_0/D \gg 1$. При малых степенях превращения отношение $[B]/D$ стремится к нулю. При значении $[A]_0/D = 0,01$ даже при степени превращения, равной 1, значение $[B]/D$ составляет 0,014. Интересно отметить, что, хотя B является промежуточным веществом, максимума на зависимости его количества от времени протекания реакции не наблюдается.

Рассмотрим кинетическую схему $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ и $B + C \rightarrow D$. И в этом случае решение системы дифференциальных уравнений получить невозможно. Но, воспользовавшись приемом исключения времени как переменного, при условии, что $[C]_0 = 0$ можно получить

уравнение связи концентраций веществ A и C $[C] = \frac{[A]}{K-1} \left[1 - \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{K-1} \right]$, где $K = k_2/k_{-1}$.

Из этого уравнения находим значение K . Изучив отдельно вторую реакцию, определяем значение k_2 и окончательно k_1 .

Во многих случаях, когда это обосновано соотношением значений констант скорости простых реакций, для анализа сложных схем используют приближения квазистационарности и квазиравновесия.

В качестве примера можно представить вывод уравнения Михаэлиса - Ментен (ММ), интересной особенностью которого является возможность интерпретации кинетики превращения субстрата уравнением первого порядка при малых его концентрациях, и нулевого при больших. Это зависит от соотношения значений константы Михаэлиса (или константы диссоциации фермент-субстратного комплекса) и концентрации субстрата.

Превращение описывается схемой: $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} P + E$, где E - фермент, S - субстрат, ES

- фермент - субстратный комплекс, P - продукт. Понятно, что $[E]_0 = [E] + [ES]$. В соответствии с принципом

стационарности $\frac{d[ES]}{dt} = k_1\{[E]_0[S] - [ES][S]\} - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$. Тогда

$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$ и скорость превращения

$r = k_2[ES] = \frac{k_1k_2[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[E]_0}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} [S]$. Обозначив $(k_{-1} + k_2)/k_1 = K_M$ (константа

Михаэлиса), окончательно получаем для стационарной скорости превращения:

$$r = \frac{k_2[E]_0}{[S] + K_M} [S].$$

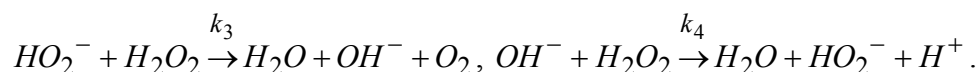
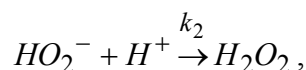
При анализе кинетики Михаэлиса - Ментен впервые было получено уравнение скорости превращения, порядок которого по концентрации субстрата переменный. При $[S] \gg K_M$ получим предел скорости $r_{\max} = V = k_2[E]_0$ и кинетику нулевого порядка по субстрату. При малых концентрациях субстрата, если $[S] \ll K_M$ будет выполняться первый порядок. Отметим еще некоторые особенности уравнения. При $[S] = K_M$ скорость $r = 0,5 r_{\max}$. А при малых временах проведения реакции уравнение баланса упрощается: $[S]_0 = [S] + [ES] + [P] \approx [S]$. Понятно, что $[E] \ll [S]$ и $[ES] \ll [S]$, и при малых значениях t продуктов мало. Начальные скорости вычисляются следующим образом

$$r = \frac{k_2[E]_0}{[S]_0 + K_M} [S]_0.$$

Для ферментов достаточно типичны значения $k_1 = 10^7$ 1/М.с, $k_{-1} = 10^3$ 1/с, k_2 (каталитическая константа) = 100 1/с. Анализ кинетической схемы Михаэлиса-Ментен численными методами при вышеупомянутых значениях констант скорости и начальных концентрациях $[E]_0 = 10^{-8}$ моль/л и $[S]_0 = 10^{-4}$ моль/л показал, что стационарность по ES при точности анализа 5% соблюдается в интервале времени проведения реакции от 0,002 с до примерно 80 с. Если рассмотреть реакцию как равновесную на стадии образования фермент-субстратного комплекса (приближение квазиравновесия), то можно выразить концентрацию ES через константу равновесия связывания K_S и тогда скорость реакции будет выражаться как $r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_S + [S]}$, где $K_S = \frac{k_{-1}}{k_1}$. Уравнения по форме совпадают и $K_M = K_S + k_2/k_1$. Если будет выполняться условие $k_2 \ll k_1$, то $K_M \approx K_S$. Иногда это условие выполняется. Так для трипсина, ускоряющего гидролиз бензоил-L-аргинина, $K_M = 1.10^{-5}$ М, а $K_S = 0,6.10^{-5}$ М. Но для превращения сахарозы под действием инвертазы дрожжей $K_M = 3.10^{-2}$ М, а $K_S = 9,1.10^{-3}$ М.

Другим примером использования принципа квазистационарности может быть вывод кинетического уравнения разложения пероксида водорода в кислой среде.

Предполагаемая схема процесса содержит 4 простые реакции: $H_2O_2 \xrightarrow{k_1} HO_2^- + H^+$,



Суммарное уравнение процесса $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$. Соотношение констант скорости позволяет предположить стационарность по отрицательно заряженным промежуточным частицам:

$$\frac{d[HO_2^-]}{dt} = k_1[H_2O_2] - k_2[HO_2^-][H^+] - k_3[HO_2^-][H_2O_2] + k_4[OH^-][H_2O_2] = 0 \quad \text{и}$$

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = k_3[HO_2^-][H_2O_2] - k_4[OH^-][H_2O_2] = 0. \quad \text{Из второго уравнения находим}$$

выражение для концентрации $[OH^-] = \frac{k_3[HO_2^-]}{k_4}$ и, подставляя полученное выражение в

$$\text{первое уравнение, концентрацию } [HO_2^-] = \frac{k_1[H_2O_2]}{k_2[H^+]}$$

Скорость получения продуктов определяется скоростью третьей стадии кинетической схемы, и при стационарности получаем $r = k_3[HO_2^-][H_2O_2] = \frac{k_1k_3[H_2O_2]^2}{k_2[H^+]}$.

При большой концентрации пероксида это уравнение дает кинетику – 1 порядка по ионам водорода.