

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

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/all.pdf>)

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

Предисловие

Настоящее учебное пособие является первой частью готовящейся к изданию книги по программе дисциплины «Физическая химия. Кинетика и катализ».

В основу издания положено содержание лекций, читаемых автором в течение многих лет на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова студентам специализированной 410 группы «Высокомолекулярные соединения», а также материал, используемый автором при проведении семинаров (по физической химии - для студентов специализированной физико-химической 311 группы, и по математическим методам в химии – для студентов специализированной 413 группы химиков-вычислителей). Отдельные разделы использованы при чтении спецкурса студентам – дипломникам 414 группы.

Настоящий выпуск содержит материал по разделу «*Феноменологическая Химическая Кинетика*».

Изложены основные понятия и постулаты химической кинетики, дан анализ кинетики процессов в статическом и проточном реакторах, рассмотрены некоторые нетрадиционные методы изучения кинетики химических реакций, а также приведены особенности цепных, автокаталитических и колебательных реакций. Обсуждены также методы анализа сложных реакций с использованием линейной алгебры и теории графов.

В последующих двух частях будет изложен материал разделов:

«Теоретические основы химической кинетики» и «Катализ».

Материал выпусков данного учебного пособия несколько шире читаемого автором лекционного курса и предназначен для углубленного изучения отдельных ключевых вопросов физической химии.

Автор благодарен проф. Н.Ф. Степанову, проф. Б.В. Романовскому и доц. Л.Е. Китаеву за ценные замечания при неоднократном обсуждении отдельных вопросов курса.

А также м. н. с. Е.Я. Ермаковой, помощь которой при редактировании и оформлении текста сделала возможной подготовку книги к изданию.

Особая признательность автора студентам 410, 311, 413 и 414 групп химического факультета МГУ, работавшим с книгой в ее электронном варианте и сделавшим ряд очень полезных замечаний и дополнений.

Автор был бы признателен за предложения от читателей, направленные на совершенствование учебного материала.

Химическая кинетика и катализ.

Предмет химической кинетики.

Основными разделами физической химии являются строение вещества, химическая термодинамика и химическая кинетика. Изучая свойства веществ в разделе «Строение молекул», можно получить представление о возможной реакционной способности какой-либо молекулы (отдавать протон, присоединять другие молекулы по двойной связи и т.п.) и составить уравнение предполагаемой химической реакции. Анализ термодинамических свойств системы позволяет определить направление химического превращения, оценить соотношение исходных веществ и получаемых продуктов при достижении равновесия.

Так, из расчета термодинамического равновесия следует, что при температурах выше 250 - 300°С предпочтителен термический крекинг углеводородов с образованием олефина и парафина, а ниже - алкилирование парафина олефином. Причем при изменении температуры значение константы равновесия может изменяться на несколько порядков: при взаимодействии этана и этилена с образованием н-бутана при 300К константа равновесия, K_p , равна $1,48 \cdot 10^9$, а при 800К 0,11. Еще большая разница для дегидрирования циклогексана до бензола и водорода: $K_p(300\text{К}) = 1,15 \cdot 10^{-17}$, $K_p(800\text{К}) = 1,46 \cdot 10^8$. Однако, термодинамический анализ, рассматривая начальные и конечные состояния системы, не дает ответа на два важных вопроса: как происходит превращение и будет ли оно протекать с заметной скоростью за определенное время. Самый наглядный пример: в системе H_2 , O_2 и H_2O термодинамически выгодно образование воды, однако смесь водорода и кислорода может существовать длительное время без химического взаимодействия. Введение платины при комнатной температуре приводит к воспламенению. Другим примером может быть синтез аммиака при комнатной температуре. По термодинамическим соображениям эта реакция возможна ($\Delta G^0 < 0$). Но, очевидно, что одновременное соударение 4-х молекул ($N_2 + 3H_2$) в газовой фазе маловероятно, т.е. реакция получения аммиака состоит из нескольких стадий. Причем первая из них имеет довольно значительное положительное изменение ΔG^0 , поэтому даже в присутствии гетерогенных катализаторов она при комнатной температуре в заметной степени не протекает. Можно получить и хранить бутен-1, но по термодинамическим расчетам при 300К в равновесии будут находиться (в мольных долях): бутена -1 0,01, цис-бутена -2 0,06, транс-бутена - 2 0,21 и изобутена 0,72. В присутствии оксида алюминия превращение бутена - 1 будет наблюдаться, но в начале в продуктах будет больше термодинамически менее стабильного цис - бутена-2.

Очевидно, что достаточно сложные молекулы могут превращаться в целый набор различных продуктов. Например, этиловый спирт способен давать олефин, эфир, альдегид, ки-

кислоту, дивинил. Понятно, что скорости этих процессов и вероятность преимущественного получения какого-либо продукта зависят от условий опытов, различных воздействий на систему, в частности, от присутствия катализатора, облучения. В свою очередь многие продукты реакции способны к дальнейшим превращениям. А развитие теории и техники эксперимента привело к пониманию того, что большая часть превращений происходит с образованием неустойчивых промежуточных соединений. Следовательно, для рассмотрения поведения системы важны не только ее начальное и конечное состояния, но и путь достижения последнего.

Взаимодействие молекул разной природы протекает с разрывом одних и образованием других химических связей. Из разделов строения вещества и химической термодинамики известно, что энергия межмолекулярного взаимодействия нейтральных молекул превышает kT , энергию относительного движения молекул, только при их практически непосредственном контакте (расстояние между молекулами порядка 1Å), т.к. кривая потенциала взаимодействия крутая. Для заряженных частиц это расстояние будет больше.

	Потенциал	E	$T(K)$
Ион - ион	$Z_1Z_2e^2/r$	278	33436
Ион - диполь	$-Z_1e\mu_2 \cos\theta/r^2$	17,4	2093
Ион – наведенный диполь	$-2\alpha_2(Z_1e)^2/r^4$	3,34	402
Диполь – наведенный диполь	$-\alpha_2\mu_1^2 (3 \cos^2\theta + 1)/2r^6$	2,17	261

E (кДж/моль) – энергия взаимодействия на расстоянии 5Å , $T(K)$ – температура, соответствующая такому же значению кинетической энергии

На бóльшие расстояния, как это показывает квантовая механика, малые частицы (электрон, протон) могут туннелировать. Так в реакции, протекающей с переносом электрона по гарпунному механизму, $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$, перескок электрона может происходить на расстоянии до 4Å . Но такие процессы в химии не так часты.

Кроме того, в газовой фазе одновременное соударение более чем двух молекул маловероятно. Как правило, превращение молекул одной химической природы (распад, изомеризация) возможно лишь при переносе энергии на исходную молекулу, происходящем в момент соударения. Известно, при одних и тех же условиях молекулы обладают различными скоростями движения (распределение Максвелла - Больцмана). Имеется также вероятность возбуждения колебательных, вращательных и электронных состояний. Эти характеристики сталкивающихся частиц влияют на скорость их взаимодействия. Определенную роль играет окружающая среда (растворитель, соударения со стенками, наличие излучения и т.п.). Становится понятным, что путь реакции может быть сложным и зависеть от свойств системы и

условий опыта.

Процессы превращений, в которых из исходных веществ, ионов, радикалов образуются новые химические вещества, ионы, радикалы, являются сложными и состоящими из нескольких последовательных стадий. Среди них могут быть чисто физические: диффузия компонентов в объеме реактора или в объеме твердой фазы, к внешней и внутренней поверхности зерна катализатора перед актом взаимодействия, которое происходит при сближении частиц на расстояние несколько Å . Кроме того, в ходе химического превращения могут образовываться новые фазы. При образовании твердой фазы на скорость ее образования влияет скорость образования зародышей и размер растущего зародыша новой фазы. В открытом реакторе легко летучий компонент может испаряться и количество его в жидкой фазе, в которой происходит взаимодействие, может уменьшаться. В гетерогенной системе будет происходить адсорбция на поверхности раздела и, если реакция происходит в адсорбционном объеме, то при быстрой стадии химического взаимодействия и отсутствии диффузионного торможения, скорость всего превращения может определяться скоростью адсорбции - физико-химического по своей природе процесса.

Т.е. наряду с химическим взаимодействием в реакционной системе могут проходить различные физические процессы. Не привлекая математику, легко понять, что в последовательных стадиях скорость превращения будет определяться скоростью самого медленного, а в параллельных – самого быстрого из происходящих процессов. И тогда скорость образования желаемого продукта может определяться не скоростью взаимодействия реагентов, а скоростью физической стадии, если ее скорость меньше скорости химического взаимодействия. Здесь химическая кинетика смыкается с физической. Физическая кинетика – микроскопическая теория процессов в неравновесных средах, изучающая процессы переноса энергии, импульса, заряда и вещества. При этом химический состав и строение молекул не изменяются. Влияние макроскопических физических процессов переноса массы и тепла на протекание процессов в химии принято называть макрокинетикой. Но может быть определяющей скоростью передачи энергии: протекание реакций под действием света (фотохимия) или при облучении частицами высокой энергии (радиационная химия). В таких случаях первая стадия поглощения энергии будет определяться не концентрациями реагентов, а интенсивностью воздействия (числом поглощенных квантов в фотохимии).

Из статистической термодинамики известно, что реагирующие молекулы обладают различной энергией поступательных и внутренних степеней свободы. Превращение будет протекать при взаимодействии молекул, обладающих энергией равной или превышающей некоторое пороговое значение – энергия активации, E . При этом доля молекул, способных к превращению, должна в ходе реакции уменьшаться. Однако процессы релаксации энергии

восстанавливают статистически равновесное распределение энергии. Таким образом, превращение молекул состоит из двух стадий: собственно химической реакции и процесса перераспределения энергии между степенями свободы. Если скорость стадии химической реакции заметно меньше скорости релаксации энергии, то скорость процесса превращения будет определяться именно этой стадией. Быстрые стадии релаксации энергии будут восстанавливать статистически равновесное распределение энергии и для объяснения закономерностей динамики химических систем можно привлекать положения статистической термодинамики. Обычно это наблюдается при выполнении соотношения $E > 5RT$. Но для процессов, в которых для превращения молекул не требуется активация, скорость может определяться перераспределением энергии – физическая стадия. Химическая кинетика имеет дело, как правило, с превращениями, скорость которых определяется химической стадией. Процессы, для которых необходимо учитывать скорость физической стадии, являются предметом неравновесной химической кинетики. Кроме того, особенно при больших значениях концентрации свойства системы не описываются уравнениями термодинамики идеальных систем, что следует учитывать и в химической кинетике. Вводят понятие коэффициента активности, и это будет неидеальная химическая кинетика.

В нашем курсе будем рассматривать, в основном, идеальную равновесную кинетику – т.е. процессы, протекающие без нарушения статистически равновесного распределения энергии по степеням свободы. В некоторых случаях будем рассматривать и процессы, скорость которых зависит и от физических стадий (фотохимия, радиационная химия, гетерогенный катализ).

Путь химической реакции называют механизмом. Это понятие подразумевает знание всех этапов превращения из исходных соединений в конечные, природы всех промежуточных соединений, распределения энергии для всех участников реакции, влияния условий проведения превращения, а в гетерогенной кинетике и свойств поверхности, характера адсорбции реагентов и продуктов, процессов тепло - и массопереноса. В формальной кинетике часто используют понятие механизма и для обозначения набора простых реакций превращения исходных веществ в продукты через определенные промежуточные состояния, достаточного для описания кинетики процесса. Однако, согласно рекомендациям ИЮПАК, в данном случае следует использовать понятие «кинетическая схема процесса» или просто схема.

Рассмотрение механизмов химических превращений, изучение влияния на них и на скорость превращения внутренних и внешних параметров и есть предмет химической кинетики. Достаточно условно можно разделить предмет статистически равновесной химической кинетики на три основных раздела.

Описание зависимости скорости реакции от времени, температуры и количества уча-

ствующих в превращении веществ, а также и других внешних воздействий на основе предполагаемой кинетической схемы - феноменологическая (формальная) кинетика. При этом может решаться как прямая задача: расчет кинетического поведения участников превращения при заданной схеме реакции и известным константам скорости, так и обратная: нахождение схемы реакции и кинетических параметров по данным опыта.

Вычисление значений констант скоростей и энергий активации реакции с использование молекулярных постоянных на основе теории строения молекул и статистической физики - теоретическая кинетика или химическая физика.

Описание закономерностей протекания химических процессов при тепло - и массопереносе - макрокинетика.

Очевидным образом нужно ввести еще несколько понятий.

Кинетика гомогенных процессов изучает реакции, протекающие в гомогенной (однородной) среде (растворы, в том числе и твердые, газовые реакции). Реагирующие вещества могут находиться в разных фазах и реакции протекают на поверхности раздела фаз - это предмет гетерогенной кинетики. В случае реакций на поверхности также можно различать гомофазные превращения (оба реагента адсорбированы) и гетерофазные (один реагент адсорбирован, другой взаимодействует ударом из газовой фазы). В газовых системах взаимодействие происходит во всем объеме реактора, в конденсированных средах реакция ограничена объемом раствора (гомогенные системы) или поверхностью раздела фаз (гетерогенные системы). Возникает понятие реакционного пространства, т.е. того объема, в котором протекает превращение.

В общем случае аппаратом для проведения химического превращения является какой либо сосуд заданного объема и содержащий реакционную смесь. В ходе превращения может происходить разогрев или охлаждение системы за счет тепла, выделяющегося или поглощающегося в ходе эксперимента. Возможно также возникновение градиентов концентрации, связанных с процессами диффузии, наличием перепада давления в узкой трубке проточного реактора. Эти изменения могут быть функциями времени или геометрии реактора.

Одновременное решение для такой многопараметрической задачи сложно или просто невозможно. Поэтому в реальных исследованиях пытаются частично или полностью устранить градиенты массы и температуры. Это позволяет провести классификацию различных режимов проведения кинетических опытов.

Реакции могут протекать при постоянном объеме (закрытые сосуды для газовых реакций или в жидкой фазе, объем которой считают обычно постоянным) или при постоянном давлении (реакции в потоке в открытой системе). В первом случае скорость реакции не зависит от положения точки измерения в объеме реактора, если устранено влияние диффузии

(созданы условия идеального перемешивания), - реактор периодического действия. В потоке скорость реакции будет меняться по объему реактора, причем можно задавать режим постоянного потока без перемешивания - режим идеального вытеснения. Если мы создаем условия, позволяющие считать концентрацию постоянной во всем объеме реактора, то будет режим полного (идеального) смешения. По аппаратному оформлению реакторы могут быть изотермическими (во время опыта температуру поддерживают постоянной) или адиабатическими (теплообмен с окружающей средой практически отсутствует). Можно проводить превращение и при постоянном изменении внешних условий - нестационарные (неизотермические). Математическое описание таких систем будет различным.

Обычно опыты проводят, измеряя концентрацию участников превращения как функцию времени опыта или скорости подачи (времени пребывания в реакторе) исходного вещества. Математическая обработка результатов опыта требует или графического дифференцирования получаемой зависимости, или интегрирования дифференциальных уравнений скорости. Такие методы называют интегральными. Если при проведении опыта использовать циркуляцию смеси со скоростью, превышающей скорости подачи исходного вещества в реактор, то градиенты концентрации отсутствуют, и непосредственно по данным опыта определяем скорость реакции. Такие методы называют безградиентными (в зарубежной литературе – дифференциальными).

Часть I. Феноменологическая кинетика.

При изучении кинетики в реакторе периодического действия получают кривую

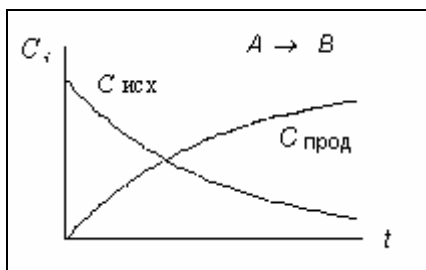


рис. 1

зависимости изменения количества участников превращения от времени: кинети́ческую кривую (рис. 1). При изучении кинетики в потоке обычно при изменении скорости подачи исходной смеси постоянного состава в реактор измеряют концентрации на выходе из реактора, а в некоторых методах и от времени. Математическое уравнение, описывающее ход кривой, можно просто подобрать на ЭВМ, но оно не будет иметь физического смысла.

Задача химической кинетики состоит в том, чтобы на основе сформулированных законов и постулатов и предполагаемой схемы получить уравнение, описывающее ход этой кривой: уравнение кинети́ческой кривой. В него обязательно входит начальная концентрация. Такое уравнение содержит постоянные при заданных условиях опыта величины, характерные для данного превращения (константы скорости, энергии активации, а иногда и константы равновесия), и позволяет выразить количество вещества в заданный момент времени. Особенностью протекания химических превращений является то, что образование продуктов в заметных количествах в разных реакциях происходит за существенно разное время. Так гидролиз сахарозы требует несколько часов, а рекомбинация метильных радикалов – несколько микросекунд. Это требует использования разнообразных методов измерений.

Глава 1. Основные определения и постулаты

Скорость химической реакции.

Обычно принято рассматривать превращение исходных веществ, количество которых в ходе эксперимента уменьшается. Для описания этого процесса во времени требуется введение понятия скорости превращения. Химическая реакция может протекать (кроме самопроизвольного распада) только при непосредственном контакте (соударении) реагирующих частиц. Если в результате соударения сразу получают только предполагаемые продукты, такую реакцию называют простой (используют и понятие элементарная) реакцией. При этом обычно преодолевается только один энергетический барьер. Однако в некоторых случаях наличие энергетического барьера не обязательно (реакции рекомбинации радикалов, взаимодействие разноименных ионов в растворе). Понятно, что такое определение реакции как элементарной при квантовохимическом рассмотрении будет нестрогим. Там простая реакция будет суммой элементарных актов превращения частиц в определенном квантовом состоянии в продукты, также характеризуемых определенным набором квантовых чисел. Так, при

взаимодействии $He^+ + O_2$ получаются He , атом O и ион O^+ , причем атом и ион кислорода могут быть в разных электронных состояниях. Поэтому более строго использовать понятие простая реакция. Если превращение состоит из нескольких простых реакций (обратимые, параллельные, последовательные и их различные комбинации), такую реакцию называем сложной.

Число актов взаимодействия с образованием продуктов в единицу времени в единице реакционного пространства называют числом пробегов реакции. Но чаще пользуются понятием скорость химической реакции, определяемой как число частиц, превращающихся или образующихся в реакции, в единицу времени в единице объема реакционного пространства, V . В газовой фазе превращение происходит во всем объема реактора, в жидкой – в объеме раствора, в гетерогенных системах – в объеме поверхностного слоя. При неизменности ориентации молекул относительно поверхности число превращающихся частиц можно относить к единице площади поверхности. Очевидно, что изменение числа частиц в единице объема реакционного пространства за счет физических процессов (испарение, разбавление, удаление из объема каким-либо другим способом) не должно входить в определение скорости химической реакции.

В опытах определяют среднюю скорость, т.е. число превратившихся (получившихся) частиц, ΔN , за конечный, хотя бы и малый промежуток времени Δt : $W = \pm \Delta N / (V \Delta t)$. Скорость химической реакции обычно считаем положительной величиной ¹.

Величина Δt должна быть выбрана с таким расчетом, чтобы за этот промежуток израсходовалось или образовалось превышающее точность выбранного метода анализа количество вещества. В пределе этот интервал не может быть меньше времени колебания атомов по связи в молекулах (10^{-13} с). Значение определяемой таким образом скорости относится к средним значениям времени, объема и числа частиц на выбранном интервале. Поскольку скорость является непрерывной функцией времени и числа частиц, можем перейти к бесконечно малой величине времени. Тогда $W = \pm dN / (V dt)$. Очевидно, что для исходного вещества dN будет отрицательно, и в уравнении для расчета скорости реакции должен быть поставлен знак $-$, а для продуктов $+$. Скорость реакции в СИ имеет размерность моль/м³·с, но обычно ее принято относить к объему, выраженному в литрах или в см³.

¹ В случае последовательных и колебательных реакций знак изменения количества вещества во времени может меняться.

Если в ходе превращения объем реакционного пространства не меняется (замкнутая система постоянного объема), то можно $dN/(Vdt)$ заменить на dc/dt , где c - концентрация вещества. Выражение для скорости превращения тогда будет иметь вид: $r = \pm dc/dt$. Если объем реакционного пространства меняется во времени (реакции в растворах при заметном различии в плотности реагентов и продуктов; сгорание топлива в цилиндре двигателя с движущимся поршнем; реакции в потоке, когда в результате реакции число молекул меняется, а давление остается практически постоянным), то это необходимо учесть. Тогда мы получим

уравнение: $\frac{d(N/V)}{dt} = \frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} - \frac{N}{V^2} \frac{dV}{dt}$, где первое слагаемое будет соответствовать скорости химической реакции со знаком минус (для исходного вещества), а второе - отражать изменение реакционного объема в ходе реакции.

Если в системе протекает реакция $\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \nu_C C + \nu_D D + \dots$, то очевидно, что скорости расходования веществ A, B, \dots и образования C, D, \dots могут различаться, если стехиометрические коэффициенты веществ различны. Поэтому используют такое определение

скорости: $r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dc_i}{dt}$, где ν_i - стехиометрический коэффициент вещества i . При такой за-

писи скорости превращения (получения) каждого вещества будут равны. Различия в способах расчета скорости могут привести к некоторым неопределенностям. Поэтому по правилам ИЮПАК рекомендовано использовать разные понятия для определения скорости.

Скорость превращения: изменение степени полноты реакции или химической переменной во времени: $d\xi/dt$ {моль/с}. В этом выражении использовано понятие степени пол-

ноты реакции (химическая переменная, введенная Жуге - Де Донде), $\xi = \frac{N_i - N_{i,0}}{\nu_i}$, и

$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$. В начале реакции $\xi = 0$. Тогда нет необходимости учитывать стехиометри-

ческие коэффициенты, и химическая переменная всегда положительна.

Существует понятие скорости реакции (удельной скорости превращения): $\nu = \frac{d\xi}{Vdt}$.

Такую скорость обычно обозначают как ν , что представляется не вполне удобным, так как аналогичный символ используется при расчетах скорости подачи вещества в проточный ре-

актор. При постоянном объеме $\nu = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc}{dt}$. Отметим, что так скорость реакции можно опре-

делить только при постоянной и известной стехиометрии. Величину dc/dt обозначают также как r : скорость изменения концентрации вещества. Можно также использовать обозначение r_p - скорость, определяемая по изменению давления и т.п., указывая в виде индекса параметр,

по которому производится расчет (поверхностные концентрации, объемные). Значения v и r могут различаться по абсолютной величине и будут равны только при стехиометрическом коэффициенте равном 1.

В кинетических исследованиях часто используют безразмерную величину, характеризующую глубину протекания реакции: степень превращения, т.е. количество превратившегося вещества (или концентрация), отнесенное к исходному количеству (концентрации) и обозначаемую обычно как u или α .

Основной постулат химической кинетики

Химическое превращение происходит при взаимодействии молекул, т.е. скорость пропорциональна числу соударений молекул, а, следовательно, и их концентрации, что следует из статистической термодинамики. Это справедливо и для реакций распада, требующих энергии активации. Отсюда следует важный вывод о том, что при постоянной температуре среды скорость простой реакции в любой заданный момент времени пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в этот момент времени, возведенных в степень, соответствующую стехиометрическому коэффициенту. Это правило неоднократно подтверждено опытами и составляет содержание основного постулата химической кинетики. Последний применим при небольших концентрациях исходных веществ (при больших может возникнуть необходимость введения коэффициента активности) и только к простым реакциям, так как в сложных скорость превращения вещества может определяться скоростью протекания нескольких простых реакций и задается несколькими слагаемыми. Далее увидим, что этот постулат тесно связан с законом действующих масс в термодинамике.

Очевидно, что в химической кинетике при рассмотрении реакций взаимного превращения веществ при неизменном элементном составе в закрытой системе достаточно точно должен выполняться закон сохранения массы (сейчас измерен дефект массы для некоторых реакций, но его величина пренебрежимо мала). Это позволяет записывать уравнения материального баланса, упрощающие в ряде случаев вычисления. В изолированных системах также достаточно точно выполним и закон сохранения энергии.

Уравнение, отражающее зависимость скорости реакции от концентраций участников превращения, называют кинетическим. В него могут и не входить начальные концентрации. В соответствии со сказанным, для реакции $\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \nu_C C + \nu_D D + \dots$, мы можем определить скорость (r_c) изменения концентрации вещества A при постоянном объеме по уравнению:

$$r_c = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} \dots$$

При протекании химических реакций частицы в системе, как правило, статистически независимы, т.е. будет верно утверждение, что при увеличе-

нии концентрации A в n раз скорость увеличится в n^{ν_A} раз.

Вернемся к основному постулату химической кинетики. Область определения концентрации c положительна: $0 \leq c_i \leq \infty$, а k – коэффициент пропорциональности, не зависящий от нее. При значениях $c = 1$, он равен удельной скорости химической реакции и называется константой скорости химической реакции. В случае сложных процессов такой коэффициент пропорциональности в последнее время принято определять как кинетический коэффициент. Ниже будет показано, что он может быть комбинацией нескольких констант скорости отдельных простых стадий. Для элементарных актов аналогичной характеристикой будет вероятность перехода исходных веществ в определенном квантовом состоянии в конечные также в определенном квантовом состоянии, как бы микроскопическая константа скорости.

Коэффициент ν_i (порядок по веществу) соответствует числу молекул вещества, участвующих в превращении в случае простых реакций (стехиометрическому коэффициенту), или означает степень, в которую надо возвести соответствующую концентрацию для сложных. В последнем случае порядок по веществу в кинетическом уравнении может быть и не целым числом. Сумма порядков по каждому из превращающихся веществ дает порядок реакции. Так процесс $A + B \rightarrow \dots$, в котором порядки по A и B первые, будет реакций второго порядка.

В закрытой системе при постоянном подводе одного из веществ, обеспечивающем его концентрацию постоянной, или при содержании мало растворимой твердой фазы при условии, что скорость растворения велика, скорость превращения не будет зависеть от общего количества данного вещества в системе (нулевой порядок по данному веществу). Если в закрытой системе одно из исходных веществ присутствует в значительном избытке и его концентрация в пределах точности измерения не изменяется во времени, то мы получаем по нему псевдонулевой порядок. Очевидно, что истинно нулевого порядка в этом случае быть не может, а проявление подобной кинетической закономерности зависит от точности эксперимента. В таких случаях определяем эффективную константу скорости – произведение истинной константы и концентрации не изменяющегося количественно вещества.

Решение кинетического уравнения при задаваемых граничных условиях дает возможность установить связь изменения концентрации во времени и начальных концентраций, т.е. получить уравнение кинетической кривой. По теореме Коши – Липшица – Горовица для функции $dc/dt = f(k,c)$ (f – автономная функция, т.к. t не входит в правую часть уравнения) при заданном при $t = 0$ значении c_0 существует единственное решение. Это есть математическая основа феноменологической химической кинетики. При решении надо учитывать, что может быть лимитирующий компонент, т.е. исходное количество которого таково, что в соответствии со стехиометрией реакции он может прореагировать целиком, а другие, количе-

ство которых больше, останутся еще в заметных количествах. Скорость реакции лучше в таком случае можно выражать через лимитирующее вещество, принимая (при большом избытке) количества остальных постоянными.

Определить скорость химической реакции можно графическим дифференцированием кинетической кривой. В соответствии с формой записи скорость химической реакции имеет размерность моль/л.с, а размерность константы скорости зависит от значений показателей степени, в которых концентрации реагентов входят в кинетическое уравнение (порядка по каждому веществу). Абсолютная величина константы скорости зависит от размерности концентрации и времени.

Введем понятие молекулярности реакции, под которой будем понимать число молекул каждого из веществ, участвующих в превращении. Очевидно, что молекулярность реакции равна сумме молекулярностей по каждому из компонентов. Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают и значение это, как правило, не превышает 3. Объясняется это тем, что даже тройное соударение маловероятно: число тройных соударений в газовой фазе при не очень больших давлениях примерно на 20 порядков меньше числа двойных. Исключение составляют реакции в растворе, где за счет образования сольватных комплексов тройные соударения более вероятны, чем в газовой фазе. В сложных реакциях порядок и молекулярность обычно не совпадают. Так очевидно, что реакция $3KClO \rightarrow KClO_3 + 2KCl$ сложная, и ее можно представить как двухстадийную:



Каждая простая реакция в этой схеме бимолекулярна.

Для дальнейшего анализа кинетических зависимостей нам понадобятся понятия обратимой и необратимой реакций. Из термодинамических соображений следует, что любая реакция должна проходить в обоих направлениях - образование продуктов и их превращение в исходные соединения. Однако в случае больших значений константы равновесия количество исходных веществ в равновесии ничтожно мало и зачастую не может быть экспериментально определено. В соответствии с точностью используемого метода анализа мы можем перестать замечать исходные вещества в реакционной среде при разных значениях их начальных концентраций. В таких случаях можно говорить о том, что реакция прошла полностью, т.е. она необратима. Несмотря на условность понятия "необратимая реакция", такой прием позволяет упростить математические преобразования и широко используется в химической кинетике.

Глава 2. Кинетика простых необратимых реакций в реакторе периодического действия

Будем рассматривать в этом разделе реакции, протекающие в гомогенной среде при постоянном объеме реакционного пространства. Пусть в каждый момент времени концентрации всех веществ постоянны по всему объему (скорость диффузии много больше скорости химической реакции). Допустим также, что условия опыта позволяют поддерживать температуру постоянной во времени и по всему объему реактора.

Для необратимых реакций присутствие некоторых количеств продуктов в системе в начальный момент времени не влияет на скорость реакции и при введенных выше условиях текущая (значение в заданный момент времени) концентрация получающегося вещества будет больше определяемого по уравнению кинетической кривой значения на величину начальной концентрации.

Параграф 1. Реакции первого порядка.

Рассмотрим реакцию первого порядка: $A \rightarrow \sum v_i P_i$, где P_i означает один из продуктов, а знак \rightarrow указывает на то, что реакция протекает в одном направлении. Если $[A]$ - текущая концентрация вещества, то по основному постулату химической кинетики скорость превращения A будет определяться как $r = -d[A]/dt = k[A]$. Разделяя переменные и интегрируя при начальных условиях: $[A] = [A]_0$, $t = 0$, получим решение $[A] = [A]_0 e^{-kt}$. Здесь k - константа скорости реакции первого порядка. Используют и другие обозначения: a - начальная концентрация исходного A , x - концентрация A , превратившегося в продукты к моменту времени. При этом $(a - x)$ будет соответствовать концентрации вещества A в момент времени t (текущая концентрация A). Тогда выражение для скорости реакции имеет вид:

$$r = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$
. После разделения переменных и интегрирования при начальных условиях: при $t = 0$ $(a - x) = a$, получим $\ln \frac{a}{a-x} = kt$ или $a - x = a \exp(-kt)$ и $x = a[1 - \exp(-kt)]$.

Из полученных формул можно сделать следующие выводы:

- На графике в координатах $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ от t получим прямую.
- Время превращения исходного вещества на $1/2$ не зависит от начальной концентрации, $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

- Концентрация исходного вещества при бесконечном времени будет равной нулю.
- Скорость реакции будет также выражаться экспонентой: $r = k[A]_0 \exp(-kt)$.
- Величина $1/k$ имеет размерность времени. Подстановкой в кинетическое уравнение получим, что при $t = 1/k$ начальная концентрация A уменьшается в “ e ” раз.

Далее проведем некоторые преобразования. Положим, что в начале число молекул A равным N_{A_0} , а к моменту времени t : N_A . Очевидно, что $dN_A = kN_A dt$. Т.е. dN_A равно числу молекул, прореагировавших за время от t до $t + dt$. По теореме о среднем и с учетом выражения для dN_A можно определить среднее время жизни молекулы $\langle t \rangle$ или τ

$$\langle t \rangle = \frac{1}{N_{A_0}} \int_0^{N_{A_0}} t dN_A = \frac{1}{N_{A_0}} \int_0^{\infty} kt N_{A_0} \exp(-kt) dt, \text{ т.к. } N_A = N_{A_0} \exp(-kt). \text{ (При переходе в пре-}$$

делах интегрирования от N_A к t меняем знак выражения под интегралом). Предел, равный бесконечности, вводим из вышеупомянутого вывода о бесконечном времени достижения концентрации исходного вещества, равной нулю. Умножим и поделим полученное выраже-

$$\text{ние на } k: \langle t \rangle = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} (kt) \exp(-kt) d(kt) = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} n \exp(-n) dn = \frac{1}{k}.$$

Интегрирование (под интегралом Γ функция Эйлера) дает результат $\langle t \rangle = 1/k$, т.е. константа скорости реакции имеет смысл среднего времени жизни молекул исходного вещества, так называемое характеристическое время реакции.

Вспомнив, что скорость определяется касательной к кинетической кривой, получим еще одно важное соотношение. Начальная скорость превращения A равняется $\frac{[A]_0}{t_0}$, где t_0 - время

пересечения касательной к начальному участку кинетической кривой с осью времени. Отсюда, с учетом кинетического уравнения, следует, что $\frac{[A]_0}{t_0} = k[A]_0$, т.е. $t_0 = 1/k = \tau$.

Т.е. при любых начальных концентрациях $[A]_0$ касательные к начальному участку (начальные скорости) пересекут ось t при одном и том же значении, соответствующем среднему времени жизни молекул (рис. 2). Рассмотрим теперь основную формулу кинетической

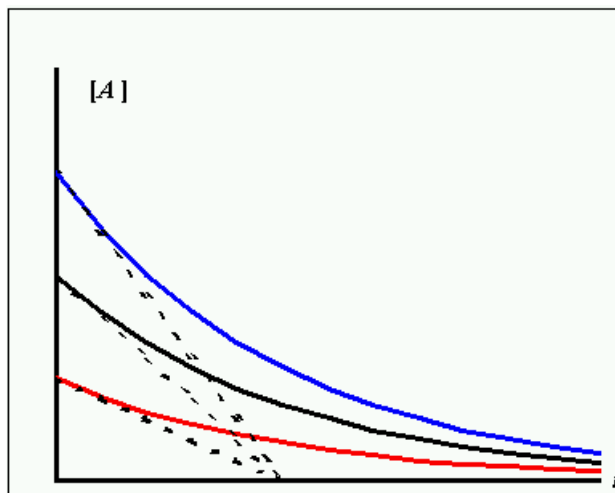


рис. 2

тики реакции первого порядка: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$. Строго говоря, протекание процесса превращения состоит из двух стадий: физической - перераспределение энергии и установление статистического равновесного распределения энергии и химической - собственно превращение молекул. В химической кинетике полагаем, что частицы статистически независимы, т.е. устанавливается равновесное распределение молекул по энергиям. Тогда при увеличении концентрации в n раз, скорость реакции растет также в n раз. Если умножить $[A]$ на постоянный коэффициент n , то получаем уравнение $-\frac{dn[A]}{dt} = kn[A]$. Поскольку n постоянная величина, то уравнение преобразуется в исходное. Отсюда следуют два важных вывода. Во-первых, при изучении кинетики реакции первого порядка можно измерять не концентрацию, а любой из параметров, постоянно пропорциональный ей во всем интервале концентраций. Во-вторых, кинетические кривые, измеренные при разных начальных концентрациях, можно привести к одной, если концентрации поделить на коэффициент их отношения к одной из них, выбранной в качестве стандартной. Такой способ обработки экспериментальных данных назовем инвариантом первого рода. Это так же, как и независимость $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации, может быть критерием выполнимости кинетики реакции 1-го порядка.

Если при изучении кинетики превращения мы измеряем концентрацию реагентов, то при постоянном объеме стехиометрия реакции (число получающихся различных продуктов) не важна. Но если за ходом превращения следить по изменению давления, как это часто делают в газовой фазе, то стехиометрия реакции может влиять на результаты расчетов.

Например, кинетику разложения ацетона в газовой фазе можно изучать по изменению давления. В ходе реакции образуется три различных вещества, т.е. давление в системе будет расти. Рассмотрим общий случай смеси идеальных газов. Если в начале было только исходное вещество и образуется n продуктов (реакция $P \rightarrow nP_x$), то текущее давление $P = P_0 - P_x + nP_x$. Здесь P_0 - начальное давление, а P_x уменьшение давления за счет превращения исходного вещества. Текущее давление исходного вещества $P_A = P_0 - P_x$ и $P_A = \frac{nP_0 - P}{n-1}$. Для разложения ацетона получим $P_A = \frac{3P_0 - P}{2}$.

На практике достаточно трудно определить время начала реакции, поэтому расчет по приведенным выше формулам не всегда корректен. Из выражения для текущей концентрации исходного вещества легко получить соотношения

$$\frac{[A_1]}{[A_2]} = \exp(-kt(t_1 - t_2)) \quad \text{и}$$

$$\ln\left(\frac{[A_1]}{[A_2]}\right) = k\Delta t, \text{ в которые не входят время начала реакции и начальная концентрация.}$$

Рассмотрим теперь реакцию первого порядка в начальные моменты времени, когда x мало. Тогда, принимая, что $kt \ll 1$, после разложения экспоненты в ряд получим $x = akt$ и $\frac{dx}{dt} = ak = const$. Обычно трудно заметить отклонения от прямой линии при превращении исходного вещества на 10-15 %.

Если превращение идет в растворе, а плотности исходных веществ и продуктов заметно отличаются, или часть продукта выделяется в осадок, то нельзя применять приближение постоянства объема системы. Подобные рассуждения применимы и для реакций в газовой фазе в реакторе с подвижной стенкой, т.е. при постоянном давлении.

Например, для реакции $A \rightarrow B$ в идеальном растворе $V_{p-ра} = V_{p-теля} + V_A + V_B$. Тогда $V_A = \frac{A}{\rho_A}$ и $V_B = \frac{B}{\rho_B}$, где A и B - количества веществ A и B , а ρ_A и ρ_B - их плотности. Оче-

видно, что $dA/dt = dB/dt$. Тогда $\frac{d[A]}{dt} = -k[A] - \frac{[A]\left(\frac{dA}{dt}\right)\Delta}{V}$, где $\Delta = \frac{1}{\rho_A} - \frac{1}{\rho_B}$, и

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k[A]^2 \Delta.$$

Рассмотрим теперь разложение ацетона в газе при постоянном P : $A(\text{г}) \rightarrow B(\text{г}) + C(\text{г}) + D(\text{г})$, где B , C , и D есть C_2H_4 , H_2 и CO . Проводим реакцию в сосуде с движущейся стенкой. Считаем газы идеальными и начальные концентрации продуктов равными нулю. После достаточно

простых преобразований получим $kt = \ln\left(\frac{(C_{A_o})\left(1 + \frac{2RT}{P}C_A\right)}{(C_A)\left(1 + \frac{2RT}{P}C_{A_o}\right)}\right)$ и $\frac{V}{V_o} = \frac{3P/RT}{P/RT + 2C_A}$. Отме-

тим, что при постоянном значении V : $kt = \ln(C_o/C)$.

К превращениям первого порядка относятся изомеризация, разложение сложных молекул в газовой фазе. Некоторые реакции, например гидролиз в растворе, также могут быть рассмотрены как реакции первого порядка, поскольку концентрация воды, очевидно, более чем на порядок выше концентрации реагирующего вещества и ее изменение не будет влиять на скорость превращения.

Параграф 2. Реакции второго порядка.

Реакцию 2-го порядка в наиболее простом виде можно записать как $A + B \rightarrow \sum P_i$ и скорость ее в соответствии с основным постулатом химической кинетики будет рассчитываться по формуле $r = k(a-x)(b-x)$, где a и b - начальные концентрации исходных веществ, x - концентрация превратившихся A и B . После разделения переменных получим выражение $\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt$. В результате интегрирования получаем: $kt = \left(\frac{1}{a-b}\right) \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$.

Очевидно, что константа скорости реакции 2-го порядка имеет размерность л/моль.с.

Введем новую переменную $D = \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$. В координатах $\ln(D)$ от t зависимость концентрации от времени имеет вид прямой линии. Полезно отметить, что для изучения кинетики подобной реакции не обязательно измерять концентрации обоих веществ. Из уравнения материального баланса получаем $[B] = [B_o] - [A_o] + [A]$ и $\ln \frac{[A]}{[B_o] - [A_o] + [A]}$ линейно зависит от времени.

Время полупревращения вещества A в данном случае: $\tau_{1/2} = \frac{\ln \frac{b}{2b-a}}{k(a-b)}$. Понятно,

что b должно быть больше $a/2$.

Если начальные концентрации исходных веществ совпадают или по второму порядку реагирует только одно исходное A , то предыдущее уравнение дает неопределенность. Для данных случаев кинетическое уравнение запишем в несколько ином виде. Если исходные вещества различны по природе, но концентрации их равны, то решением уравнения $r = k[A]^2$ будет $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$. Если реагирует одно вещество A , и в ходе эксперимента из-

меряют изменение его концентрации, то $r = 2k[A]^2$ и решение имеет вид $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = 2kt$. (В

одном акте превращаются две молекулы и в кинетическом уравнении из выражения для скорости переносим стехиометрический коэффициент 2 направо). Для времени полупревращения двух разных веществ при равных их начальных концентрациях получим выражение

$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_o}$, т.е. в данном случае время полупревращения зависит от начальной концентра-

ции. Спрямление кинетических кривых для реакции 2-го порядка достигается построением графика в координатах $1/[A]$ от t .

Допустим, что в реакции $2A \rightarrow \sum P_i$ мы изменяем начальную концентрацию в n раз.

Тогда $-\frac{dn[A]}{dt} = 2kn^2[A]^2$ или $-\frac{dn^2[A]}{dnt} = 2kn^2[A]^2$. Т.е. в таком случае для получения одной кинетической кривой при разных начальных концентрациях необходимо концентрацию поделить, а время умножить на n . Такой метод назовем инвариантом 2-го рода.

Если концентрация одного из веществ будет взята в значительном избытке ($[B]_o \gg [A]_o$), то в уравнении $r = k([A]_o - x)([B]_o - x)$ член $([B]_o - x)$ будет практически постоянным, и мы получим псевдопервый порядок $r = k_{эф}([A]_o - x)$. Выражение для эффективной константой скорости примет вид $k_{эф} = k([B]_o - x)$.

Рассмотрим реакцию второго порядка в начальные моменты времени, когда x мало. Разлагая экспоненту в приведенном выше решении в ряд и полагая, что $a - x \approx a$, получим

$$k(a-b)t = \frac{(a-b)x}{ab}, \text{ т.е. } x = abkt = const \cdot t. \text{ Как и для реакции первого порядка при малом пре-}$$

вращении концентрация исходного вещества линейно уменьшается во времени. Аналогичное выражение можно получить и из решения уравнения при условии одинаковых начальных

$$\text{концентраций: } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt = \frac{[A]_o - [A]}{[A][A]_o} \text{ и } [A]_o - [A] \approx kt[A]_o^2.$$

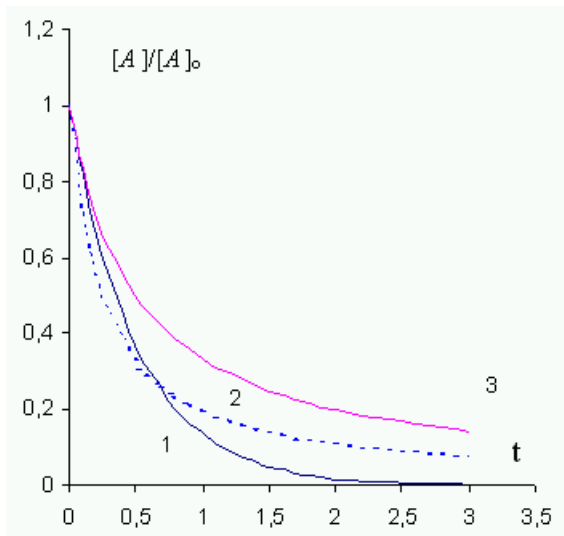


рис. 3

Сопоставим кинетические кривые реакций второго (кривая 2) и первого (кривая 1) порядков (рис. 3), откладывая на оси у изменение относительной концентрации исходного вещества $[A]/[A]_o$. Можно видеть, что при одинаковых численных значениях константы скорости в начальные моменты времени относительная концентрация исходного вещества в реакции второго порядка будет уменьшаться быстрее, а затем кинетические кривые пересекутся. Но, если мы запишем кинетическое уравнение реакции второго порядка в виде $r = k'[A]^2$, где $k' = 2k$, то кинетическая кривая

второго порядка (кривая 3) будет проходить выше при любых значениях времени. Для реакций первого и второго (третьего) порядков аналитическое выражение для определения времени пересечения получить нельзя (требуется совместное решение для экспоненциальной и показательной функций). Но анализ наклонов начальных участков кинетических кривых дает

$$\frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_2}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_1} = 2c_o \text{ при записи } r = 2kc^2 \text{ и } \frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_2}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_1} = c_o \text{ при записи } r = kc^2. \text{ Индексы 1 и 2 соответ-}$$

ствуют первому и второму порядкам. Т.е. при $c_o > 0,5$ в первом случае и при $c_o > 1$ во втором, наклон кинетической кривой второго порядка будет более крутым. При этом мы учитываем то обстоятельство, что начальные участки кинетических кривых любого порядка практически прямолинейны. Таким образом, форма записи кинетического уравнения второго (и любого, отличного от первого) порядка может влиять на вид графика, а значения k и k' при этом будут различаться. Это необходимо учитывать в дальнейшем при сопоставлении рассчитанного по теории активных соударений значения константы скорости бимолекулярных реакций с результатами обработки опытных данных.

Параграф 3. Реакции других порядков

Реакция третьего порядка.

Реакции типа $A + B + C \rightarrow \dots$ практически не встречаются в газовой фазе, однако возможны в растворах. Решение общего случая для реакции третьего порядка достаточно сложно. Без вывода дадим общие решения.

$$A + B + C \rightarrow \sum P_i, kt = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \ln \left(\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} + \left(\frac{b}{b-x} \right)^{a-c} + \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right) \text{ и для}$$

$$2A + B \rightarrow \sum P_i, \text{ введя } [B]_o/2 - [A] = \Delta, kt = \frac{2}{\Delta^2} \left(\Delta \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o^2} \right) + \ln \left(\frac{[A][B]_o}{[A]_o[B]} \right) \right).$$

Поэтому рассмотрим только превращение $A + B + C \rightarrow \sum P_i$ при условии, что исходные концентрации всех реагентов равны. Тогда $\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$, где $[A]$ - текущая концентрация вещества A. Решением будет $2kt = \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_o^2}$ и $\tau_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_o}$. Аналогично, в общем случае имеем уравнение $\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$, решение которого для разных исходных веществ имеет вид $(n-1)kt = \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}}$ и $\tau_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{k(n-1)[A]_o^{n-1}}$. При малых изменениях концентрации в начале реакции $r = k[A][B][C] \approx k'$, где $k' = k[A]_o[B]_o[C]_o$, т.е. опять начальный участок кинетической кривой будет линейным.

Проанализируем возможность пересечения кинетических кривых второго и третьего порядков. Запишем уравнения скорости реакций в виде: 2-й порядок $r = 2kc^2$ и 3-й порядок

$r = 3kc^3$. Решения имеют вид: $2kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \dots 6kt = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}$. При равенстве констант скорости и начальных концентраций время пересечения кинетических кривых будет определяться соотношением: $t_{пер} = \frac{3c_0 - 2}{2kc_0}$. Положительное значение времени будет при $c_0 > 2/3$.

Реакции нулевого порядка.

Нулевой порядок характеризуется независимостью скорости от концентрации реагирующих веществ и скорость равна константе скорости: $r = k$. Кинетическое уравнение $-\frac{d[A]}{dt} = k$ имеет решение $kt = [A]_0 - [A]$. Т.е. концентрация A линейно уменьшается во времени. Если вспомнить анализ реакций 1 и 2-го порядков при малых степенях превращения, то очевидно, что во всех случаях концентрация изменяется в начале реакции линейно и невозможно в таких условиях различить реакции разных порядков по опытным данным. Отсюда следует важный для практики вывод, что изучение кинетики реакции при степенях превращения менее 0,15 не имеет смысла. Время полупревращения в реакции нулевого порядка вычисляется по уравнению $\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$.

В ряде случаев возможны реакции и дробных порядков. Так, в растворах, если реакция происходит между молекулой и ионом, образующимся при диссоциации, вероятен порядок 3/2. Аналогично и для газовой фазы при орто - пара превращении водорода, т.к. скорость реакции определяется стадией $H + p-H_2 \rightarrow o-H_2 + H$.

Реакция отрицательного первого порядка.

В ряде случаев (например, некоторые гетерогенные процессы) сложной кинетики можем наблюдать отрицательный первый порядок по реагирующему веществу. Решение уравнения $\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k}{[A]}$ имеет вид $kt = \frac{[A]_0^2 - [A]^2}{2}$. Особенностью такой реакции является увеличение скорости во времени до бесконечности и остановка реакции при $t = \frac{[A]_0^2}{2k}$.

Параграф 4. Определение порядков реакций.

При решении обратной задачи важным является определение порядка простой реакции. Для установленного порядка можно записать уравнение кинетической кривой и определить значение константы скорости. Существуют различные методы.

Первым и наименее интересным является подстановка результатов измерений в ка-

кое-либо из известных уравнений. Правильность выбора уравнения проверяется по линейности получаемого графика в соответствующих координатах. Очевидно, что способ трудоемок, а если порядок не целочисленный, то вообще трудно определить его истинную величину.

Более надежным представляется способ обработки опытных данных, основанный на анализе приведенных выше кинетических уравнений. Определить порядки по всем веществам сразу практически невозможно. Обычно поступают следующим образом. Все вещества, кроме одного, берут в избытке, величина которого зависит от желаемой точности обработки результатов. При этом можно принять нулевой порядок по этим веществам и определить порядок для одного из участников реакции, количество которого относительно мало. Или, предполагая определенную стехиометрию реакции, задают исходные концентрации в соотношениях стехиометрических коэффициентов. В этом случае определяют суммарный порядок реакции. Однако в реальных экспериментах стехиометрия точно неизвестна, поэтому чаще пользуются первым способом и скорость вычисляют по уравнению $r = k_{эф}[A]^n$. При этом в значение $k_{эф}$ кроме собственно константы скорости входят и концентрации других, кроме A , веществ, взятых в избытке.

Рассмотрим способ определения порядка реакции по скоростям превращения (метод Вант-Гоффа). Из общего выражения для скорости реакции по исходному веществу, превращающемуся в ходе реакции $\ln r = \ln \left(-\frac{\Delta c}{\Delta t} \right) = \ln k + n \ln c$. Определив скорости и концентрации при двух разных значениях t , получим выражение для расчета порядка реакции: $n = \ln \left\{ \frac{(\Delta c' / \Delta t)}{(\Delta c'' / \Delta t)} \right\} / \ln(c' / c'')$. Подставив значения порядка в уравнение, можно определить константу скорости. Метод очевидно не точен за счет ошибки графического дифференцирования. Следует обратить внимание, что при обработке результатов не должно быть систематического отклонения рассчитываемой величины от прямой, иначе можно говорить об ошибке в определении значения порядка реакции.

Вариантом этого метода является использование начальных скоростей, но ошибка в данном случае может быть еще больше, т.к. в силу экспериментальных трудностей реально невозможно, как правило, определить время начала опыта. Но в ферментативной кинетике такой метод является широко распространенным.

Удобным является использование полученных ранее формул для времени полупревращения. В общем случае $\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}}$. (Отметим, что, используя правило Лопиталья, из этого выражения можно получить формулу и для времени полупревращения в реакции 1-го порядка). Однако, поскольку результаты опытов имеют некоторую ошибку, общую формулу

можно использовать и для реакции 1-го порядка. Обработка данных даст порядок, несколько отличающийся от единицы. Если определить время полупревращения при разных начальных концентрациях (для реакции 1-го порядка оно не зависит от начальной концентрации), то

можно использовать уравнение $\ln \tau_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right] - (n-1) \ln c_0$, или сравнить результаты

$$\text{вычисления при двух значениях } c_0' \text{ и } c_0'' : n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}' / t_{1/2}'')}{\ln(c_0'' / c_0')}.$$

Недостатком такого метода является то, что для медленных реакций время полупревращения велико. Значения периода полупревращения для реакций разных порядков при разных начальных концентрациях и одной и той же константе скорости ($t = \tau_{1/2} k$) приведены

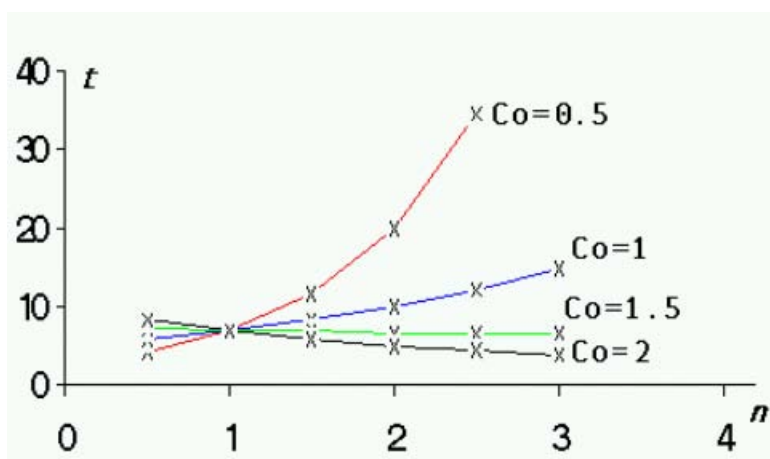


рис. 4

на (рис. 4).

Метод Освальда - Нойеса. Когда время полупревращения велико, можно пользоваться более общим методом, определяя порядок реакции по времени достижения определенной доли превращения (p) $n = 1 + \ln(t_p' / t_p'') / \ln(c_0' / c_0'')$. Сопоставим времена превращения исходного вещества в реакциях разного порядка при одной начальной концентрации (1), и равных по величине константах скорости.

ПРЕВРАЩЕНИЕ НА	ПОРЯДОК		
	0	1	2
1/3	0,33	0,40	0,50
1/2	0,50	0,69	1,00
2/3	0,66	1,10	2,00

Очевидно, что при малых степенях превращения невозможно достигнуть большой точности в определении порядков реакции.

Пользуясь аналитическими формулами для реакций разных порядков, составим таб-

лицу выражений для времени превращения на определенную часть и их соотношений.

ПРЕВРАЩЕНИЕ НА $1/p$	ПОРЯДОК			
	1	2	3	n
$t_{1/2} / t_{1/4}$	2,4	3	3,86	$(2^{n-1} - 1) / [(4/3)^{n-1} - 1]$
$t_{1/2} / t_{1/3}$	1,7	2	2,4	$(2^{n-1} - 1) / [(3/2)^{n-1} - 1]$
$t_{1/2} / t_{3/4}$	0,5	0,33	0,2	$(2^{n-1} - 1) / [4^{n-1} - 1]$

С ее помощью сопоставляют времена превращения на выбранные определенные части от исходной концентрации. На основании полученных данных определяют порядок реакции.

Можно указать на следующую общую закономерность. Представим для реакции любого порядка кинетическое уравнение в виде $r = k[A]^n$. Решение его будет иметь вид:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right). \text{ Обозначим } \left(\frac{c}{c_0} \right)^{n-1} = z. \text{ Тогда } ktc_0^{n-1} = \left(\frac{1}{n-1} \right) \left(\frac{1}{z} - 1 \right).$$

Очевидно, что времена превращения до достижения определенного значения z относятся, как $\frac{t''}{t'} = \frac{1/z'' - 1}{1/z' - 1}$.

Если подобрать значение времени так, что $c'' = (c')^2$ или $z'' = (z')^2$, то получим

$$\frac{t''}{t'} = 1 + \frac{1}{z'} = 1 + \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}, \text{ где } \alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} - \text{ степень превращения. Удобная формула получа-}$$

$$\text{ется для определения порядка по соотношению превращения на } 1/2 \text{ и } 3/4: n = 1 + \frac{\ln \left(\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} - 1 \right)}{\ln 2}.$$

Другими такими соотношениями могут быть превращения на 88,889 и 66,667 %; 84 и 60 %; 55,556 и 33,333 %.

Современные ЭВМ позволяют определить одновременно константы скорости и порядки реакции, используя общую формулу: $(n-1)kt = \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}$. Задаются экспериментальные точки кинетической кривой, предполагаемые порядок реакции и константа скорости. Используя определенные программы, получают уточненные значения этих параметров, соответствующие экспериментальной кривой. Строго говоря, этот метод некорректен для реакции 1-го порядка, но поскольку экспериментальные данные всегда имеют ошибку опыта, то получим значение n несколько отличающееся от 1. Отсутствие систематической ошибки позволит принять строго 1-ый порядок при небольших отклонениях от 1.

Параграф 5. Энергия активации

С ростом температуры скорость реакции обычно увеличивается и часто довольно заметно. За счет чего это происходит? При неизменном порядке это может быть связано с увеличением концентрации реагирующих веществ или константы скорости. Концентрация в газовой смеси при постоянном объеме не зависит от изменения температуры, а в растворах почти не зависит от температуры (объем раствора остается почти постоянным). Т.е. заметно может увеличиваться только константа скорости реакции. В самом начале кинетических исследований было отмечено, что скорость (или, очевидно, константа скорости) увеличивается с ростом температуры не линейно. Вант-Гоффом было введено эмпирическое правило, в соответствии с которым при увеличении температуры на 10°C скорость (константа скорости)

увеличивается в 2 - 4 раза. $\gamma = \frac{r_{T+10}}{r_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}$. Коэффициент γ был назван температурным

коэффициентом скорости реакции. Однако это правило выполнимо лишь для небольшого числа реакций и в интервале температур вблизи комнатной. Поскольку химическое взаимодействие происходит при соударениях частиц, то рост константы может быть связан с увеличением числа соударений с ростом температуры за счет увеличения скорости движения частиц. Но скорость увеличивается пропорционально $T^{1/2}$. Кроме того, константа скорости у частиц одинаковой массы и близких размеров при этом должна быть практически постоянной, что в кинетических опытах не наблюдается. Опытным путем Худ впервые получил более точную экспоненциальную зависимость константы скорости от температуры, и передает ее уравнение Аррениуса: $k = Ae^{-E_A/RT}$, где E_A - так называемая энергия активации. В полулогарифмической зависимости это выражение выглядит следующим образом:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Очевидно, что при сближении молекул на расстояния меньшие, чем равновесное по потенциалу Леннард - Джонса, что требуется, например, для их перестройки, будут действовать силы отталкивания. Само химическое превращение требует разрыва связей в молекуле. Ясно, что для этого энергия реагирующей молекулы должна быть больше средней равновесной при заданной температуре. Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы химическая реакция произошла. Величина ее определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием.

Полученное Худом выражение было обосновано Аррениусом с привлечением схемы: $A + B \leftrightarrow AB^* \rightarrow \Sigma P$. Здесь AB^* означает промежуточное состояние, обладающее энергией равной или большей, чем необходимо для превращения. Для дальнейших рассуждений прини-

мается, что на первой стадии устанавливается равновесие, концентрация активных частиц полагается малой, что достаточно логично: частиц с энергией большей, чем статистически равновесной, должно быть мало, и поэтому их превращение не влияет на равновесие, а скорость распада активных частиц (т.е. и константа скорости) не зависит от температуры. Тогда скорость реакции можно выразить как $r = k'[AB^*]$, где k' - константа скорости распада активных частиц. Концентрацию AB^* можно выразить через константу равновесия, K_c : $[AB^*] = K_c[A][B]$. Обозначим величину $k'K_c$ как k . Тогда $r = k[A][B]$. А т.к. k' не зависит от температуры, то имеем очевидное равенство: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{E}{RT^2}$. Здесь ΔU соответствует изменению внутренней энергии при образовании активной частицы, т.е. E имеет смысл энергии активации (иногда ее называют теплотой активации, т.к. это термодинамическая величина при определенной температуре, отличающаяся от энергии активации в теории активированного комплекса). При этом не вполне строго принимаем, что энтропия не зависит от температуры ($K_c = e^{\Delta S_c / R} e^{-\Delta U / RT}$). Очевидно, что, интегрируя от T до ∞ , получим совпадение с опытом: $r = k_0 e^{-E/RT}$. При этом энергия активации полагается независимой от температуры. По смыслу вывода, очевидно, что уравнение справедливо для значительных величин энергии активации, поскольку активных частиц должно быть мало. Из статистической термодинамики следует, что это выполнимо для частиц с большой энергией. Очевидно, что увеличение в 2 - 4 раза константы скорости при увеличении температуры на 10°C возможно лишь в определенном интервале значений энергии активации и небольшом изменении температуры. Например, начальная температура 298К и $E = 51 - 90$ кДж/моль.

Рассмотрим температурную зависимость константы скорости. Уравнение Аррениуса представляет собой функцию с предельным значение константы, а кривая зависимости k от T имеет точку перегиба.

Доказательство. Найдем вторую производную k , определяемой уравнением Аррениуса, по T . $\left(\frac{\partial k}{\partial T}\right) = k_0 \frac{E}{RT^2} e^{-(E/RT)}$, $\left(\frac{\partial^2 k}{\partial T^2}\right) = -2k_0 \frac{E}{RT^3} e^{-(E/RT)} + k_0 \frac{E^2}{R^2 T^4} e^{-(E/RT)}$. Она равна нулю при $T = E/2R$, т.е. кривая имеет точку перегиба при этой температуре. Энергия активации большинства реакций составляет десятки и сотни кДж/моль, т.е. точка перегиба соответствует температурам, когда большая часть молекул распадается на атомы и ионы. Но при малой энергии активации перегиб на кривой зависимости E от T может наблюдаться и при существенной меньшей температуре (рис. 5).

Определение энергии активации достаточно просто провести, зная значения константы

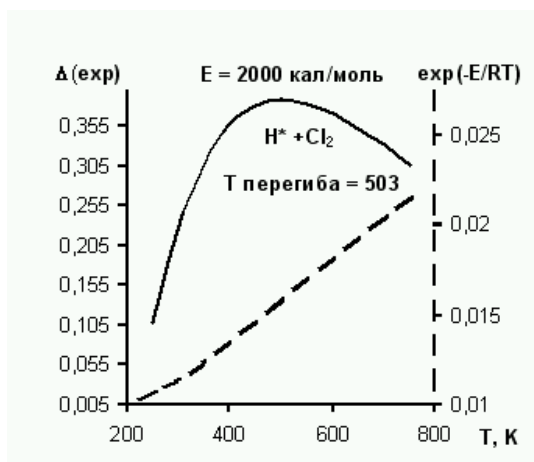


рис. 5

скорости реакции при нескольких температурах, построив прямую линию в координатах $\ln k$ от $1/T$, наклон которой соответствует: $-E/R$.

Если мы уверены, что порядок реакции не меняется с температурой, то для определения значения энергии активации достаточно измерить время превращения до одной и той же степени при разных температурах и одной и той же начальной концентрации.

При этом получим, что $E = R \ln(t''/t') / \Delta(1/T' - 1/T'')$.

Существуют и другие способы определения энергии активации: определение температурной зависимости скорости при постоянной концентрации реагентов $r = k_0 C_A C_B e^{-E/RT}$ и

$E = -\frac{R \Delta \ln W}{\Delta(1/T)}$; по температурному ходу периода превращения на определенную ($1/p$) часть:

$E = R[\Delta(\ln t_{1/p}) / \Delta(1/T)]$. Очевидно, что точность вычисления значения энергии активации зависит от температурного интервала. Ошибку в ее измерении можно определить по следующей формуле:

$\Delta E = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(\left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right)^2 \right)^{1/2}$. Для обработки экспериментальных данных

методом наименьших квадратов нужно иметь не менее 4-5 значений константы скорости при разных температурах. При температурном шаге измерения константы скорости 10°C это требует интервала около 50°C . Увеличение температурного интервала, с одной стороны повышает точность измерений, но с другой, может увеличить ошибку за счет возможного изменения механизма процесса (за счет заметного протекания побочных процессов, в первую очередь).

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 присутст-

вия 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 микрообратимости 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 ско-

рости 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 соот-

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

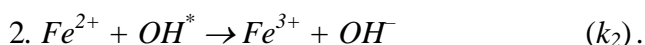
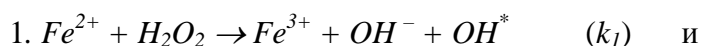
ства, получим уравнение материального баланса. Это позволит заменить количество или концентрацию одного из веществ в кинетических уравнениях соответствующими значениями для других реагентов, связанных уравнением материального баланса.

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:

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



Константы скорости стадий резко отличаются по величине: $k_1 = 60 \text{ 1/М.с}$, $k_2 = 60000 \text{ 1/М.с}$. 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 пре-

вращения 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 инте-

грал $\int \frac{dx}{a + bx}$ и $x = \frac{1}{b} \ln(a + bx)$. При граничных условиях: при $t = 0$ $[A]_o = x_o$ и при t $[A] = x$ ре-

шение 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 мо-

менты 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 ве-

ществ не сильно изменяется, то использование уравнения Аррениуса не вносит большой

ошибки.

Проведем упрощения. Обычно опыты проводят при начальных концентрациях про-

дукта, равных нулю. Тогда общее решение сводится к $[A] = \frac{[A]_o}{K + 1} + \frac{K[A]_o}{K + 1} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$. Теперь

используем $[A]_o = [A]_{равн} + [B]_{равн}$ и тогда первое слагаемое равно $[A]_{равн}$, а множитель перед

экспонентой во втором: $[B]_{равн} = [A]_o - [A]_{равн}$. Получаем уравнение, аналогичное по форме

уравнению для реакции первого порядка: $[A] = [A]_p + ([A]_o - [A]_{равн}) e^{-(k_1 + k_{-1})t}$. В коорди-

натах $\ln([A] - [A]_{равн})/t$ получим прямую линию с наклоном $(k_1 + k_{-1})$. Но в данном случае зави-

симость $\ln[A]$ 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 ($K = k_1/k_2$), или использование значения равновесных концентраций. В последнем случае графической обработкой данных можно определить константы скорости.

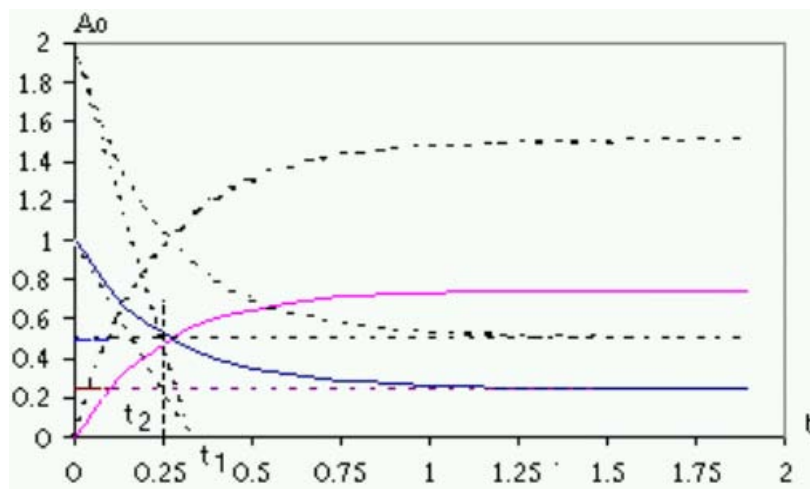


рис. 6

На рис. 6 приведены зависимости изменения концентрации вещества А во времени в опытах с разными начальными концентрациями А и начальной концентрацией В 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 А 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 $[B] = [A]_o - [A]$. Выразим $[A]_o$ через $[A]_p$. Тогда скорость реакции:

$$r = (k_1 + k_{-1})([A] - [A]_{равн}),$$

а пересечение касательных к начальному и конечному участкам

$$\text{определяется равенством: } r_o = \frac{[A]_o - [A]_{равн}}{t_2} = (k_1 + k_{-1})\{[A]_o - [A]_{равн}\},$$

где r_o - 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 А 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 А в отсут-

вии 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. 7) 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

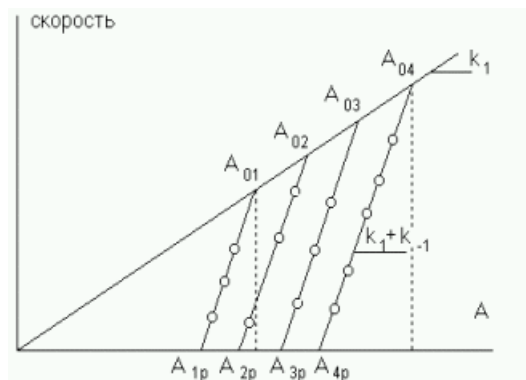


рис. 7

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 $[A]_o$ 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:

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

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

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

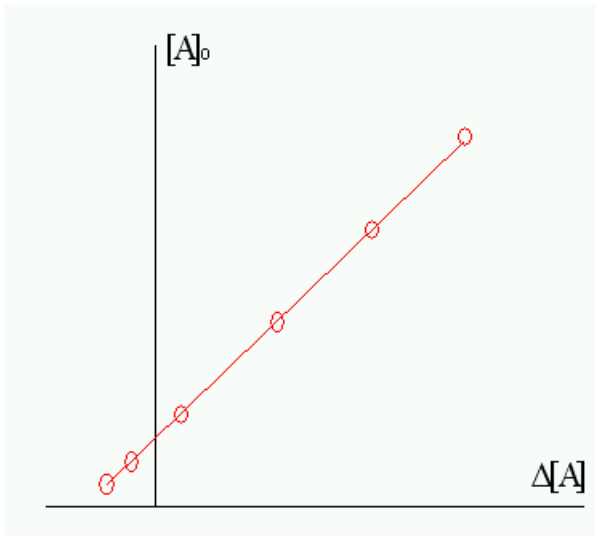


рис. 8

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. 8), 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:

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

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

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

$A \leftrightarrow B + C$.

Решением дифференциального уравнения для вычисления скорости реакции будет:

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

мящемся 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:

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

пературе 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 ви-

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

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 экс-

периментальных 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

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \text{ и } \frac{d[C]}{dt} = k_2[A].$$

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 по-

стоянным 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:

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

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

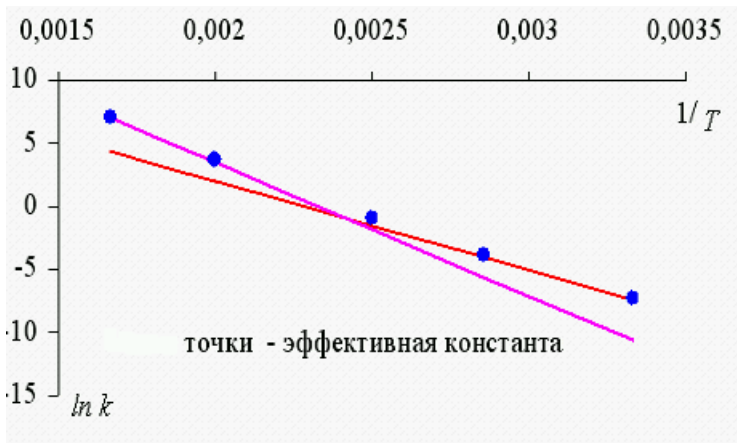
Понятно, что достижение максимальной концентрации продуктов соответствует бесконечному времени.

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:

$$k_{o,эф} e^{-E_{эф}/RT} = k_{o,1} e^{-E_1/RT} + k_{o,2} e^{-E_2/RT}.$$

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.



На графике (рис. 9) 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-

рис. 9

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.

Рассмотрим схему $B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$ (Исходное A). Система кинетических уравнений 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:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1] \quad \text{и} \quad \frac{d[A_2]}{dt} = -k_2[A_2].$$

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 кон-

центрация 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: $r = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A_1]_0 e^{-k_1 t} + k_2[A_2]_0 e^{-k_2 t}$. 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 .

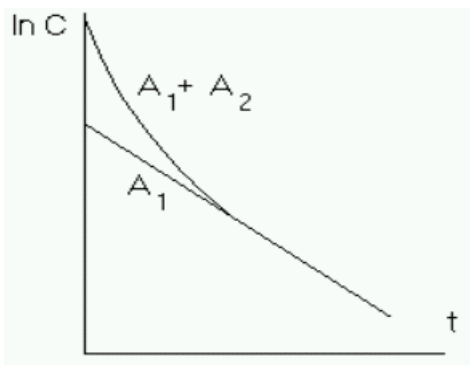


рис. 10

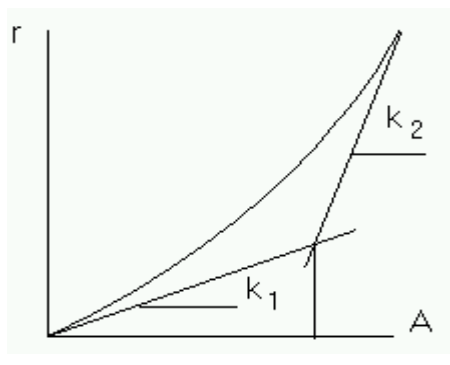


рис. 11

На рис. 10, 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: $\frac{[D]_\infty}{[F]_\infty} = \frac{k_1[B]_0}{k_2[C]_0}$. Измеряя концен-

трации 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 : $[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = \frac{k_1[A]}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t})$. 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 зна-

чениях 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. 12).

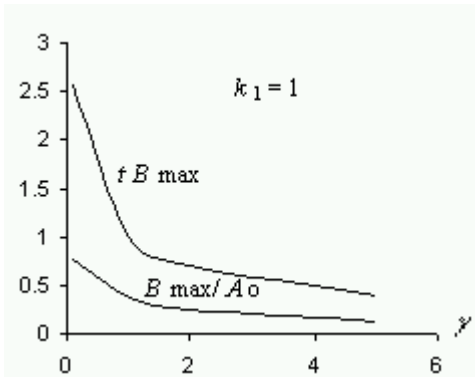


рис. 12

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:

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

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

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

Из равенства нулю производной имеем $\frac{d[B]}{dt} = k e^{-kt} - t k^2 e^{kt}$, 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:

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

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

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 значени-

ях 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 :

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1}. \text{ Наличие минимума на этой кривой соответствует точке перегиба на кинетической кривой для вещества } B. \text{ Для определения положения точки минимума зависимости изменения скорости (перегиба на кинетической кривой) найдем вторую производную выражения для зависимости концентрации вещества } B \text{ от времени: } t_{\text{перегб}} = \frac{2 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1}.$$

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 $k_{\text{эф}} \approx k_1$. 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 $k_{\text{эф}} \approx k_2$, а скорость всего превращения определяется скоростью второй, наиболее медленной стадии. Т.е. при измене-

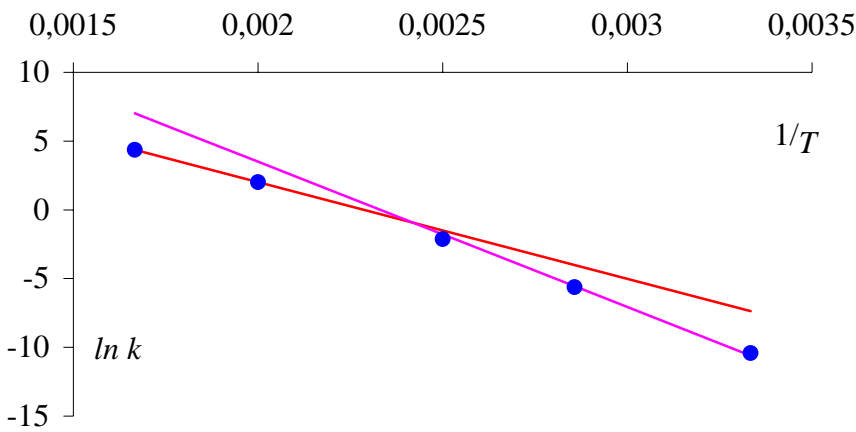


рис. 13

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

$t_{макс[B]} = \ln \left[\frac{k_2}{k_1} \left(1 - \frac{[B]_0 (k_2 - k_1)}{k_1 [A]_0} \right) \right] / (k_2 - k_1)$. Т.е. для того, чтобы было положительное значе-

ние времени выражение, под знаком логарифма должно быть больше 1 и должно выполняться

условие: $[B]_0 < \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) k_1 [A]_0 / (k_2 - k_1)$. При $[B]_0 \geq \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) k_1 [A]_0 / (k_2 - k_1)$ кинети-

ческие кривые вещества B не будут иметь максимума. Разница в положении максимума кон-

центрации B , равной нулю: $t_{макс(B=0)} - t_{макс(B \neq 0)} = \ln \left(\frac{k_1 [A]_0}{k_1 [A]_0 - [B]_0 (k_2 - k_1)} \right) / (k_2 - k_1) > 0$.

Видно, что чем больше значение $[B]_0$, тем больше будет разница в положении максимума по времени. Текущую концентрацию C находим из: $[A]_0 + [B]_0 + [C]_0 = [A] + [B] + [C]$. 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 $B + B \rightarrow C$.

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

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

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

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

стоянных уравнения и интегрировании от $y = 0$ (считаем, что $[B]_0 = 0$) и $[A] = [A]_0$ до y и

$[A]$ получим выражение $\frac{1}{\sqrt{2K+1}} \left[\ln \frac{2Ky - 1 - \sqrt{2K+1}}{2Ky - 1 + \sqrt{2K+1}} - \ln \frac{1 + \sqrt{2K+1}}{1 - \sqrt{2K+1}} \right] = \ln \frac{[A]}{[A]_0}$. Текущая

концентрация исходного вещества A вычисляется по формуле $[A] = \left(2k_1t + \frac{1}{[A]_0} \right)^{-1}$. Мы по-

лучаем 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 :

$y = \frac{1 + a - d(1 - a)}{2K(1 - d)}$, где $a = \sqrt{2K + 1}$, $d = [A]^a \left(\frac{1 + a}{1 - a} \right)$ и $[B] = y \left(2k_1t + \frac{1}{[A]_0} \right)^{-1}$.

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 это-

го 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. $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$. 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.

$$D = \frac{k_2[B]}{k_1[A]} = \frac{k_1 k_2 [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{(k_2 - k_1) k_1 [A]_0 (e^{-k_1 t})} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}).$$

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 $D \approx 1$. Оче-

видно, что при точности анализа в 5% должно выполняться отношение $\frac{k_2}{k_1} = 20$, 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 $[B] \neq 0$.

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

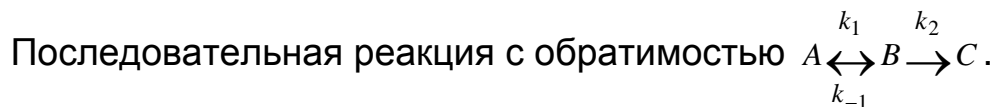
При больших значениях времени экспонента стремится к нулю, и квазистационарность будет наблюдаться при $k_2 \gg k_1$.

При малых значениях времени значение экспоненты близко к единице.

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

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

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 $p e^{pt}$, и уравнение преобразуется в квадратное: $p^2 + (k_1 + k_{-1} + k_2)p + k_1 k_2 = 0$, корни которого равны:

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

Примем $-p_1 = r_1$ и $-p_2 = r_2$, 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 расходования вещества B имеем:

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

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{r_2 - r_1} (e^{-r_1 t} - e^{-r_2 t}).$$

Дифференцируя по времени, найдем значения первой и второй про-

изводных, а после подстановки найденных выражений в дифференциальное уравнение второй стадии и интегрирования получим следующее выражение:

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

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

$$\text{Из уравнения материального баланса найдем } [C] = [A] \left[1 - \frac{r_2}{r_2 - r_1} e^{-r_1 t} + \frac{r_1}{r_2 - r_1} e^{-r_2 t} \right].$$

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: $r_1 + r_2 = k_1 + k_{-1} + k_2$; $r_2 - k_1 = k_{-1} + k_2 - r_1$ 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 расходования 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 вы-

численные выше значения концентраций A и B , сократим подобные и получим:

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

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

$$D = \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1}} \approx 1. \text{ Т.е. стационарность по веществу } B \text{ наблюдается при малых значениях кон-}$$

станты 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:

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

$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{x}{2}$, 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 вы-

полноты 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:

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

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

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 стационарное состояние. Имеем полную систему дифференциальных

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

$\begin{cases} \tilde{x} = f(\tilde{x}, \tilde{y}) \\ \varepsilon \tilde{y} = g(\tilde{x}, \tilde{y}) \end{cases}$. 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 по-

ложительном 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 u .

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: $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A][B]$,

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

где последнее уравнение - линейно зависимое по уравнению материального баланса. Если продифференцировать второе уравнение еще раз по времени и сложить их вместе, то получится нелинейное 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: $\frac{d[B]/dt}{d[A]/dt} = \frac{d[B]}{d[A]} = \frac{k_1[A] - k_2[A][B]}{-k_1[A] - k_2[A][B]} = \frac{[B] - D}{[B] + D}$, 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

$$[B]_0 + 2D \ln \left(\frac{D - [B]}{D} \right) = [A] - [A]_0 \quad \text{или} \quad \frac{[B]}{D} + 2 \ln \left(1 - \frac{[B]}{D} \right) = -\frac{[A]_0}{D} \left(1 - \frac{[A]}{[A]_0} \right).$$

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 расходовании вещества A некоторое количество B еще будет оставаться. Оно определится величиной D 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 $A + B \xrightarrow{k_1} C$ и $B + C \xrightarrow{k_2} D$. 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 опи-

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

стратный 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

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \text{ и скорость превращения } r = k_2[ES] = \frac{k_1k_2[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[E]_0}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} [S].$$

Обозначив $(k_{-1} + k_2)/k_1 = K_M$ (константа Михаэлиса), окончательно получаем для стационар-

$$\text{ной скорости превращения: } r = \frac{k_2[E]_0}{[S] + K_M} [S].$$

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 $r_{\text{макс}} = V = k_2[E]_0$ 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 $r = 0,5 r_{\text{макс}}$. 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, $K_M = 1 \cdot 10^{-5}$ М, а $K_S = 0,6 \cdot 10^{-5}$ М. Но для превращения сахарозы под действием инвертазы дрожжей $K_M = 3 \cdot 10^{-2}$ М, а $K_S = 9,1 \cdot 10^{-3}$ М.

Другим примером использования принципа квазистационарности может быть вывод кинетического уравнения разложения пероксида водорода в кислой среде. Предполагаемая схема процесса содержит 4 простые реакции: $H_2O_2 \xrightarrow{k_1} HO_2^- + H^+$, $HO_2^- + H^+ \xrightarrow{k_2} H_2O_2$, $HO_2^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_3} H_2O + OH^- + O_2$, $OH^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_4} H_2O + HO_2^- + H^+$.

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

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

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

для концентрации $[OH^-] = \frac{k_3[HO_2^-]}{k_4}$ и, подставляя полученное выражение в 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 $r = k_3[HO_2^-][H_2O_2] = \frac{k_1 k_3 [H_2O_2]^2}{k_2 [H^+]}$. При большой

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

Глава 4. Кинетика реакций в потоке

Параграф 1. Общие положения.

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

Эти методы исследования обладают рядом преимуществ:

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

Однако имеются и недостатки:

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

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

Рассмотрим теперь, как для реакций в потоке можно выразить скорость превращения и определить кинетические параметры по измеряемым величинам. Для этого представим реактор (рис. 14) в виде трубки постоянного сечения S и длиной L , в которую с постоянной скоростью подается исходное вещество

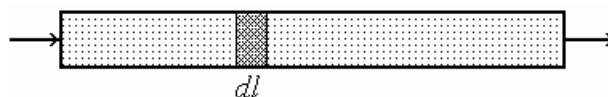


рис. 14

A . Выделим по длине элемент слоя dl .

Очевидно, что $[A] = f(l, t)$ и на входе $[A] = [A]_{0, t}$. Скорость потока определится как $U_1 = dl/dt$, где dt - время пребывания в слое dl . Очевидно, что $d[A] = (\partial[A]/\partial t)_l dt + (\partial[A]/\partial l)_l dl$. При этом пренебрегаем диффузией и изменением концентрации по сечению слоя dl . Поскольку объем реакционного пространства постоянен, то: $-r = d[A]/dt = (\partial[A]/\partial t)_l + (dl/dt)(\partial[A]/\partial l)_l$. По сути полагаем, что концентрация в выбранном элементе слоя постоянна. Подставив U_1 , получим: $-(\partial[A]/\partial t)_l = r + U_1 (\partial[A]/\partial l)_l$, что, в сущности, соответствует уравнению материального баланса в элементе слоя реактора. Если рассмотреть движение потока по всем трем координатам, то получим выражение: $-(\partial[A]/\partial t)_V = r + U \operatorname{div}[A]$.

Это общее уравнение, из которого можно получить крайние режимы:

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

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

Параграф 2. Режим идеального вытеснения

Рассмотрим кинетику реакции в режиме идеального вытеснения. При стационарном потоке концентрация не зависит от времени и в этом случае для элемента слоя реактора

справедливо равенство $r = -U \left(\frac{\partial [A]}{\partial l} \right)_t = n_{oA} \left(\frac{\partial y}{S \partial l} \right)_t$, где y - степень превращения:

$y = \frac{(n_{oA} - n_A)}{n_{oA}}$. Скорость r определим, как мы делали выше, по основному постулату химической кинетики. Для интегрирования уравнений выразим концентрации как функции

длины слоя реактора. В большинстве случаев в газовой фазе, поскольку реакции проводят при небольших давлениях реагента (не слишком больших концентрациях) и при повышенных температурах, можно применять уравнение состояния идеального газа. Объем вещества (v), проходящего через реактор, определим как $v = \sum(n_i) RT / P$, где P - общее давление смеси, $\sum n_i$ - общее число молей всех веществ в объеме реактора, участвующих в реакции. В начале реактора $v_o = \sum n_{oi} RT / P$. В реакции $\sum v_i A_i = \sum v'_i A'_i$ концентрация $[A]_i = n_o (1 - y) P / \sum n_i RT$. Очевидно, что $\sum n_i = n_{oAi} (\alpha + \beta y)$, где $\alpha = n_{oA1} / n_{oAi} + n_{oA2} / n_{oAi} + \dots = \sum n_{oAi} / n_{oAi}$ и $\beta = v'_1 / v_i + v'_2 / v_i + \dots - v_1 / v_i - v_2 / v_i - \dots$. Здесь v и v' - стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции, а $n_{A_i} = n_{oA_i} (1 - y)$. Если реакция протекает без изменения числа молей или реагирующая смесь сильно разбавлена инертным газом, то можно пренебречь изменением скорости потока по длине слоя реактора, т.е. считать объем газовой смеси постоянным. В других случаях изменение скорости потока за счет изменения объема реагирующей смеси необходимо учитывать.

Необратимая реакция первого порядка.

Рассмотрим необратимую реакцию первого порядка в потоке в режиме идеального вытеснения. В общем виде реакцию можем записать как $A \rightarrow v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_i A_i$.

Уравнение скорости реакции при замене концентраций на давления приобретает вид

(по уравнению видно, что $\alpha = 1$): $n_{oA} \frac{dy}{S dl} = \frac{k(1-y)P}{(1+\beta y)RT}$, где $\beta = \sum v_j - 1$ и $\sum v_j$ есть сумма стехиометрических коэффициентов продуктов реакции. Сделаем довольно логичные, но не совсем строгие допущения о равенстве давлении на входе и выходе из реактора и неизменности сечения его по длине.

Для достаточно больших сечений (даже при диаметре реактора несколько мм) перепад давления действительно пренебрежимо мал.

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

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

после интегрирования от 0 до y и от 0 до l имеет вид: $-(1 + \beta) \ln(1 - y) - \beta y = \frac{kSP l}{n_{oA} RT}$. При

постоянном S имеем очевидное $Sl = V$ (объем реактора) и $k = \left(\frac{n_{oA}RT}{PV} \right) [-(1 + \beta)\ln(1 - y) - \beta y]$.

Если $\beta = 0$, например для $A \rightarrow B$, то $k = \frac{n_{oA}RT}{PV} \left[\ln \frac{1}{1 - y} \right]$. Для идеального газа $n_{oA}RT/P = v_o$ и

тогда $k = \frac{v_o}{V} \ln \frac{1}{1 - y}$. Поскольку P и V предполагаются постоянными, то v_o не будет меняться.

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

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

Полученные данные необходимо представить в координатах: $n_{oA} y / - n_{oA} \ln(1 - y)$. Наклон прямой позволит определить β : тангенс угла наклона равен $(1 + \beta)/\beta$, а зная β , по отсекаемому на оси y отрезку $(kPV/\beta RT)$ определим k . Как и следовало ожидать, изменение концентрации исходного вещества по длине реактора выглядит падающей кривой (рис. 15).

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

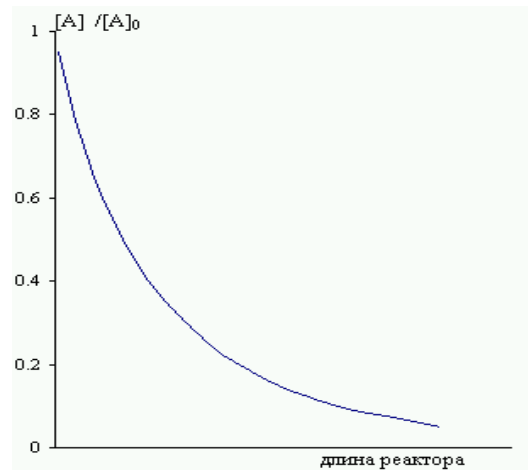


рис. 15

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

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

Параграф 3. Режим идеального смешения.

Общие положения

Рассмотрим в начале случай, когда в результате реакции объем газовой смеси не меняется. По условию материального баланса $rV = v([A]_0 - [A])$, $[A]_0$ - концентрация исходного вещества A в подаваемой со объемной скоростью v (мл/мин) смеси на входе в реактор, где она меняется скачком до $[A]$, оставаясь такой до выхода (рис. 16). В ходе эксперимента мы не

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

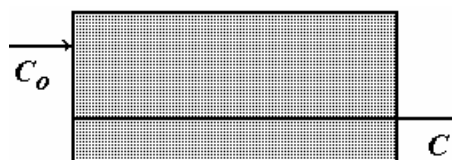


рис. 16

Для выполнения этого условия необходимо, чтобы скорость циркуляции была много

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

$[A]_0$ - на $[A] = (1 - y)[A]_0$, где y - степень превращения, тогда $kt = \frac{y}{(1 - y)^n [A]_0^{n-1}}$. А для реак-

ции 1-го порядка соответственно $kt = y/(1 - y)$.

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

Реакции первого порядка с изменением объема реакционной среды.

Рассмотрим реакцию 1-го порядка, протекающую с изменением объема $A \rightarrow \Sigma P$, скорость которой задана уравнением $r = k [A] = yn_{oA}/V$. Объем отводимых продуктов будет вычисляться по формуле $v = (RT/P)\Sigma n_i$, (n_i - число молей отводимых из реактора веществ).

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

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

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

Сопоставление работы реактора в двух разных режимах.

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

жиме идеального вытеснения, чем больше увеличение объема смеси, (β), тем больше увеличивается скорость потока по длине реактора, тем меньше глубина реакции на выходе и тем больший относительный объем реактора требуется при одинаковой величине y (рис. 17) Очевидно, аналогичное будет и в реакторе идеального смешения.

$$k = \frac{n_{0A}RT(1 + \beta y)}{PV(1 - y)}$$

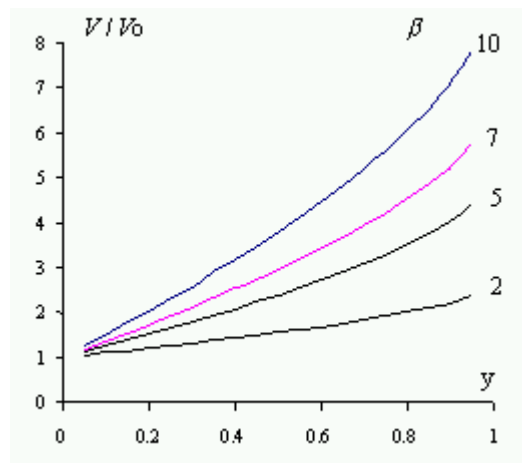


рис. 17

Сравнение эффективности работы реакторов обоих типов.

Сравним теперь эффективность работы двух типов реакторов. Для реакции первого порядка, протекающей без изменения числа молей в ходе превращения, отношение времени достижения одной и той же степени превращения y будет определяться из формул:

($kt_1 = -\ln(1 - y)$ для режима вытеснения и $kt_2 = \frac{y}{1 - y}$ для режима смешения), как

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

При малых величинах y значение $\ln(1 - y)$ стремится к $-y$, а отношение $t_1/t_2 \rightarrow 1$. При $y \rightarrow 1$ величина $(1 - y) \rightarrow 0$ и $t_1/t_2 \rightarrow 0$.

Для реакции n -го порядка без изменения объема смеси получим $\frac{t_1}{t_2} = \frac{(1 - y) - (1 - y)^n}{y(n - 1)}$. Для

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

Формулы для расчета для режимов идеального вытеснения и смешения

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

Из рассмотренных соотношений видно, что для достижения одинаковой степени превращения в режиме идеального вытеснения требуется меньшее время, чем в режиме идеального смешения. Чем выше порядок реакции, тем менее эффективен реактор идеального смешения (рис. 18).

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

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

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

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

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

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

Сравним эффективность реакторов для необратимой реакции второго порядка при равных концентрациях. Режим идеального вытеснения: $k = \frac{4n_{oA}}{V} \frac{R^2T^2}{P^2} \frac{y}{1-y}$. Режим идеального

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

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

Эффективность реактора идеального смешения можно повысить, разделив его на секции. Так, для реакции 1-го порядка, протекающей без изменения числа молей в ходе превращения, в режиме идеального смешения концентрация исходного вещества: $[A] = [A]_o / (1 + kt)$. Напомним, что $t = V/v$, где V - объем реактора, а v - объем вещества A , поступающего в реак-

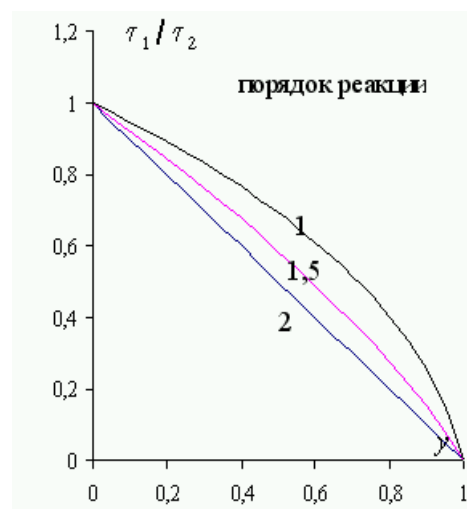


рис. 18

тор в единицу времени. Если реактор разделить на m ступеней с сохранением общего объема V , то время пребывания в каждой ступени равно t/m . И тогда на выходе из первой ступени $[A]_1 = [A]_0/[1+kt/m]$, а на выходе из m -ступени $[A]_m = [A]_0/[1+kt/m]^m$. Введя степень превращения y , получим время достижения заданной глубины протекания процесса:

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

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

введены на рис. 19, 20

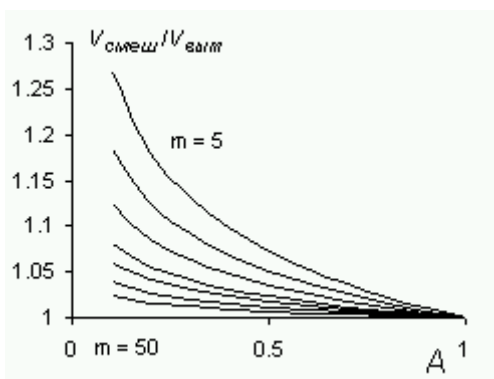


рис. 19

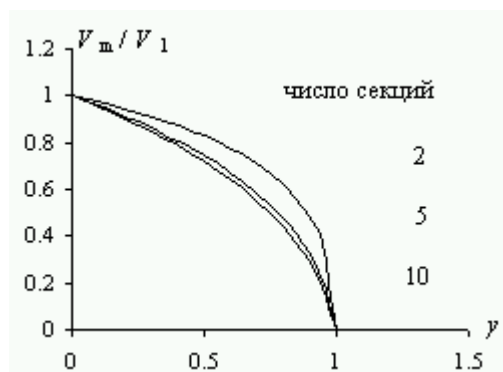


рис. 20

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

Проанализируем приведенную выше формулу: $t = m[1 - (1 - y)^{1/m}]/[k(1 - y)^{1/m}]$. После преобразований ее можно записать как $1 + k\tau/m = (1 - y)^{-1/m}$ или $k = \frac{1}{\tau} [m(1 - y)^{-1/m} - m]$,

что соответствует: $\lim_{m \rightarrow \infty} [m(1 - y)^{-1/m} - m] = \lim_{m \rightarrow \infty} [m(e^{-\ln(1-y)/m} - 1)]$. После разложения экспоненты в ряд это приводит к формуле, описывающей кинетику реакции в режиме вытеснения:

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

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

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

Параграф 4. Кинетика сложных реакций в потоке.

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

Обратимые реакции в потоке.

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

$$\frac{n_{oA_i}}{S} \frac{dy}{dl} = k_1[A] - k_2[B], \text{ где } k_1 \text{ и } k_{-1} - \text{ константы скорости прямой и обратной реакций.}$$

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

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

реактор: $k_1 + k_{-1} = n_{oA} \frac{RT}{PV} \ln \frac{1 - \frac{n_{\infty A}}{n_{oA}}}{1 - \frac{n_{\infty A}}{n_{oA}} - x} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1 - [A]_p / [A]_o}{1 - [A]_p / [A]_o - y}$, и после подстановки значе-

ния y : $(k_1 + k_{-1})\tau = \ln \frac{[A]_o - [A]_p}{[A] - [A]_p}$. Это выражение совпадает с полученным для реакции в ста-

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

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

2-го уравнения получаем: $[B] = \frac{k_1[A]\tau}{k_{-1}\tau + 1}$ и после подстановки полученного выражения в 1-е

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

т.е. даже при больших значениях времени пребывания в реакторе система не достигает равновесного состава. И в этом случае при одинаковом значении времени пребывания в реакторе режим идеального смешения менее эффективен (рис. 21). Аналогично можно получить уравнение для реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ при условии, что продукты реакции в исходной смеси отсутствуют

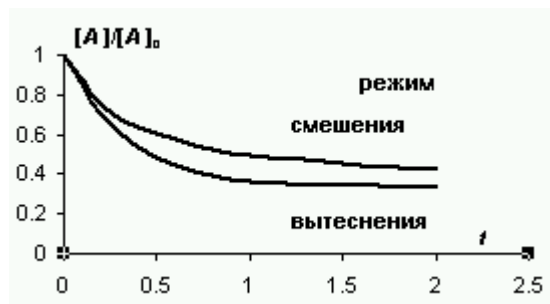


рис. 21

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

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

При рассмотрении реакций, протекающих в режиме идеального вытеснения, вспомним, что ранее мы показали формальную аналогию кинетического описания реакций, протекающих в потоке без изменения объема реакционной среды и при постоянном объеме. Для режима идеального вытеснения отношение объема реактора к объему пропускаемой реакционной смеси имеет при этом размерность времени, а физический смысл - времени пребывания вещества в реакторе. Для подобных частных случаев режима идеального вытеснения можно применять уравнения формальной кинетики для статического режима при условии

$$\text{введения новой переменной величины - времени } \tau = \frac{V}{v} = \frac{V}{n_{oA} \frac{RT}{P}}, \text{ где } V - \text{ объем реактора,}$$

v - объем подаваемой смеси, τ - время пребывания в реакторе.

Параллельные реакции в потоке.

В реакторе идеального вытеснения для процесса типа $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$ отношение количества продуктов будет равно отношению констант скоростей соответствующих стадий, интегральная селективность определится выражением: $S = k_1 / (k_1 + k_2)$. В реакторе идеального смешения можно выразить баланс по веществам B и C , используя принцип независимости и принимая, что в исходной смеси их концентрации равны нулю: $0 - [B] + \tau k_1 [A] = 0$ и

$$0 - [C] + \tau k_2 [A] = 0. \text{ Отсюда очевидно, что } \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \text{ и } S = \frac{k_1}{k_1 + k_2}, \text{ что совпадает с соотношениями, выведенными ранее для режима идеального вытеснения. Таким образом, в данном случае режим проведения реакции не влияет на относительный выход продуктов превраще-}$$

ния. Но и в данном случае реактор идеального смешения будет менее эффективным. В режиме идеального вытеснения изменение концентрации исходного вещества A описывается уравнением: $[A] = [A]_o \exp[-(k_1 + k_{-1})\tau]$, а в режиме идеального смешения:

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

Последовательные реакции в потоке.

Рассмотрим простую последовательную реакцию типа $A \rightarrow B \rightarrow C$. В режиме идеального вытеснения кинетические уравнения будут аналогичны выведенным ранее для статического режима (изменения объема нет). Рассмотрим кинетическое описание подобных реакций, протекающих в режиме идеального смешения. По стехиометрии $\Delta v = 0$, а из уравнения материального баланса следует: $-k_1[A]V + v[A]_o - v[A] = 0$ или $-k_1[A]\tau + [A]_o - [A] = 0$. Первое слагаемое соответствует количеству превратившегося A , второе - поступившего и третье - вышедшего из реактора. Подобное выражение можно записать и для B : $k_1[A]V - k_2[B]V - v[B] = 0$ или $k_1[A]\tau - k_2[B]\tau - [B] = 0$, и для C $k_2[B]V - v[C] = 0$ или $k_2[B]\tau - [C] = 0$. Окончательно получим следующие выражения для концентраций веществ

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

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

$$[B]_{\max} = [A]_o \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1-k_2/k_1}}, \text{ а для режима идеального смешения рассмотрим производную по}$$

времени соответствующего выражения: $\frac{d[B]_{\max}}{d\tau} = \frac{k_1(1-k_1k_2\tau^2)}{(1+k_1\tau)^2(1+k_2\tau)^2} [A]_o = 0$. Анализ чис-

лителя показывает, что производная может быть положительной и отрицательной при больших значениях времени пребывания в реакторе, т.е. имеет максимум, как и в случае статического режима, при $\tau = \frac{1}{\sqrt{k_1k_2}}$. Максимальная концентрация вещества B будет равна:

$$\frac{d[B]_{\max}}{d\tau} = \left(\frac{1}{1 + \sqrt{k_1k_2}} \right) [A]_o. \text{ Сравнение максимальных концентраций промежуточного веще-}$$

ства в последовательной реакции приведено на рис.22. При очень малых значениях отношения констант, k_2/k_1 , (γ), будет наблюдаться одинаковый выход (предел отношения $B_{\text{выт}} / B_{\text{смеш}} \rightarrow 1$), а в остальном интервале концентрация промежуточного продукта будет

выше (но не больше 1,4715 при соотношении значений констант скорости, равном 1).

Условие максимума - отношения:
$$\ln \gamma = \frac{(1-\gamma)(1+\gamma\sqrt{\gamma})}{\gamma(1+\sqrt{\gamma})}$$

При увеличении γ отношение $V_{\text{выт}} / V_{\text{смеш}} \rightarrow 1$. Понятно, что время пребывания в реакторе идеального вытеснения будет меньше, чем в реакторе идеального смешения. Но при равенстве значений констант скорости они будут равны. На рис. 22 приведены результаты моделирования при нормировании значений констант скорости на k_1 .

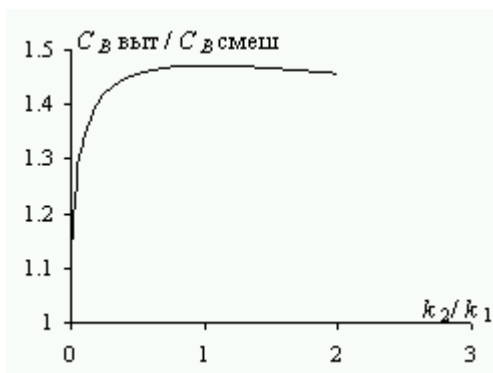


рис. 22

Рассмотрим изменение соотношения получаемых в такой последовательной реакции продуктов. Введем понятие интегральной селективности реакции (S) как отношение концентрации промежуточного продукта B к общему количеству продуктов превращения вещества A . (Дифференциальная селективность определяется как отношение соответствующих скоростей). Для реактора идеального смешения формулы для расчета концентраций приведены выше, а для реактора идеального вытеснения можно использовать выведенные при рассмотрении статического режима, поскольку при рассматриваемой стехиометрии реакции они аналогичны. Вид зависимости изменения селективности реакции от глубины превращения при разных соотношениях констант скоростей обеих стадий в обоих режимах приведен на рис. 23. Для простоты анализа данных большая константа нормирована на меньшую, а концентрации - на $[A]_0$. Видно, что в реакторе идеального вытеснения селективность всегда

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

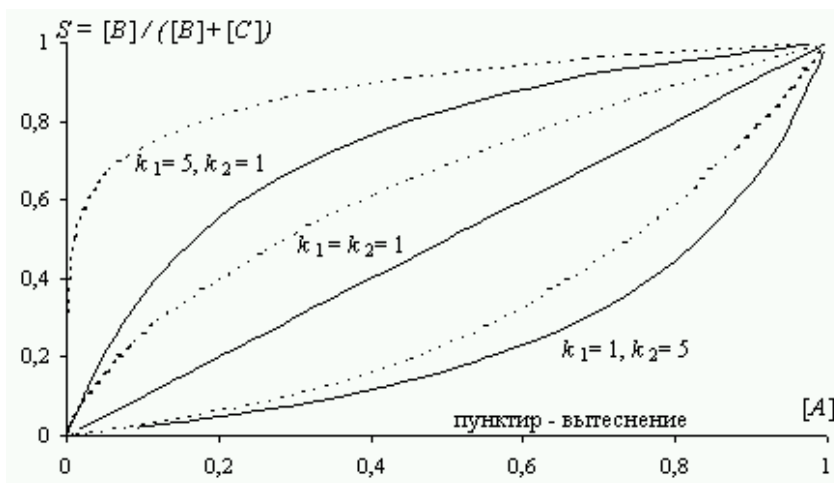


рис. 23

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

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

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

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

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

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

концентрации вещества B : $\tau = \frac{1}{\sqrt{k_1k_2}}$. (Для этого удобно продифференцировать величину

$1/[B]$). Интересно, что время достижения максимума не зависит от значения константы скорости превращения вещества B в A .

Глава 5. Нетрадиционные методы изучения кинетики

Параграф 1. Неизотермическая кинетика

Необратимая реакция n -го порядка

С развитием экспериментальной техники стало возможным проведение опытов при нагреве реакционной системы с постоянной и малой скоростью, т.е. в ходе опыта величина $\theta = dT/dt$ не меняется. Рассмотрим необратимую реакцию типа $nA \rightarrow B$ n -го порядка по веществу A , протекающую при постоянном объеме. Тогда ее скорость можно записать в виде:

$$r = k[A]^n = -\frac{d[A]}{dt}. \text{ Используя уравнение Аррениуса и очевидное равенство } \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A]}{dT} \frac{dT}{dt},$$

получим выражение $-\theta \frac{d[A]}{dT} = k_o e^{-\frac{E}{RT}} [A]^n$, (по форме функция ошибок *erf*), а введя степень

превращения $\alpha = \frac{[A]_o - [A]}{[A]_o}$ и скорость ее изменения с ростом температуры, $\gamma = \frac{d\alpha}{dT}$, основ-

ное уравнение: $\gamma\theta = k_o e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n [A]_o^{n-1}$.

Очевидно, что с ростом температуры функция α будет S -образной кривой, меняющейся от 0 до 1, а функция γ - иметь максимум и проходить через 0 в начале опыта и при полном протекании реакции (рис. 24).

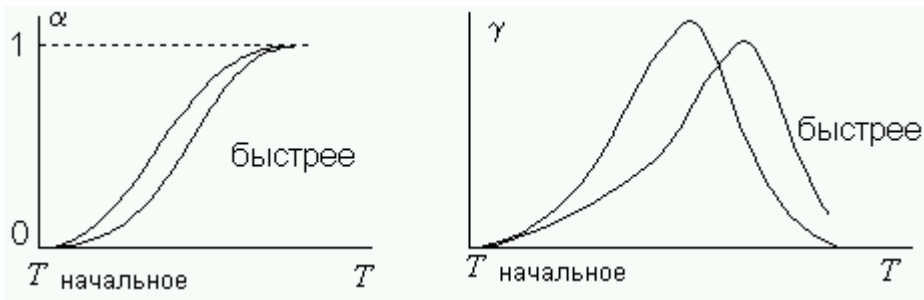


рис. 24

Проводя эксперименты при одной начальной концентрации и двух различных скоростях нагрева можно определить основные параметры кинетического уравнения.

$\frac{\gamma_2 \theta_2}{\gamma_1 \theta_1} = e^{\frac{E}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}} \left(\frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right)^n$. Отсюда, при постоянной T : $\frac{\gamma_2 \theta_2}{\gamma_1 \theta_1} = \left(\frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right)^n$, т.е. измеряя степень превращения и скорость ее изменения при какой-либо выбранной температуре, определяем порядок реакции. Энергию активации можно вычислить при постоянной α :

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

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

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

$\frac{\theta E}{k_o RT_{\max}^2} = e^{-\frac{E}{RT_{\max}}}$. Очевидно, что в связи со сложностью определения точного положения максимума за счет ошибки в измерении температуры и при отсутствии непрерывной регистрации концентрации реагентов, (что является скорее правилом в кинетических опытах)

для уточнения результата необходимо обработать нескольких точек при различных скоростях нагрева.

Рассмотрим влияние этого параметра на изменение положения максимума на кривой зависимости скорости от температуры. Из уравнения $\theta = \frac{k_o RT_{\max}^2}{E} e^{-\frac{E}{RT_{\max}}}$ видно, что с

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

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

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

получаем выражение для числителя $L = \frac{T_{\max}^2}{2T_{\max} + E/R} - (T_{\max} - T_o)$. Отсюда найдем значение критической температуры начала опыта (T_o^*), при котором время достижения максимума по температуре не зависит от скорости нагрева ($L = 0$).

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

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

Для реакции n -го порядка интегрирование кинетического уравнения $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_o}{\theta} e^{-E/RT} [A]^n$ затруднено (интеграл равен ряду) и выразить зависимость текущей концентрации вещества A от температуры сложно. Однако можно получить условие максимума зависимости степени превращения от T : $-\frac{d^2[A]}{dT^2} = n[A]^{n-1} \frac{d[A]}{dt} + [A]^n \frac{E}{RT^2}$. И, подста-

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

Последнее выражение позволяет определить условие максимума зависимости второй производной концентрации от температуры: $\frac{\theta}{k_o} \frac{E}{RT_{\max}^2} = n[A]_{\max}^{n-1} e^{-\frac{E}{RT_{\max}}}$. Вычислив концентрацию, соответствующую температуре максимума, при известном порядке реакции можно рассчитать энергию активации. Грубая оценка (численные расчеты реакций разных порядков) показала, что $n[A]_{\max}^{n-1}$ примерно равно 1. Поскольку мы не можем явно выразить концентрацию исходного вещества при температуре максимума, то для нахождения энергии активации необходимо провести измерения при двух скоростях нагрева. Но за счет наличия лимитирующих стадий многие случаи могут быть сведены к простой кинетике необратимой реакции первого порядка, что облегчает задачу исследователя.

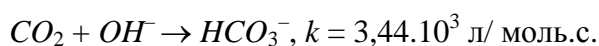
Параграф 2. Струевые методики.

Для быстрых реакций была разработана методика, позволяющая измерять константы скоростей реакций, протекающих за миллисекунды (Хартридж и Роутон, 1923 г). По широким трубкам подаются реагенты *A* и *B*, они быстро перемешиваются в камере и реагируют, протекая по узкой



рис. 25

трубке (рис. 25). Смешивание происходит примерно за 1 - 2 мс. Смесь вытекает по трубке диаметром 1 - 2 мм, поэтому линейная скорость велика (несколько м/с). Исходное количество смеси обычно ≈ 1 л. На разных расстояниях от камеры состав отвечает возрастающему значению времени реакции. Концентрацию вдоль трубки измеряют чаще оптическими методами, определяя с большой точностью практически мгновенные скорости. Это позволяет изучать реакции со временем полупревращения примерно несколько мс, например:



Если остановить поток, то это будет метод остановленной струи. При методе ускоренной струи шприцом вводят импульс в камеру смешения за 0,1с объем реагентов порядка 0,1 см³. Этот способ позволяет кинетику реакций с периодом полупревращения 1мс и константами скоростей порядка 10² - 10⁷ л/моль·с.

Существует метод адиабатического сжатия, разработанный Харитоном в 1939 году. Газ сжимается поршнем, движущимся с большой скоростью (1 - 20 м/с). При этом тепло не успевает передаться среде через стенки - смесь нагревается. Таким методом изучали кинетику разложения *N*₂*O* и пиролиза углеводородов.

Параграф 2. Релаксационные методы.

Термин релаксация означает возвращение системы к равновесию. В химической кинетике это соответствует тому, что внешнее воздействие сдвигает положение равновесия реакции, обычно быстро, а реакция достигает равновесного состава в новых условиях. Суть этих методов состоит в том, что систему быстро выводят из состояния равновесия, причем отклонения от равновесия малы. Используют импульсные или стационарные варианты метода. В импульсном методе внешний параметр системы (*p*, *T*) изменяют за время $\approx 10^{-13}$ с. Это может быть программируемый нагрев, ударные трубы, струевые методы, импульсный фотолит. При использовании стационарных методов на систему оказывают внешнее периодическое воздействие с определенной частотой и амплитудой, например, ультразвук, освещение с периодом 10⁻⁴ - 10⁻⁹ с. Одним из способов создания температурного скачка является разряд конденсатора через образец, в который для проводимости добавлены ионы, а также лазерные и микроволновые импульсы. Скачок температура на 5 - 10 К может быть осуществлен при-

мерно за 1 мс. Некоторые равновесия чувствительны и к давлению, т.е. можно использовать и метод скачка давления.

Мономолекулярные реакции.

Рассмотрим мономолекулярную реакцию $A \leftrightarrow B$.

Если состав системы отклоняется от равновесного без изменения температуры, то скорость возвращения к равновесию, выраженная через мольные доли исходного вещества,

будет равна: $-\frac{dx}{dt} = (k_A + k_B)(x - x^P)$, где k_A и k_B - константы скоростей прямой и обратной

реакций, x_A - равновесная мольная доля A. Введем среднее время релаксации $\tau = 1/(k_A + k_B)$.

Тогда, заменив $x - x^P$ на Δx , запишем дифференциальное уравнение: $-\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{\Delta x}{\tau}$. Подставим

τ и после интегрирования получим решение: $\Delta x = \Delta x^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$. Здесь Δx^0 соответствует от-

клонению от равновесной концентрации непосредственно после прекращения воздействия.

При $t = 0$ оно максимально. Очевидно, что τ соответствует времени, за которое отклонение уменьшается в e раз, что позволяет определить эту величину экспериментально.

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

Скорость возвращения к равновесию с учетом изменения констант скорости прямой и обратной реакций (Δk_i) будет равна: $\frac{dx_B}{dt} = (k_A + \Delta k_A)(x_A^P - \Delta x_A) - (k_B + \Delta k_B)(x_B^P + \Delta x_B)$.

Т.к. $x_B = x_B^P + \Delta x_B$, то $dx_B/dt = d\Delta x_B/dt$ и

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

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

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

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

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

Здесь использовано равенство скоростей прямой и обратной реакций в равновесии. Теперь

проведем дополнительные преобразования:

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

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

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

констант равна $1/\tau$, где τ - время релаксации. При облучении звуком с частотой $\nu = \omega/2\pi$

отклонение выразится соотношением $\Delta x_B = Const e^{i\omega t}$, где $Const$ - постоянная величина. За-

меним в предыдущем уравнении сумму констант на время релаксации и поделим обе части

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

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

низких звуковых частотах знаменатель ≈ 1 .

Из термодинамики известно, что

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

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

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

щение звука $\mu = \pi r / (2 - r)$, где r определяется соотношением: $r = \frac{(C_P - C_V) C_{внутр}}{C_V (C_P - C_{внутр})}$. Здесь C

- теплоемкость, внутренняя составляющая которой $C_{внутр}$ (поглощение теплоты внутренними

степенями свободы молекулы) очевидно равна поглощаемой при смещении равновесия теп-

лоте, поделенной на разницу температур: $C_{внутр} = \frac{q}{T - T^P} = \frac{\Delta x_B \Delta H}{T - T^P}$. Подставляя значение

Δx_B в это выражение, получим: $C_{внутр} = \frac{x_A^P x_B^P (\Delta H)^2}{RT^2}$. Далее допустим, что изменение эн-

тропии в реакции также примерно равно нулю. Тогда $K_p = x_B^P / x_A^P = \exp(-\Delta H / RT)$ и, так

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

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

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

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

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

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

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

акции, т.к. $1/\tau = \omega/2\pi\nu$. Энергия активации реакции определяется равенством $\left(\frac{d \ln k}{dt}\right) = \frac{E}{RT^2}$.

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

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

ражение, позволяющее определить энергию активации по измеренной температурной зави-

$$\text{симости времени релаксации: } E_A = -RT^2 \left(\frac{d \ln \tau}{dT} \right)_p + \frac{\Delta H}{1 + \exp(-\Delta H / RT)}. \text{ Аналогично, для}$$

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

Так, для изомеризации акролеина ($H_2C=CH-CHO$) при 25°C найдены значения:

$1/\tau = 1,59 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $C_{внутр} = 0,68 \text{ кал/К.моль}$. Расчет дает $\Delta H = 2,1 \text{ ккал/ моль}$. Значения констант скорости: $k_A = 4,45 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $k_B = 1,55 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Константа равновесия реакции $K = 0,0287$, $x_A = 0,972$ и $x_B = 0,028$. Для акролеина $(d \ln(\tau)/dT)_p = -0,02867 \text{ 1/ К}$ и энергии активации прямой и обратной реакций составляют $7,1$ и $5,0 \text{ ккал/ моль}$ соответственно.

Бимолекулярные реакции

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

Выразим скорость релаксации к исходному состоянию следующим образом:

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

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

Известно, что константа скорости реакции первого порядка равняется обратной величине времени, за которое исходная концентрация уменьшается в e раз, т.е. $\frac{d\Delta c}{dt} = -\frac{\Delta c}{\tau}$. И $\tau = [k_1([A]_{равн} + [B]_{равн}) + k_{-1}]^{-1}$. Все предыдущие выкладки были сделаны при условии равенства скоростей прямой и обратной стадий в равновесии ($k_1[A]_p[B]_p = k_{-1}[C]_p$), а слагаемым, содержащим квадрат отклонения от равновесной концентрации, пренебрегли ($\Delta c^2 = 0$).

Таким образом, если мы можем измерить время релаксации, то, зная равновесные концентрации, легко оценить значения констант скоростей прямой и обратной стадий реакции. Этот метод особенно полезен, когда скорость одной из стадий слишком велика, чтобы оценивать ее экспериментально или известно достаточно точное значение константы равновесия реакции.

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

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

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

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

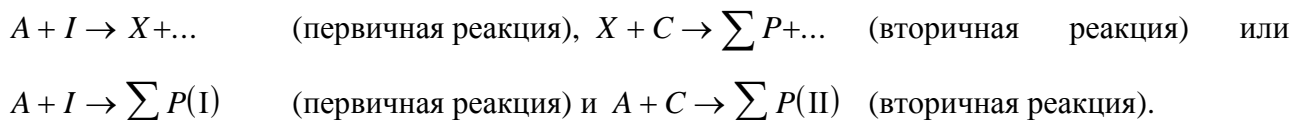
Глава 6. Сопряженные реакции.

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

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

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

В общем виде сопряженную реакцию можно представить в виде:

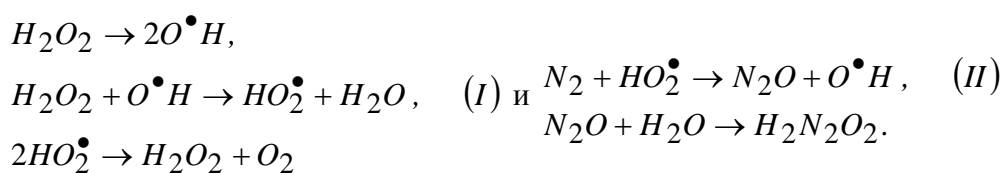


Вещество A участвует в обеих реакциях и называется актором, вещество I , взаимодействие которого с A вызывает превращение C , называют индуктором. Вещество C , превращающееся только при условии протекания первичной реакции, называют акцептором.

Очевидно, что этот случай внешне похож на каталитические процессы, т.к. происхо-

дит ускорение реакции, но в ходе сопряженных взаимодействий все вещества расходуются. В сопряженных реакциях превращение основной реакции протекает совершенно по иному механизму, последовательность стадий иная и в некоторых из них участвуют промежуточные вещества инициирующей превращение реакции. Скорость основной стадии зависит от скорости инициирующей. Но к любой из стадий можно применять основной постулат химической кинетики.

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

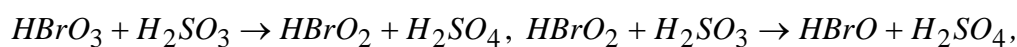


В ходе превращения получали до 25% $H_2N_2O_2$ в водном растворе. Второй процесс, в отличие от прямого связывания азота кислородом, экзотермичен, и уже при комнатной температуре можно добиться заметного превращения. Активной частицей, вызывающей протекание сопрягаемой реакции, является HO_2^{\bullet}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

Возможны и самосопряженные реакции, когда индуктором служит продукт превращения.

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

Рассмотрим схему процесса в присутствии сернистой кислоты:



$HBrO + H_2SO_3 \rightarrow HBr + H_2SO_4$. В качестве промежуточных веществ образуются активные окислители ($HBrO_2$ и $HBrO$), взаимодействующие с H_3AsO_3 . Накапливающийся продукт превращения (HBr) также образует эти промежуточные вещества, а при взаимодействии с $HBrO_3$ образуется Br_2 , способный окислять мышьяковистую кислоту. Процесс становится автокаталитическим, но в отличие от обычного автокатализа, в данном случае начинают протекать другие процессы.

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

актором.

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

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

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

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

Помимо образования активного промежуточного соединения в ходе первичного взаимодействия или образования общего промежуточного соединения в сопряженных процессах, особенностью реакций данного типа является то, что энергия Гиббса самопроизвольного процесса может быть использована во вторичной реакции. Тем самым, процесс, термодинамически невозможный сам по себе, становится разрешенным в этой новой системе.

Обозначим удельные (на единицу A) скорости первой и второй реакций через r_1 и r_2 , число молекул акцептора (C), реагирующих с одной активной промежуточной частицей, как n , а число молекул индуктора (I), реагирующих с одной активной промежуточной частицей, как m , тогда (с учетом числа пробегов реакции) фактор индукции Φ , отнесенный к одному молю A (для A число пробегов $r_1 + r_2$), равен: $\Phi = \frac{nr_2}{(m + 1)r_1 + r_2}$. Суммарное изменение энергии Гиббса превращения I и C в продукты с учетом стехиометрии общего уравнения имеет

$$\text{вид: } \Delta G = \frac{(m + 1)r_1 + r_2}{r_1 + r_2} \Delta G_I + \frac{nr_2}{r_1 + r_2} \Delta G_C \quad \text{или} \quad \Delta G = \frac{(m + 1)r_1 + r_2}{r_1 + r_2} (\Delta G_I + \Phi \Delta G_C), \text{ где } \Delta G_C -$$

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

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

Глава 7. Автокаталитические реакции.

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

В результате преобразований получаем интеграл вида $\int \frac{dx}{x(a+bx)} = -\frac{1}{a} \ln \left| \frac{a+bx}{x} \right|$, где $a = -\{k_o + k_c([P]_o + [A]_o)\}$ и $b = k_c$. Решение этого интеграла дает выражение для концентрации вещества A : $[A] = \frac{[A]_o [k_o + k_c([A]_o + [P]_o)]}{k_c[A]_o + (k_o + k_c[P]_o) \exp\{[k_o + k_c([A]_o + [P]_o)]t\}}$. Из уравнения материального баланса концентрацию продукта рассчитываем по формуле:

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

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

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

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

Условием равенства нулю второй производной будет $[(\gamma \exp(\alpha t) + \varepsilon) - 2\gamma \exp(\alpha t)] = 0$, т.е. $\gamma \exp(\alpha t) = \varepsilon$. После подстановки значений временных постоянных получаем:

$$t_{\text{перег}} = \frac{1}{k_o + k_c([A]_o + [P]_o)} \ln \frac{k_c[A]_o}{k_c[P]_o + k_o}.$$

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

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

тической кривой продукта, а в последовательной реакции: $t_{nep} = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)}$, $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$, нет, т.е. положение перегиба не зависит от концентрации.

Частные случаи:

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

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

В данном случае инвариант 2-го рода выполним строго. Если увеличим в n раз концентрации исходного вещества и продукта, то в экспоненте время надо уменьшить в n раз. Тогда текущие значения $[P]_n$ и $[A]_n$ в опыте с увеличенными в n раз начальными концентрациями будут равны соответственно $n[P]$ и $n[A]$, а скорость реакции увеличится в n^2 раз.

Решение. Выразим текущие концентрации как: $[A] = [A]_o - x$, $[P] = [P]_o + x$. Кинетическое уравнение: $\frac{dx}{dt} = k([A]_o - x)([P]_o + x)$. Интегрирование с использованием преобразования

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

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

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

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

$\frac{(1 + b) \exp[at] a}{(1 + b \exp(at))^2}$. Производная есть $\frac{(1 + b)a^2 \exp(at)}{(1 + b \exp(at))^2} - \frac{2(1 + b)(\exp(at))^2 a^2 b}{(1 + b \exp(at))^3}$. Условие равенства

нулю будет равенство нулю скобки $\left(1 - \frac{2b \exp(at)}{1 + b \exp(at)}\right)$, т.е. $b \cdot \exp(at) = 1$. Время перегиба (максимума скорости): $t_{перез} = - (1/a) \ln b$, или $t_{перез} = - \frac{1}{k([A]_o + [P]_o)} \ln \left(\frac{[P]_o}{[A]_o}\right)$. (Это же выражение

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

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

тической стадии. $[A] = \frac{[A]_0 [k_o + k_c [A]_0]}{k_c [A]_0 + k_o \exp\{[k_o + k_c [A]_0] t\}}$ и

$$[P] = \frac{[A]_0 k_o \exp\{[k_o + k_c [A]_0] t\} - k_o [A]_0}{k_c [A]_0 + (k_o + k_c) \exp\{[k_o + k_c [A]_0] t\}}.$$

Приравнявая вторую производную нулю (или из полного решения при $[P]_0 = 0$), получим выражение для времени перегиба на кинетической кривой P : $t_{перез} = \frac{\ln(k_c [A]_0 / k_o)}{k_o + k_c [A]_0}$. В данном случае положение перегиба зависит от начальной концентрации A .

На рис. 26 приведены результаты моделирования автокаталитического процесса при следующих значениях (в условных единицах): начальная концентрация продукта 0,01, каталитическая константа 100, некаталитическая 1.

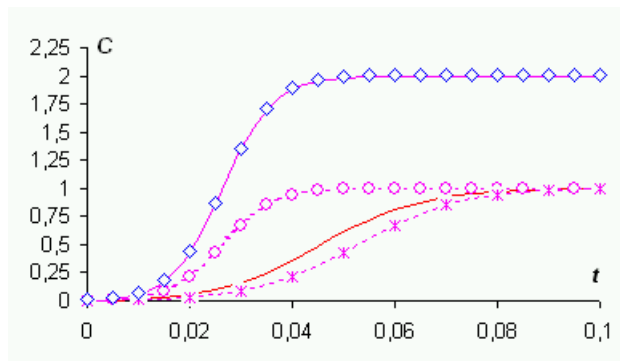


рис. 26

Сплошные кривые отражают полное решение системы при разных начальных

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

Примером служит нуклеофильное присоединение в превращениях меркаптанов. Образующийся спирт BH способен активировать исходный оксид

этилена даже сильнее, чем меркаптан YH (рис. 27).

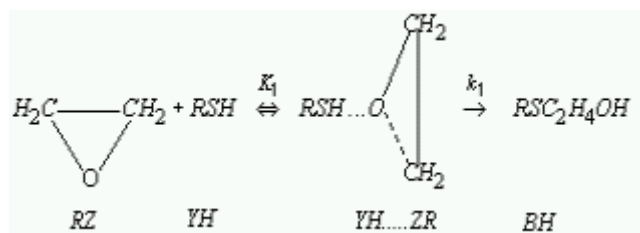


рис. 27

Очевидно, что концентрация промежуточного соединения мала и не отражается

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

Глава 8. Кинетика колебательных химических реакций.

Параграф 1. Общие положения

Известно, что химические превращения протекают, как правило, по многостадийным схемам. Изменения концентраций исходных веществ и промежуточных продуктов во времени далеко не всегда описываются ниспадающими или восходящими кривыми - могут наблюдаться участки постоянства или очень малого изменения концентрации того или иного компонента, кривые с перегибом. Детальное исследование кинетики сложных процессов показало, что при наличии обратной связи, приводящей к нелинейным дифференциальным уравнениям в математической модели процесса, вдали от равновесия возможно возникновение колебательных режимов - периодическое возрастание или уменьшение концентрации одного из компонентов во времени. Это свойственно, например, автокаталитическим реакциям.

Одной из первых экспериментальных работ было обнаружение колебаний пероксида водорода в присутствии окислительной пары йод - йодид (Брей, 1921 г.). Наиболее известна и изучена реакция Белоусова - Жаботинского. Колебания могут возникать и в системах, когда на скорость процесса влияет диффузия. Таким примером может быть горение белого фосфора в сосуде с узким горлом: быстрое выгорание кислорода в цепной разветвленной реакции приводит к прекращению окисления. Далее в процессе довольно медленной диффузии будет нарастать концентрация кислорода, и после достижения предела воспламенения начнется снова горение фосфора - будем наблюдать вспышки. В настоящее время существует много моделей подобных режимов, колебания экспериментально обнаружены для разных гомогенных и гетерогенных систем, доказана возможность их возникновения за счет тепловых эффектов, в проточных реакторах разных типов. Для их описания разработан математический аппарат и проведено математическое моделирование.

В общем случае, кинетика многостадийного химического превращения описывается системой дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

.....

$$\frac{dx_n}{dt} = f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

Ее решение позволяет определить временные зависимости изменений концентраций всех компонентов системы. При наличии нелинейной стадии возникает возможность получения периодических решений, что объясняет наличие колебательных режимов.

Для графического отображения взаимосвязи концентраций участников реакции удобными оказались приемы, связанные с введением понятий фазовая плоскость, фазовая траек-

тория (или просто траектория) и фазовый портрет. Эти понятия используют в теории колебаний и анализе поведения динамических систем на плоскости, а также при рассмотрении нестационарных и колебательных режимов в химической кинетике.

Для случая сложной кинетики при постоянном объеме реакционного пространства в общем виде можно написать систему дифференциальных уравнений, каждое из которых имеет вид: $\frac{dc}{dt} = f(c, k)$, где c - вектор переменных (концентрации) и k - вектор параметров (константы скорости).

Пространство векторов переменных называют фазовым пространством системы. По физическому смыслу значения переменных в данном случае положительны и строго мы имеем дело с полупространством. Поскольку уравнения химической кинетики имеют единственное решение, то каждому значению t будет отвечать одна точка фазового пространства. $dc/dt = f(c, k)$ - вектор концентраций и вектор констант. Фазовое пространство - пространство векторов c . Точки задаются координатами $c_1 \dots c_n$ и $c > 0$. Множество точек этого пространство отражает все возможные состояния системы, т.е. концентрации всех реагентов в любой момент времени и образует фазовую полутраекторию (по тем же соображениям о знаке переменных). Точки, соответствующие начальным концентрациям или состояниям равновесия или стационарности системы называют особыми точками. Совокупность особых точек и фазовой траектории образует фазовый портрет системы.

Построение фазового портрета производят, откладывая на осях зависимость изменения концентрации одного из участников реакции как функцию изменения концентрации другого. Самый простой случай - превращение $A \rightarrow B$. При начальной концентрации B , равной нулю, получим прямую линию с координатами по A и B (1, 0) в начале реакции и (0, 1) в конце.

Для системы из трех компонентов (рис. 28) необходимо уже трехмерное пространство, например: $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C \leftrightarrow A$.

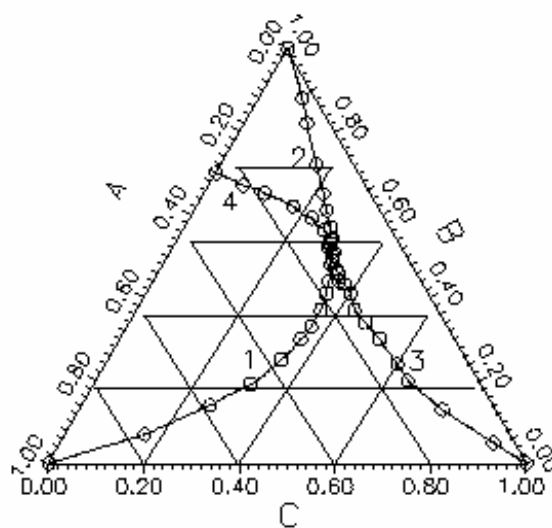


рис. 28

Выразим концентрации через мольные доли от суммы количества всех участников реакции, тогда относительные концентрации A , B и C в сумме дают единицу. Это позволяет использовать треугольник Гиббса для построения взаимозависимости относительного содержания каждого из веществ по мере протекания реакции. Для сложных схем построения таких фазовых портретов позволяет увидеть взаимную

связь участников реакции, трудно представляемую из графиков зависимости изменения концентраций веществ от времени протекания реакции.

Параграф 2. Некоторые модели колебательных реакций.

Модель Лотки.

Рассмотрим первую колебательную модель, предложенную Лоткой в 1910 г. Им была рассмотрена гипотетическая схема последовательной реакции в потоке с одной автокаталитической стадией, причем концентрация исходного вещества A в системе поддерживается постоянной: $A \rightarrow X$, $X + Y \rightarrow 2Y$ и $Y \rightarrow P$. Условия квазистационарности для этого процесса определяются уравнениями (включаем в константу скорости первой реакции концентрацию A): $k_o = k_1[A]$.

$\frac{d[X]}{dt} = k_o - k_2[X][Y] = 0$ и $\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3Y = 0$. Значения стационарных

концентраций X и Y будут следующие: $[X]_{cm} = \frac{k_3}{k_2}$ - из второго уравнения и $[Y]_{cm} = \frac{k_o}{k_3}$ - из

первого уравнения. Задаем малые (много меньше стационарных значений) отклонения от стационарных концентраций промежуточных веществ: $X = X_{cm} + x$ и $Y = Y_{cm} + y$. После под-

становки этих значений в дифференциальные уравнения получаем: $\frac{dx}{dt} = -k_3y - \frac{k_o k_2}{k_3 x} x$ и

$\frac{dy}{dt} = \frac{k_o k_2}{k_3 x} x$ (при этом пренебрегаем слагаемыми, содержащими произведение величин вто-

рой степени малости, xy). Введем обозначения $\frac{k_o k_2}{k_3 x} \equiv 2\delta$ и $k_o k_2 \equiv \omega_o^2$. Дифференцируя $\frac{dx}{dt}$

по t , получаем $\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\delta \frac{dx}{dt} + \omega_o^2 x = 0$. Решением будет: $x(t) = e^{-\delta t} (C_1 \cos \omega t + C_2 \sin \omega t)$, где

$\omega^2 = \omega_o^2 - \delta^2$. Постоянные интегрирования можно определить из граничных условий. В на-

шем случае $\delta > 0$, что означает, что при условии $\omega_o^2 > \delta^2$, т. е. при $k_3^2 > 4k_o k_2$, отклонения

от стационарных концентраций, будет совершать затухающие колебания во времени. Чем больше будет это соотношение, тем затухание колебаний будет меньшим. Фазовым портретом будет закручивающаяся спираль с устойчивым фокусом.

Ниже (рис. 29 и 30) приведены результаты моделирования системы при двух наборах параметров:

$[A]_o = 1$, $[X] = 0,9$, $[Y]_o = 0,05$, $k_1 = 0,1$, $k_2 = 1$, $k_3 = 2$ и $k_3 = 1$, а все остальные те же.

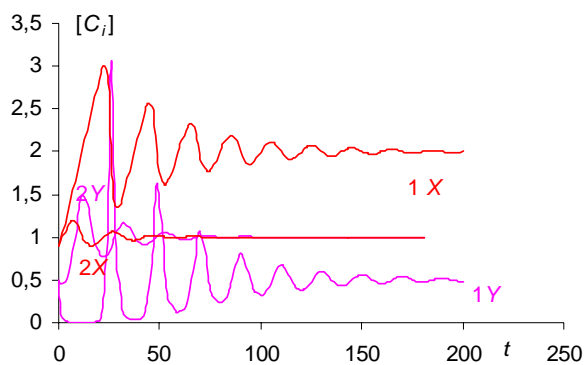


рис. 29

На рис. 30 для наглядности концентрация Y величена в 10 раз.

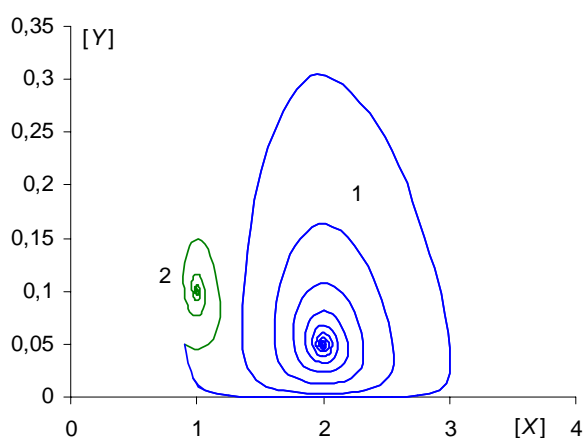


рис. 30

Видно, что уменьшение соотношения $k_3^2 > 4k_0k_2$ уменьшает время затухания колебаний и уменьшает число витков закручивающейся спирали. Подробный математический анализ рассмотрим на более поздней модели Лотки - Вольтерры.

Схема Лотки - Вольтерры.

В более поздней модели (1920) Лотка рассматривал процесс, содержащий две автокаталитические стадии. Аналогичным способом Вольтерра (1926) независимо от Лотки описывал поведение биологической системы хищник – жертва: (тунец-сардинка, рыси-зайцы).

Ниже (рис. 31) приведены результаты анализа численности рысей и зайцев, проведенный в Канаде по числу сданных охотниками шкур.

Видна закономерная периодичность (примерно 9-10 лет) численности животных, причем пик численности рысей примерно на 1 год наблюдается позже численности зайцев. Конечно, в природе нельзя ожидать строгой закономерности.

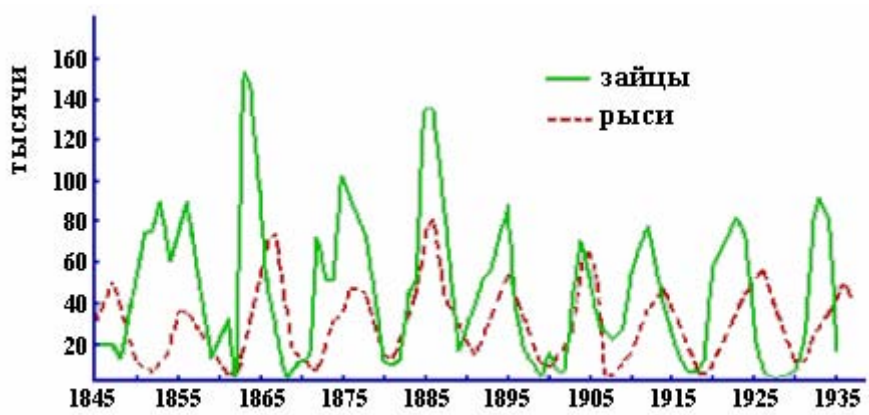


рис. 31

Схема Лотки - Вольтерры состоит из следующих стадий:



Концентрации исходных A и B принимают постоянными (система открыта по ним), а промежуточные X и Y заданы начальными концентрациями $[X]_0$ и $[Y]_0$. Кинетические уравнения будут представлять следующую систему дифференциальных уравнений $\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][X] - k_2[X][Y]$, $\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[B][Y]$.

Для нее возможны два стационарных состояния, определяемые решениями:

$$[X]_{cm} = 0, [Y]_{cm} = 0 \text{ (тривиальное)} \text{ и } [X]_{cm} = \frac{k_3[B]}{k_2}, [Y]_{cm} = \frac{k_1[A]}{k_2}.$$

Очевидно, что при значениях $[X]_0 = [X]_{cm}$ и $[Y]_0 = [Y]_{cm}$ колебания наблюдаться не будут, и концентрации веществ X и Y останутся постоянными во времени.

Рассмотрим теперь поведение системы при малых отклонениях начальных концентраций X и Y от стационарных: $[X]_0 = [X]_{cm} + x_0$ и $[Y]_0 = [Y]_{cm} + y_0$, причем $\left| \frac{x_0}{[X]_{cm}} \right| \ll 1$ и

$\left| \frac{y_0}{[Y]_{cm}} \right| \ll 1$. Текущие концентрации $[X] = [X]_{cm} + x$ и $[Y] = [Y]_{cm} + y$. Тогда для зависимости

текущей концентрации X от времени получим

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{d([X]_{cm} + x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A] \left(\frac{k_3[B]}{k_2} + x \right) - k_2 \left(\frac{k_3[B]}{k_2} + x \right) \left(\frac{k_1[A]}{k_2} + y \right) =$$

$$= \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} + k_1 [A]x - \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} - k_1 [A]x - k_3 [B]y - k_2 xy \text{ или } \frac{dx}{dt} = -k_3 [B]y.$$

Здесь пренебрегаем слагаемым, содержащим произведение двух малых величин x и y .

Аналогично для промежуточного вещества Y :

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_3 [B]}{k_2} + x \right) \left(\frac{k_1 [A]}{k_2} + y \right) - k_3 [B] \left(\frac{k_1 [A]}{k_2} + y \right) = \\ &= \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} + k_1 [A]x + k_3 [B]y + k_2 x \cdot y - \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} - k_3 [B]y = k_1 [A]x \end{aligned}$$

Дифференцируем y второй раз по t : $\frac{d^2 y}{dt^2} = k_1 [A] \frac{dx}{dt} = -k_1 k_3 [A][B]y$. Получили уравне-

ние вида $\frac{d^2 y}{dt^2} + \lambda y = 0$, где $\lambda = k_1 k_3 [A][B] > 0$, (уравнение маятника на пружине), решение ко-

торого при $\lambda > 0$ имеет вид: $y = C_1 \cos(t\sqrt{\lambda}) + C_2 \sin(t\sqrt{\lambda})$. Постоянные C_1 и C_2 находим из граничного условия: при $t = 0$ $x = x_0$ и $y = y_0$, и с учетом равенств: $\sin(0) = 0$ и $\cos(0) = 1$. Получаем, что при $t = 0$ постоянная $C_1 = y_0$. Затем найдем производную

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\sqrt{\lambda} dy}{d(\sqrt{\lambda} t)} = \sqrt{\lambda} [-C_1 \sin(t\sqrt{\lambda}) + C_2 \cos(t\sqrt{\lambda})] = k_1 [A]x. \text{ При } t = 0 \text{ получим } k_1 [A]x_0 = \sqrt{\lambda} C_2 \text{ и}$$

$$C_2 = \frac{k_1 [A]x_0}{\sqrt{\lambda}} = x_0 \frac{k_1 [A]}{\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}} = x_0 \sqrt{\frac{k_1 [A]}{k_3 [B]}}.$$

(Если в схеме роль B выполняет A , то $C_2 = \frac{k_1 [A]x_0}{\sqrt{\lambda}} = x_0 \frac{k_1 [A]}{\sqrt{k_1 k_3 [A]^2}} = x_0 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}}$). Тогда текущая

концентрация $[Y] = \frac{k_1 [A]}{k_2} + y_0 \cos(t\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}) + x_0 \sqrt{\frac{k_1 [A]}{k_3 [B]}} \sin(t\sqrt{k_1 k_3 [A][B]})$. Первое слагае-

мое уравнения есть стационарная концентрация Y . Зная $\frac{dy}{dt}$, из $\frac{dy}{dt} = k_1 [A]x$ находим выра-

жение для текущего значения X :

$$[X] = \frac{k_3 [B]}{k_2} - y_0 \sqrt{\frac{k_3 [B]}{k_1 [A]}} \sin(t\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}) + x_0 \cos(t\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}), \text{ где первое слагаемое уравне-}$$

ния есть стационарная концентрация X .

Т.е. система совершает во времени незатухающие колебания по X и Y с частотой λ ,

что соответствует постоянному периоду колебаний $\tau = \frac{2\pi}{(k_1 k_3 [A][B])^{1/2}}$. (В закрытой системе

будут наблюдаться затухающие колебания).

Примечание: Математический анализ решения.

Для нахождения периода колебаний проанализируем производную концентрации по времени. Например, $[Y] = \frac{k_1[A]}{k_2} + y_o \cos(t\sqrt{k_1k_3[A][B]}) + x_o \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_3[B]}} \sin(t\sqrt{k_1k_3[A][B]})$. Представим функцию как: $d + f \cos(bx) + c \sin(bx)$ или

$$d + \sqrt{f^2 + c^2} \left(\frac{f}{\sqrt{f^2 + c^2}} \cos(bx) + \frac{c}{\sqrt{f^2 + c^2}} \sin(bx) \right), \text{ где } b = \sqrt{k_1k_3[A][B]}.$$

После преобразования: $d + \sqrt{f^2 + c^2} (\sin(\varphi) \cos(bx) + \cos(\varphi) \sin(bx)) =$

$d + \sqrt{f^2 + c^2} \sin(\varphi + bx)$, где $\varphi = \arctg(f/c)$. Следовательно, период функции будет $2\pi/b$, а расстояние между минимумом и максимумом синусоидальной функции равно половине периода, π/b . Максимум функции будет достигаться в точках $\sin(\varphi + bx) = 1$, $\varphi + bx = \frac{\pi}{2} + n\pi$,

$$x = \frac{n\pi - \varphi + \pi/2}{b}.$$

Минимум функции будет достигаться в точках $\sin(\varphi + bx) = -1$, $\varphi + bx = -\frac{\pi}{2} + n\pi$,

$$x = \frac{n\pi - \varphi - \pi/2}{b}. \varphi = \arctg(f/c). \text{ Вспомогательное соотношение: } \arctg(x) = \pi/2 - \arctg(1/x) =$$

$$\pi/2 + \arctg(-x). [Y] = \frac{k_1[A]}{k_2} + y_o \cos(t\sqrt{k_1k_3[A][B]}) + x_o \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_3[B]}} \sin(t\sqrt{k_1k_3[A][B]}).$$

Другой способ анализа. Производная по t в точке экстремума равна:

$-f \sin(bx) + c \cos(bx) = 0$. Обозначения: $x = t, f = -y_o, b = \sqrt{k_1k_3[A][B]}$, размерность b $1/c$,

$c = x_o \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_3[B]}}$. Введем новое обозначение: $a = \frac{-f}{c}$. Тогда $a \cdot \sin(bx) + \cos(bx) = 0$,

$$\frac{a}{\sqrt{a^2 + 1}} \sin(bx) + \frac{1}{\sqrt{a^2 + 1}} \cos(bx) = 0. \text{ Вспомогательная величина: } \varphi = \arccos\left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + 1}}\right).$$

При этом $\sin(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{a^2 + 1}}$, $\cos(\varphi) = \frac{a}{\sqrt{a^2 + 1}}$, поскольку:

$\sin(\alpha + \beta) = \sin(\alpha)\cos(\beta) + \cos(\alpha)\sin(\beta)$. Тогда $\alpha = bx$, а $\beta = \varphi$.

Используем соотношение:

$$\cos(\varphi) \cdot \sin(bx) + \sin(\varphi) \cdot \cos(bx) = 0. \quad \sin(\varphi + bx) = 0.$$

$$\varphi + bx = n\pi, \quad x = \frac{n\pi - \varphi}{b}. \quad \text{Очевидно, что повторе}$$

ние экстремума будет через время

$$t = \frac{2\pi}{b} = \frac{2\pi}{\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}}. \quad \text{Положение максимума и}$$

минимума на кинетической кривой будут отли-

чаться по времени на $\frac{\pi}{\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}}$. Тогда, т.к.

$$\sin(\pi - b) = -\sin(-b), \quad \text{полу сумма concentra-}$$

ций в максимуме и минимуме будет равна

стационарной концентрации Y . На рис. 32, 33

приведены зависимости изменения concentra-

ций промежуточных веществ X и Y от вре-

мени в модельном примере в трехмерном

пространстве и на плоскости.

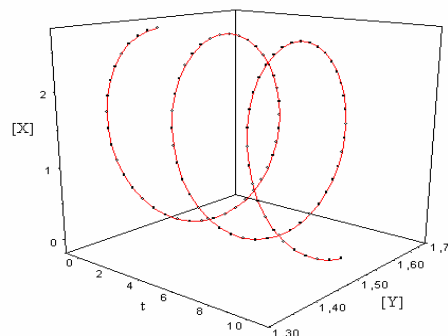


рис. 32

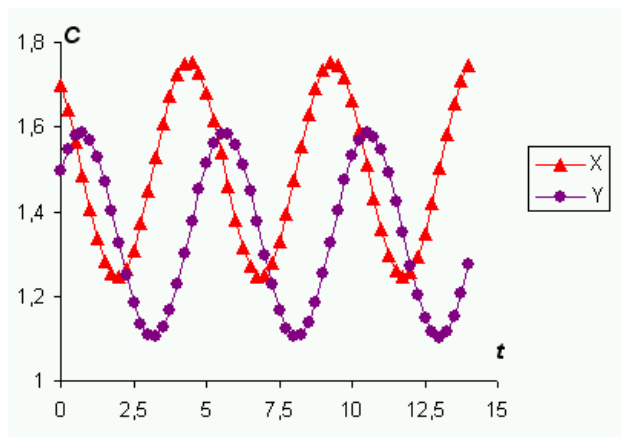


рис. 33

Безусловно, аналитическое решение является приближенным за счет пренебрежения произведением малых отклонений начальных концентраций промежуточных веществ от стационарных концентраций при выводе. На рис. 34 приведены результаты сопоставления результатов расчета по полученным формулам (пунктир) и численного моделирования (сплошные кривые).

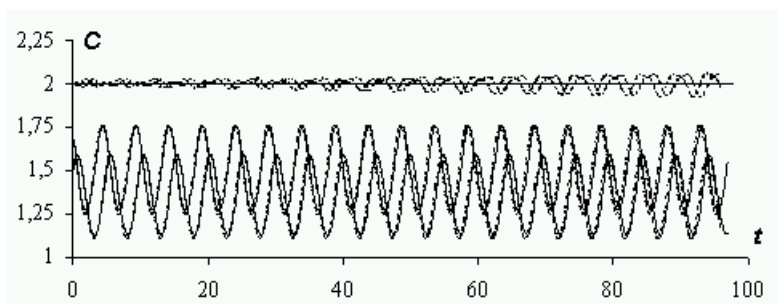


рис. 34

Для расчета были выбраны следующие параметры

$[A]_0$	$[B]_0$	x	y	k_1	k_2	k_3	$[X]_{ст}$	$[Y]_{ст}$
1,1	0,9	0,2	0,15	1,1	0,9	1,5	1,5	1,34

Расхождения полученных значений текущих концентраций не заметны на графике, особенно при малых значениях времени. Однако если построить зависимость разницы полу-

чаемых величин от времени (на рис. 35 кривая дана со сдвигом плюс 2), то видно, что расхождения существенны и их величина растет во времени.

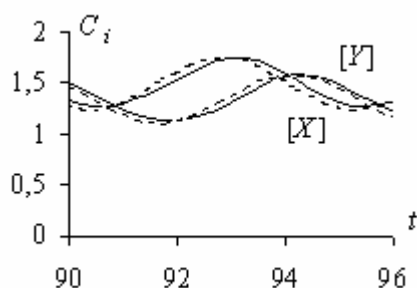


рис. 35

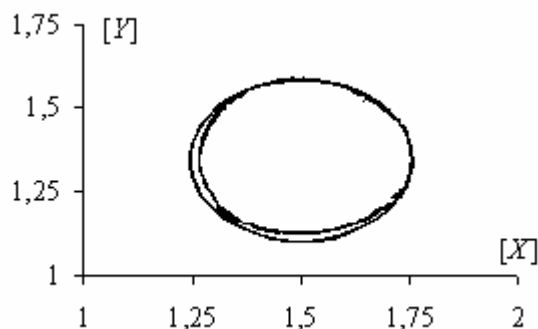


рис. 36

Особенно ярко различие проявляется при построении фазового портрета (рис. 36).

Отметим, что в ходе реакции ΔG всегда отрицательная величина. Для подтверждения был проведен следующий модельный эксперимент: использовали программу *KINET*, созданную на химическом факультете МГУ для анализа формальной кинетики А.В.Абраменковым, для схемы Лотки - Вольтерры с обратимыми стадиями, для которых были подобраны константы скорости реакций, при которых сохраняется колебательный режим в закрытой системе.

$A + X \leftrightarrow 2X$	$k_1 = 0,1 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_1 = 0,3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$
$X + Y \leftrightarrow 2Y$	$k_2 = 100 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_2 = 3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$
$B + Y \leftrightarrow P$	$k_3 = 0,1 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_3 = 0,003^{-1}$

Далее при начальных концентрациях (моль/л): $A_0 = 100$, $X_0 = 0,15$, $Y_0 = 0,15$, $B_0 = 100$, $P_0 = 0$ были рассчитаны текущие концентрации всех компонентов через 0,01 с. Затем в каждый момент времени вычислили значения $\Delta G_{Tji} = -RT \ln K_{равн,i} + RT \ln \frac{\prod_i^{vi} a_{i,прод}}{\prod_i^{vi} a_{i,исх}}$ и

$\Delta G_{T \text{ реакции}} = \sum \Delta \Pi_{t_i}$. Результаты представлены на рис. 37, 38, 39. Расчет проводили при условной температуре 298 К. Константа равновесия суммарного процесса равна 370,37 и $\Delta G^{\circ}_{298} = -14,64$ кДж/моль. В наших расчетах время проведения процесса не превышало 10,34 с, и величина ΔG_{298} при этом значении

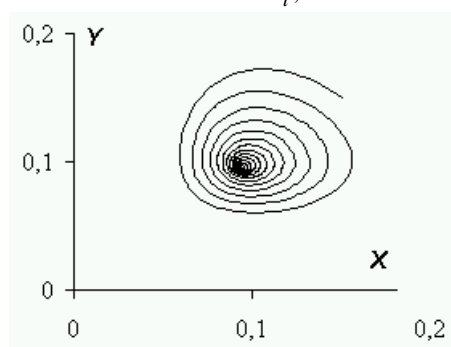


рис. 37

времени была равна $-18,5$ кДж/моль. Колебания при этом времени практически не наблюдались. При сопоставлении величин изменения изобарно-изотермического потенциала процесса следует учесть, что равновесие устанавливается примерно через $5 \cdot 10^5$ с.

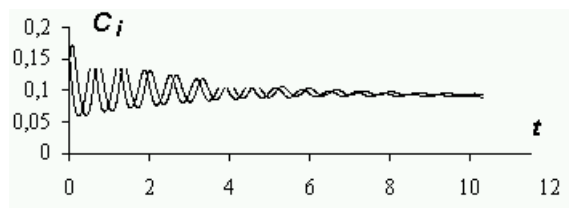


рис. 38

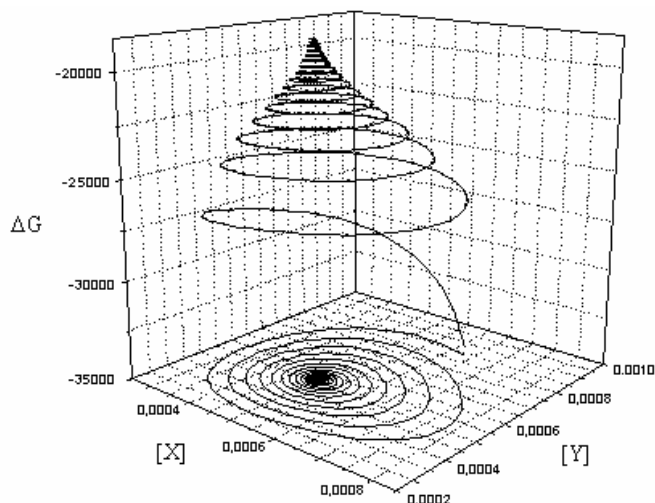


рис. 39

Для дальнейших преобразований запишем исходную систему дифференциальных уравнений в виде: $\frac{d[X]}{d[Y]} = \frac{k_1[A][X] - k_2[X][Y]}{k_2[X][Y] - k_3[B][Y]}$. Для схемы Лотки - Вольтерры это соотноше-

ние с разделяющимися переменными имеет решение

$$k_2[X] - k_3[B] \ln[X] = k_1[A] \ln[Y] - k_2[Y] + const.$$

В координатах X, Y получаются замкнутые кривые, близкие к окружности.

Уравнения для схемы Лотки - Вольтерры, определяющие стационарные концентрации $[X], [Y]$, период колебания τ и связь X и Y , дают возможность, зная начальные концентрации веществ A и B , из зависимости концентраций X и Y от времени определить все константы скорости стадий модели. (Берем два значения $[Y]$ при постоянной $[X]$, и два значения $[X]$ при постоянной $[Y]$, что дает еще два независимых уравнения связи констант скорости).

Франк-Каменецким при изучении механизма окисления высших углеводов в области холодного пламени ($260-320^\circ\text{C}$) было обнаружено холодное свечение. Это явление объясняли образованием возбужденных молекул формальдегида при рекомбинации метоксильных радикалов и их взаимодействии с радикалами HO и CH . Нередко процесс приобретает колебательный характер.

Так, при окислении пропана при 300°C, давлении 300-500 мм.рт.ст. и соотношении $C : H = 1:1$ наблюдали до 8 вспышек пламени. Для описания процесса Франк-Каменецкий предложил следующую схему, аналогичную схеме Лотки - Вольтерры (кислорода содержится много и его в схему не включаем):



В схеме вещество A соответствует углеводороду, X и Y - пероксиду и альдегиду. Очевидно, что при условии постоянства концентрации вещества A (выгоранием углеводорода можно пренебречь) решения будут иметь аналогичный, полученному для схемы Лотки - Вольтерры вид при замене $B = A$.

Реакция Белоусова - Жаботинского.

В 1958 г. Белоусовым описана колебательная реакция в системе, содержащей лимонную (малоновую) кислоту, соединения церия и брома. Позднее она подробно изучалась Жаботинским. На рис. 40 приведены кинетические кривые при 25°C и концентрациях: малоновой кислоты (MA) 0,032М, $KBrO_3$ 0,063 М, соли церия $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_5]$ 0,01 М, серной кислоты 0,8 М и бромида калия $1,5 \cdot 10^{-5}$ М.

Колебательная реакция Белоусова - Жаботинского является сложным, многостадийным процессом. В некоторых работах приводят до 80 стадий. В упрощенном виде она может быть представлена следующими стадиями.

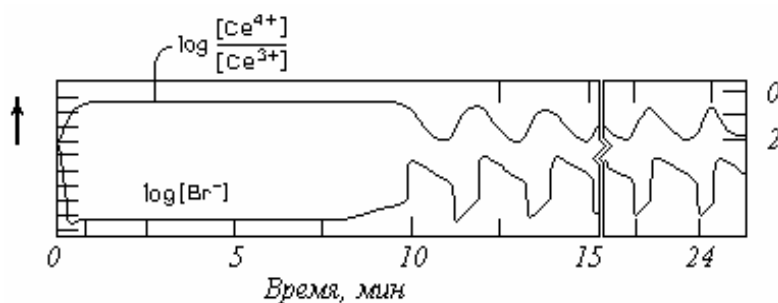


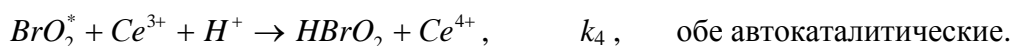
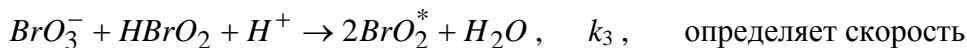
рис. 40

В начале бромида много (механизм 1):



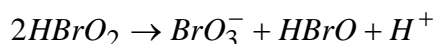
Квазистационарное состояние достигается при $[HBrO_2] \approx \frac{k_1}{k_2} [BrO_3^-][H^+]$ и отноше-

нии констант скорости примерно равном 10^9 . При уменьшении концентрации бромида протекают другие стадии (механизм 2):



Условие квазистационарности: $[HBrO_2] \approx \frac{k_3}{2k_5} [BrO_3^-] [H^+]$. $k_3 = 10^4$ моль⁻²с⁻¹ и $k_3 / k_5 \approx 10^{-4}$.

Бромат и бромид воспроизводятся следующим образом:



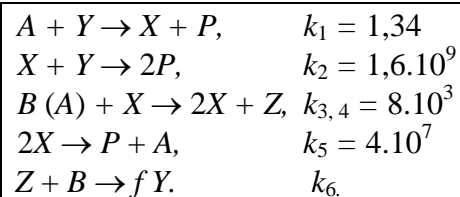
Br^- и BrO_3^- конкурируют за потребление $HBrO_2$. Автокаталитическое образование $HBrO_2$ прекращается при $k_2[Br^-] > k_3[BrO_3^-]$. Понятно, что периодически происходит смена механизмов.

При условии $[Br^-] = \frac{k_3}{k_2} [BrO_3^-] \approx 5 \cdot 10^{-6} [BrO_3^-]$ от механизма 1 процесс переходит к

механизму 2. При этом растет концентрация брома и снова включается механизм 1. Наблюдаем колебания цвета раствора (соединения церия меняют окраску с бесцветной на желтую). При постоянстве $[A]$ получаем колебания по церию и бромиду с периодом 60 - 100 с. Индукционный период возникновения колебаний в опытах продолжался до 10 мин.

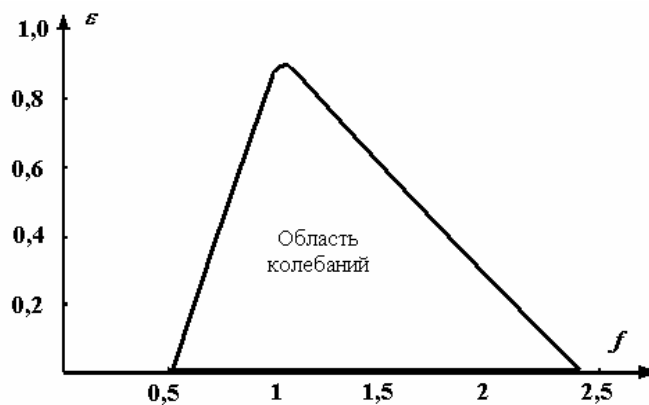
Для математического описания процесса Филд, Керес и Нойес предложили схему (орегонатор). Размерность констант скорости (М.с)⁻¹.

Буквенные обозначения соответствуют: $A = [BrO_3^-]$, $X = [HBrO_2]$, $Y = [Br^-]$, $Z = [2Ce^{4+}]$, $A = [BrO_3^-]$, $B = [\text{органические соединения}]$, $P = [HBrO]$. f и k_6 - параметры моделирования. Параметр f обычно имеет значение от



1/2 до 1. Часто используют значение 2/3. При моделировании значения k_6 изменяли от 0 до 460. Влияние $[H^+]$ учитывали в значениях констант первых трех реакций схемы.

Моделирование этой системы как открытой при $[H^+] = 0,08$ М позволило достаточно хорошо описать кинетику процесса и определить область колебаний (рис. 41). Здесь $\varepsilon = \frac{k_6[B]}{k_4[A]}$. Т.е. боль-



шой, по сравнению с BrO_3^- , избыток

рис. 41

органических соединений, согласно модели орегонатора не будет приводить к колебаниям. На рис. 42 представлены фазовые портреты для этой системы

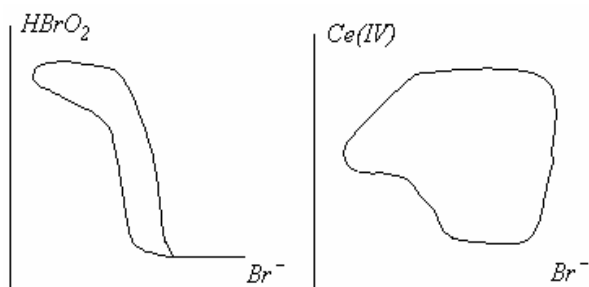


рис. 42

Позднее была предложена несколько иная схема реакции Белоусова – Жаботинского, получившая название радикалатор. Данная схема отличается от схемы орегонатора в основном тем, что здесь малоновая кислота не окисляется сразу до продуктов, а при взаимодействии с Ce^{4+} образует малоновый радикал, который затем может рекомбинировать или окислиться дальше до продуктов под действием BrO_2 .

Для математического анализа радикалатора используют схему, аналогичную орегонатору.

Значения параметров модели:

$$k_1 = 2,1[H]^2, k_2 = 2,0 \cdot 10^9[H]^2,$$

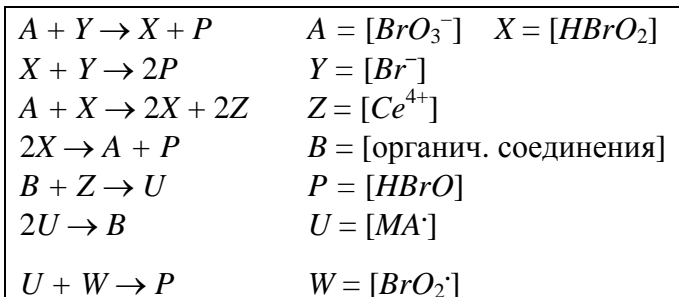
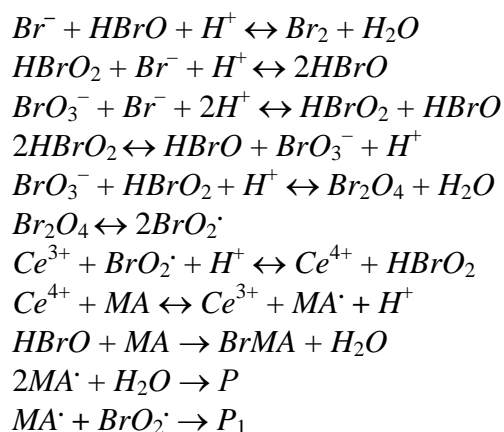
$$k_3 = 10^4[H], k_4 = 4,0 \cdot 10^7, k_5 = 0,23,$$

$$k_6 = 5,0 \cdot 10^9, k_7 = 1,1 \cdot 10^9,$$

$$[H] = 4, [BrO_3^-] = 0,04,$$

$$[MA] = 1, [HBrO_2] = 10^{-7}, [Br] = 10^{-3},$$

$$[MA^\cdot] = 10^{-6}, [BrO_2^\cdot] = 5 \cdot 10^{-9}, [Ce] = 10^{-4}.$$



Размерности в М/с. Было установлено, что в зависимости от соотношения начальных концентраций бромат - аниона и малоновой кислоты механизм может изменяться. Проведение математического моделирования и эксперименты показали, что при соотношении $[MA]/[BrO_3^-] \approx 1$, орегонатор предсказывает колебания, а радикалатор нет. Если значение этой величины велико, то напротив, модель орегонатора не работает, а радикалатор выдает колебательные решения. Т.е. орегонатор работает в области бромидного контроля, а радикалатор – в области радикально - контролируемого механизма с участием малоновой кислоты.

Бистабильность

Некоторые химические превращения, проводимые в поточном реакторе, могут иметь несколько стационарных состояний, отличающихся составом реагирующей смеси. Такая возможность отражена для умозрительной реакции с двумя промежуточными веществами X и Y . Составы в стационарных состояниях отражены нижней и верхней кривыми на графике зависимости Y от X (рис. 43). Из графика видно, что, если состав системы отвечает верхней кривой (концентрация Y велика), то при добавлении X концентрация Y может уменьшиться, что соответствует верхней кривой. Если же концентрация X велика, то добавление Y приведет к медленному увеличению его концентрации, что отражено на нижней кривой.

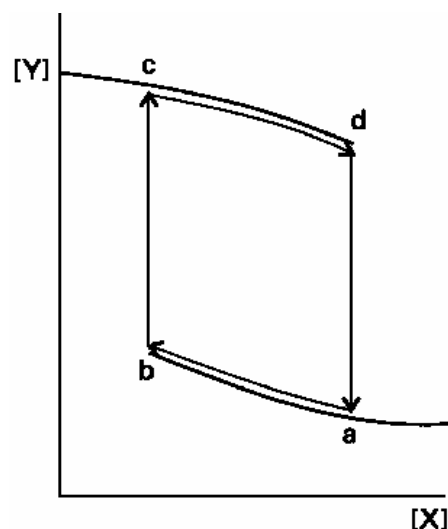


рис. 43

Однако изменение концентрации может привести к резким скачкам Y с одной кривой на другую в точках A и B (подобно кристаллизации переохлажденной жидкости). Такой скачок происходит потому, что ни одно из стационарных состояний не является термодинамически равновесным: они возникают в системе, далекой от равновесия. Концентрации X и Y устанавливаются при постоянных подаче исходных веществ в реактор и удалении из него продуктов. Такое поведение системы с двумя стабильными устойчивыми состояниями называют бистабильностью.

Рассмотрим умозрительную схему автокаталитического процесса в проточном реакторе: $A + 2B \rightarrow 3B$, для которой $d[A]/dt = -k[A][B]^2$. При анализе решения такого уравнения помимо скорости химического процесса, надо учесть скорость подачи A в реактор и скорость отвода B . Пусть $[A]_0$ концентрация на входе в реактор, а k_0 константа скорости поступления A в реактор, обратно пропорциональная времени его пребывания в реакторе (число молей в системе не меняется). Тогда $d[A]/dt = -k[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A]$. Здесь первое слагаемое правой части уравнения соответствует химической реакции, второе – скорости подачи вещества A , а третье – скорости удаления не прореагировавшего A из реактора.

В промежуточном режиме может достигаться стационарное состояние. Тогда после преобразования с использованием уравнения материального баланса $[B] = [A]_0 - [A]$ получим: $([A]_0 - [A])\{k_0 - k[A]([A]_0 - [A])\} = 0$. Корнями этого уравнения будут две стационарные концентрации A , которые обозначим как $[A]_{ст}$. В промежуточном режиме может достигаться стационарное состояние. Поскольку уравнение является кубическим, то должно быть три корня, что указывает на возможность нескольких стационарных состояний, но при этом надо

учесть, что значение корня должно иметь физический смысл. Первый корень $[A]_{cc} = [A]_o$, т.е. отсутствие реакции. Остальные корни определим, полагая $k_o - k[A]([A]_o - [A]) = 0$. Отсюда

$$k[A]^2 - k[A]_o[A] + k_o = 0. \text{ Корни уравнения равны: } [A]_{cc} = \frac{1}{2}[A]_o \pm \frac{(k[A]_o^2 - 4k_o)^{1/2}}{2k}.$$

Корни будут иметь физический смысл, если их значения действительны и положительны, что выполняется при условии $k[A]_o^2 > 4k_o$. Следовательно, в системе возможны три стационарные состояния, если начальная скорость значительно превышает скорость подачи вещества в реактор. Отсюда понятно, что многие автокаталитические реакции, проводимые в поточном реакторе, могут иметь множественные стационарные состояния.

Поведение системы, отображенное на предыдущем рисунке, не будет колебательным, поскольку отсутствует обратная связь, которая могла бы привести скачку с резким уменьшением концентрации X из точки A в точку B . Поэтому рассмотрим поведение системы при добавлении вещества Z , реагирующего как с X , так и с Y . $Y + Z \rightarrow X$ и $X + Z \rightarrow Y$.

В отсутствие Z поток веществ может соответствовать стабильному состоянию на верхней кривой следующего рисунка. Однако, по мере взаимодействия Z с Y с образованием X , состояние системы движется вдоль кривой (направо, поскольку Y уменьшается, а X растет) вплоть до внезапного перехода на нижнюю кривую. Затем в реакции Z с X образуется Y , благодаря чему состав изменяется влево по нижней кривой. При этом достигается точка, соответствующая такому уменьшению концентрации X , что Y резко увеличивается, т.е. происходит переход скачком на верхнюю кривую и процесс начинается вновь.

Прыжок из одного стабильного состояния в другое проявляется как внезапный пик или падение концентрации соответствующего промежуточного соединения. И так, при добавлении обратной связи, бистабильная система может стать колебательной (рис. 44).

Другими кинетическими схемами, для которых реализуется бистабильный режим, например, являются реакция Николиса – Пуля и автокаталитический триггер Пригожина.

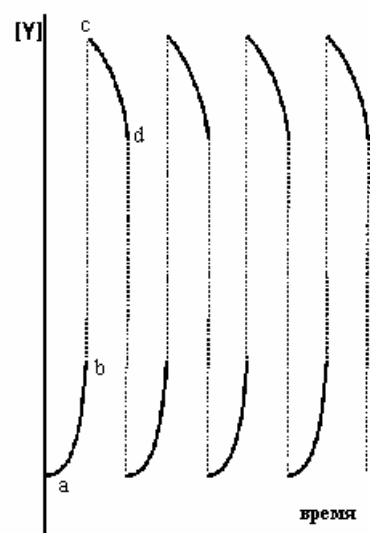
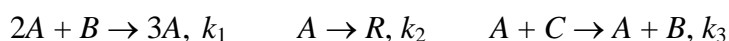


рис. 44

Реакция Николиса – Пуля



При постоянной концентрации C и $k_2 = k_3$ можно объединить 2 и 3 реакции $A + C \rightarrow R + B$, k_2 .

Детальное математическое моделирование в проточном реакторе позволило определить области бистабильного режима этого автокаталитического процесса.

Автокаталитический триггер Пригожина.

$A + X \leftrightarrow 2X$, $X + E \leftrightarrow C$, $C \leftrightarrow E + B$. Суммарная реакция $A \leftrightarrow B$. Принимается, что $E + C = E_t$ – величина постоянная. При моделировании все константы берутся равными 1. Тогда уравнения скорости имеют вид: $dX/dt = AX - X^2 - XE + C$, $dE/dt = -XE - BE + 2C$. При

условии $E + C = E_t$ и стационарности вещества E , $E_{стац} = \frac{2E_t}{X + B + 2}$, получаем:

$C_{стац} = E_t \frac{X + B}{X + B + 2}$. Принимая стационарность по веществу X , после подстановки стационарной концентрации C получаем выражение для стационарной концентрации X :

$X^3 + (2 + B - A)X^2 - [E_t - A(2 + B)]X - BE_t = 0$. Здесь A, B – переменные. Из кубического уравнения находим X .

Химические примеры бистабильного режима:

1. твердофазная полимеризация мономера, одержащего металл, в дву- и трехмерное стекловолокно,
2. реакции в проточном реакторе с перемешиванием при наличии диффузионных осложнений,
3. окисление индол-3-уксусной кислоты, ускоряемое пероксидазой и ингибируемое фенолом,
4. колебательная реакция в системе $MnSO_4 - KBrO_3 - \text{диацетон} - H_2SO_4$,
5. окисление CO на Pt .

Глава 9. Цепные реакции

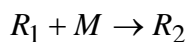
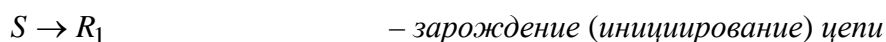
Параграф 1. Общие положения.

Одним из наиболее интересных примеров сложных реакций являются цепные процессы. Они состоят из большого числа простых последовательных и параллельных стадий и их отличительным признаком является то, что превращение исходных веществ в продукты происходит через ряд повторяющихся стадий, образующих повторяющиеся циклы, в которых участвуют активные промежуточные частицы (или несколько частиц). В конце цикла исходная для него активная частица (частицы) восстанавливается. В принципе, цепная реакция может продолжаться до полного расходования исходного вещества. Однако, в реальных системах через какое-то время происходит обрыв цепи с исчезновением активных частиц. При-

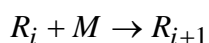
чины этого разнообразны. Активные частицы могут взаимодействовать с участниками превращения, примесями или со стенками реактора, давая стабильные соединения и не обязательно продукты, а в радикальных процессах это и рекомбинация радикалов.

Наиболее распространены цепные процессы с участием образующихся в реакционной смеси атомов и радикалов, имеющие свободные валентности и обладающие вследствие этого повышенной реакционной способностью. В стадии образования новой активной частицы свободная валентность сохраняется (правило свободной валентности Семенова). Но возможны процессы, в которых превращение протекает через стадии взаимодействия с энергетически возбужденными, но валентно насыщенными молекулами - энергетические цепи. Возможны сочетания этих двух типов цепей. По цепному механизму протекают реакции горения и неполного (парциального) окисления, разложения органических соединений, особенно углеводородов, многие процессы полимеризации, некоторые фотохимические и радиационно-химические реакции, ядерные реакции.

Рассмотрим в качестве примера свободнорадикальную полимеризацию. Природа стадии образования активной частицы (инициирование) может быть различной. Так, для этилена это термическое воздействие, для винилацетата - облучение светом, часто это катализатор. Продолжение цепи включает присоединение радикала по двойной связи с образованием нового радикала. Общая схема превращения выглядит следующим образом:



.....



S - источник радикала (мономер, посторонняя частица), M - мономер.

В одной из стадий продолжения цепи должна восстановиться активная первичная частица.

Цепным процессам присущи некоторые общие особенности.

Высокая чувствительность, особенно при малых значениях давления, к присутствию примесей, способных как замедлять, так и ускорять течение реакции.

Влияние геометрии (отношение величины поверхности стенок к объему, S/V , и свойств материала реактора на скорость реакции, особенно при небольших значениях давления).

Изменение давления или температуры может привести к резкому увеличению скорости превращения, приобретающий взрывной характер. Например, для реакции горения водорода график зависимости давления, при котором начинается взрывной процесс (воспламене-

ние), от температуры выглядит следующим образом (рис. 45).

Для данной реакции быстрое протекание процесса наблюдается только справа от кривой, причем в этой области сначала происходит его медленное развитие – существование периода индукции.

Объяснения всех таких явлений дает теория цепных процессов, развитая Семеновым² и Хиншельвудом, Нобелевскими лауреатами, хотя понятие цепной реакции введено Боденштейном еще в 1913 г.

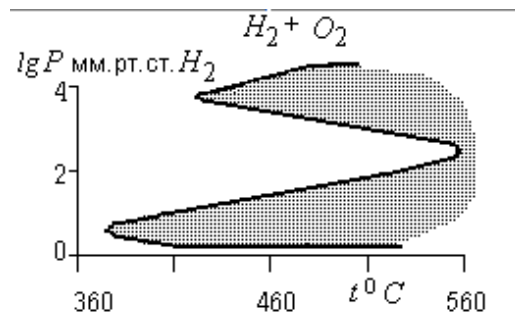


рис. 45

Параграф 2. Основные определения.

В общей кинетической схеме цепного процесса простые различные стадии играют разную роль и имеют соответствующие названия.

Реакции зарождения (инициирования) цепи.

На этой стадии превращения образуются активные частицы – переносчики цепи. Образование активных частиц может происходить при:

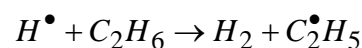
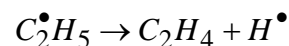
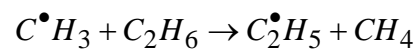
1. внутримолекулярных взаимодействиях – мономолекулярный распад исходной молекулы на радикалы под действием тепла (крекинг этана и других парафинов),
2. в бимолекулярной реакции, $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$ или $CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3C^\bullet O + HO_2^\bullet$,
3. при взаимодействии со стенками реактора, $Cl_2 + \text{стенка} \rightarrow 2Cl^\bullet$,
4. под внешним воздействием, например, облучение светом (фотохимическое инициирование), $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^\bullet$; скорость процесса при этом будет пропорциональна интенсивности поглощаемого света: $r = const I_0$, и не зависит от температуры.

Для веществ, плохо поглощающих свет, используют явление фотосенсибилизации, в котором посторонняя молекула или атом после поглощения энергии света передают ее на превращающуюся молекулу. Например, поглощение света парами ртути: $Hg + h\nu \rightarrow Hg^\bullet$. Далее активируется этилен: $Hg^\bullet + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H^\bullet + Hg$. Инициирование может быть вызвано и любым другим типом энергетического воздействия (радиационная химия, механохимия).

Роль инициаторов могут играть также различные химические соединения, легко образующие радикалы. Например, пероксиды или азосоединения, (пероксид бензоила, азоизобу-

² Академик Н.Н.Семенов, основатель кафедры химической кинетики химического факультета МГУ.

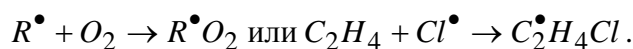
тиронитрил), активные молекулы, имеющие не спаренный электрон (NO , NO_2) или легко распадающиеся на атом и радикал ($NOCl \rightarrow NO + Cl^\bullet$). Инициатором может быть и молекула (частица), сама по себе не распадающаяся на радикалы, но способная реагировать с одним из участников превращения с образованием радикала. Например, при окислении углеводородов (RH) такую роль выполняют ионы кобальта: $RH + Co^{3+} \rightarrow R^\bullet + Co^{2+} + H^+$. Отметим также, что образование радикала в первичной реакции не всегда дает частицу, определяющую продолжение цепи. Так, при крекинге этана первичным радикалом является $C^\bullet H_3$, а в продолжении участвуют радикалы, образующиеся в результате вторичных реакций.



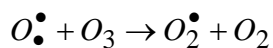
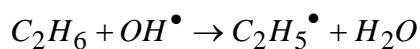
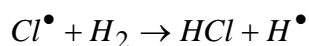
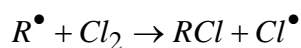
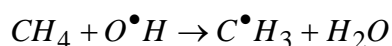
Реакции продолжения цепи.

В стадиях продолжения цепи происходит превращение исходных веществ в продукты реакции. При этом возможны четыре типа реакций.

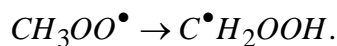
1. Взаимодействие свободного радикала R или атома с молекулой исходного вещества с образованием нового радикала, причем образование продукта не обязательно:



2. Взаимодействие свободного радикала R или атома с молекулой исходного вещества с образованием не только нового радикала или атома, но и молекулы продукта:



3. Изомеризация радикала с возможным образованием продукта:

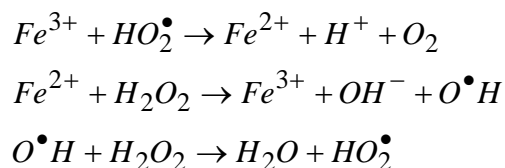


4. Мономолекулярный распад радикала с образованием продукта превращения и нового радикала или атома: $CH_3CO^\bullet \rightarrow C^\bullet H_3 + CO$ или $C_2^\bullet H_5 \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$.

5. Мономолекулярный распад радикала с образованием продукта превращения $CH_3CO^\bullet \rightarrow C^\bullet H_3 + CO$, или стабильного вещества, не являющегося продуктом превращения, и нового радикала или атома $C_2^\bullet H_5 \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$.

Молекулы исходных веществ расходуются в реакциях 1 и 2 типов, а продукты образуются в превращениях типа 3, 4. В любом цепном процессе должны присутствовать хотя бы по одной (могут быть и обе) из стадий расхода исходного вещества и образования продукта.

В реакциях продолжения цепи свободные валентности могут переноситься и с участием ионов металлов переменной степени окисления. Пример (справа) - участие ионов железа в разложении пероксида водорода. Значения констант скорости реакций этой схемы близки по величине к константам скорости радикальных реакций.



Реакции разветвления.

В некоторых превращениях протекают реакции, в которых число активных частиц увеличивается: $H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + O^\bullet$ или $NCl_3 + NCl_2^\bullet \rightarrow N_2 + Cl_2 + 3Cl^\bullet$ (суммарный процесс). После нескольких стадий продолжения восстанавливается активная частица, которая начинает цепочку превращений в цикле. Реакции разветвления могут быть свойственны самой системе (горение водорода) или же вызываться посторонним воздействием. Так, например, Шульпин и Козлов изучали жидкофазное окисление алканов (RH) при низких температурах. Для RH со слабой $C-H$ связью превращение идет с низкой, но заметной скоростью (тетралин, декалин, кумол). При этом образуются радикалы гидроксила и алкоксила, и при температуре $\leq 100^\circ C$ протекает неразветвленная цепная реакция, ключевой стадией которой является $RH + ROO^\bullet \rightarrow R^\bullet + ROOH$. Превращение тетралина или кумола на 10% при $100^\circ C$ проходит за 0,6 ч, а циклогексана или метана за 26 и 120 дней, соответственно. Но по оценке для превращения метана на 10% при $30^\circ C$ в неразветвленной цепной реакции потребуется 88000 лет. Если же в системе станет возможным разветвление ($ROOH \rightarrow RO^\bullet + HO^\bullet$ или $2ROOH \rightarrow RO^\bullet + ROO^\bullet + H_2O$), то скорость окисления резко увеличивается. Такие реакции ускоряются ионом металла в комплексе (каталитическая реакция образования гидроксила из H_2O_2). Однако такой путь будет невозможным, до тех пор, пока $ROOH$ будет единственным продуктом превращения. В таких условиях радикал гидроксила вызывает окисление алкана только в стехиометрическом отношении. $RH + HO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$, $R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$, $ROO^\bullet + e^- + H^+ \rightarrow ROOH$.

Реакции обрыва цепи

Обрыв цепей происходит при захвате свободного радикала или атома (переносчиков цепи) стенкой реактора, металлом переменной степени окисления, в результате взаимодейст-

вия с валентно-насыщенными молекулами или при взаимодействии двух радикалов. Различают линейный (первый порядок по концентрации активных частиц) и квадратичный (второй порядок) обрыв цепи. По первому порядку относительно концентрации активных частиц (линейный обрыв) будет проходить обрыв при взаимодействии с примесями, не участвующими в превращении, или образующимися малоактивными радикалами (M). Например: $O_2^\bullet + CO + M \rightarrow CO_2 + M$ или $H^\bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2^\bullet + M$. Реакция будет иметь первый порядок по активной частице, и прямо пропорциональна общему давлению (M). Линейный обрыв будет и при гибели активной частицы на стенке (S) $2Cl^\bullet + S(M) \rightarrow Cl_2$, т.к. кинетику описываем уравнением первого порядка по радикалу хлора: $Cl^\bullet + S(M) \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$. В таких реакциях S и M поглощают выделяющуюся при рекомбинации энергию.

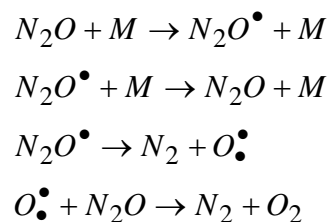
При квадратичном обрыве происходит соударение двух частиц: $R_1 + R_1 + M \rightarrow 2R_1$. Скорость будет пропорциональна квадрату концентрации активных частиц и общему давлению (приблизительно полагаемому равным M , т.к. количества активных частиц малы).

При перекрестном обрыве $R_1^\bullet + R_2^\bullet + M \rightarrow R_1R_2 + M$, реакция будет иметь первый порядок по каждой активной частице, но суммарный по активным частицам - второй. Эти реакции, в сущности, являются обратными образованию активных частиц: например, $H^\bullet + OH^\bullet + M \rightarrow H_2O + M$.

Линейный обрыв преобладает при малых давлениях в газо-фазных реакциях, когда длина свободного пробега соизмерима с размерами реактора. Понятно, что скорость этого процесса будет пропорциональна частоте ударов о стенку, т.е. общему давлению в первой степени (реакция первого порядка). Реакция обрыва на стенке является гетерогенной стадией. Очевидно, что в таком процессе можно выделить две стадии: диффузию частиц к поверхности и превращение на поверхности. Соответственно, в зависимости от того, какая стадия будет протекать медленнее, различают диффузионную (более медленной стадией является диффузия) и кинетическую (более медленной является стадия взаимодействия радикала и стенки) области протекания обрыва цепей. Скорость обрыва по второму механизму должна зависеть от величины поверхности реактора. Более строгим критерием будет отношение величины площади поверхности стенок к объему реактора S/V . В кинетической области скорость обрыва прямо пропорциональна этому параметру. Поскольку гибель свободного радикала на поверхности является химическим процессом, то скорость зависит от свойств материала стенки, содержащихся на ней примесей, оказавшихся случайно (промывка реактора перед опытом) или нанесенных преднамеренно. Это свойство характеризуется величиной ϵ – вероятностью захвата свободных радикалов стенкой, значение которой может изменяться в ши-

роких пределах.

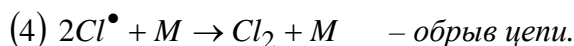
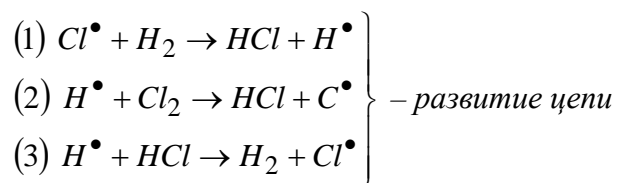
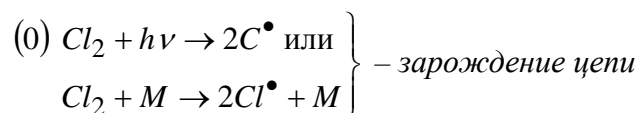
Из этих определений ясно, что, например, реакция термического разложения закиси азота не является цепной, хотя образуются активные промежуточные частицы. Как видно, в схеме отсутствует замкнутый цикл превращения активных исходных частиц.



Параграф 3. Неразветвленные цепные реакции

Общие положения.

Цепные реакции, при протекании которых в каждом цикле не происходит увеличение числа активных частиц, т.е. отсутствуют реакции разветвления, относятся к типу неразветвленных процессов. Примером может быть взаимодействие Cl_2 и H_2 :



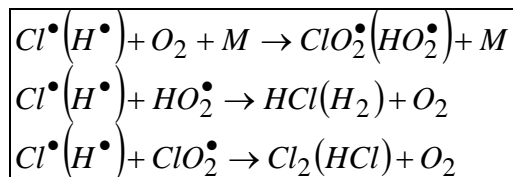
Константы скорости реакций с участием радикалов имеют порядок $10^7 - 10^{10}$ моль/л.с.

На стадиях 1 и 2 образуется продукт (HCl), а в 2 и 3 - возрождается радикал Cl^\bullet .

Отметим, что здесь не учтена диссоциация водорода, т.к. она менее вероятна, чем диссоциация хлора (энергии диссоциации составляют 107,3 и 57,1 ккал/моль соответственно). Вследствие этого не учитываем и реакции рекомбинации, т.е. обрыва цепи, с участием атомов водорода: $2H^\bullet + M \rightarrow H_2 + M$, $H^\bullet + Cl^\bullet + M \rightarrow HCl + M$. Кроме того, реакционно-способные радикалы водорода успевают реагировать в реакциях 2 и 3. Не учтена и реакция обрыва за счет рекомбинации радикалов хлора на стенке, т.к. рассматриваем реакцию при достаточно больших концентрациях и свободный пробег частиц мал - радикалы сталкиваются в объеме и не достигают стенки.

В реальных условиях в реакционной системе всегда присутствуют посторонние примеси и возможны реакции, приводящие к обрыву цепей. Например, в присутствии следов кислорода: $Cl^\bullet(H^\bullet) + O_2 + M \rightarrow ClO_2^\bullet(HO_2^\bullet) + M$. Эту реакцию можно рассматривать как обрыв, т.к. образующиеся радикалы мало активны (константа скорости мала), мала и их кон-

центрация, т.е. и скорость реакций их превращения по сравнению с рассматриваемыми в основной схеме мала. Причем, поскольку прямое образование радикала водорода мало вероятно, то реакции с участием радикалов (в скобках на схеме) еще менее вероятны.



При протекании цепных превращений часто отмечают индукционный период, т.е. отсутствие образования продуктов. В разобранном случае причиной может быть наличие примесей кислорода, обрывающего цепи. Вещества, добавление которых вызывает обрыв цепей, называют ингибиторами.

Число циклов от зарождения (образования активной частицы) до ее обрыва цепи называют длиной цепи. Введем в начале понятие средней длины цепи, как среднее число актов продолжения цепи от появления активной частицы на стадии зарождения до обрыва. Обозначим число актов продолжения цепи как v_1 , и число актов обрыва цепи как v_2 . Вероятность

продолжения цепи равна $\alpha = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$, а вероятность обрыва цепи $\beta = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$. При стационарности процесса $\alpha + \beta = 1$, и $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{v_1}{v_2}$. Вероятность, (p) , того, что цепь состоит из s звеньев

продолжения и одной стадии обрыва, рассчитываем по формуле $p_s = \alpha^s (1 - \beta) = (1 - \beta)^s \beta$.

Среднюю длину цепи, $\langle s \rangle$, тогда определим как математическое ожидание случайной величины s с вероятностью p_s :

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \sum_0^{\infty} s p_s = \sum_0^{\infty} s \beta (1 - \beta)^s = \beta (1 - \beta) \sum_0^{\infty} s (1 - \beta)^{s-1} = \beta (1 - \beta) \sum_0^{\infty} \left[-\frac{d}{d\beta} (1 - \beta)^s \right] = \\ &= -\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \sum_0^{\infty} (1 - \beta)^s = -\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \left[\frac{1}{1 - (1 - \beta)} \right] = -\beta (1 - \beta) \left(-\frac{1}{\beta^2} \right) = \frac{1 - \beta}{\beta}. \end{aligned}$$

Если вероятность обрыва, β , мала, то $\langle s \rangle = \frac{1}{\beta}$. Прологарифмируем p_s и продифференцируем по s :

$\frac{\partial \ln p_s}{\partial s} = \ln \alpha < 0$. Т.к. значение $\alpha \leq 1$, то наиболее вероятны (Семенов) короткие

цепи. А максимальная длина цепи равна $1/s_{\max} = -\ln \alpha$. Но известны реакции, длина цепи в которых составляет $10^5 - 10^6$ (взаимодействие хлора в водородом или с CO). Длина цепи зависит от различных факторов, в том числе и от концентрации исходного вещества (увеличение скорости квадратичного обрыва). Так при пиролизе этана при исходно давлении 57 мм.рт.ст. средняя длина цепи равна 9,8, а при 454 мм.рт.ст. 4,1.

Как отмечалось выше, в стадиях продолжения неразветвленных цепных реакциях ко-

личество радикалов не меняется. Если в каждом звене образуется одна молекула продукта, то цепь дает s молекул продукта. Обозначим число активных частиц, образующихся в единицу времени, как r_0 . Тогда при малой вероятности обрыва цепи скорость неразветвленной цепной реакции равна $r = \frac{r_0}{\beta}$ и будет определяться характеристиками стадий зарождения и обрыва цепей.

Анализ вышесказанного позволяет сделать ряд выводов:

1. скорость реакции можно повысить за счет увеличения скорости зарождения цепей малыми добавками веществ, способных давать свободные радикалы;
2. скорость реакции существенно возрастает при внешних воздействиях, способствующих образованию свободных радикалов (свет, ионизирующие облучения и т.п.);
3. скорость реакции зависит от геометрии реактора, материала стенок и присутствия на них посторонних веществ, особенно это сказывается при малых давлениях в газовой фазе, поскольку при этом длина свободного пробега велика и молекулы легко достигают стенок, где может произойти обрыв цепи;
4. скорость реакции резко уменьшается в присутствии добавок, способствующих гибели активных частиц (ингибиторов, уменьшающих длину цепи), это свойство часто используют для доказательства протекания цепного механизма процесса.

Таким образом, если было бы возможным определить длину цепи и число активных частиц, образующихся в единицу времени, то вычисление скорости реакции не составило бы труда.

В связи с этим рассмотрим такой частный случай. Предположим, что зарождение осуществляется только светом, стадии разветвления отсутствуют, давление мало и происходит только линейный обрыв цепей (на стенке). Тогда для изменения концентрации активных частиц " n ", поскольку в стадиях продолжения цепи число активных частиц не меняется, будет справедливо уравнение

$\frac{dn}{dt} = r_0 - gn$, где r_0 – скорость зарождения, а g – удельная скорость обрыва цепи при $n = 1$. В результате его интегрирования при начальном условии $n = 0$ при $t = 0$ получим $n = \frac{r_0}{g}(1 - e^{-gt})$. Тогда скорость реакции определяется как $r = an = \frac{ar_0}{g}(1 - e^{-gt})$,

где a – удельная скорость стадии образования продуктов. Отсюда следует, что скорость неразветвленной цепной реакции может быть только ниже предела, определяемого соотношением $r = \frac{ar_0}{g}$.

Далее проанализируем возможность определения скорости обрыва на стенке, и рас-

смотрим только линейный обрыв (малые значения p). Основное уравнение $r = kn'$, где n' - концентрация активных частиц на стенке. В условиях стационарности скорость реакции на поверхности равна поступлению частиц в приповерхностный слой в результате диффузии $q = k_D(n - n')$, где k_D - константа скорости диффузионной стадии, q - скорость поступления активных частиц в приповерхностный слой. Тогда $kn' = k_D(n - n')$. Откуда следует $n' = \frac{k_D}{k + k_D}n$ и скорость обрыва $r = \frac{kk_D}{k + k_D}n = k^*n$, где k^* - эффективная константа скорости обрыва. Если константа скорости диффузии мала, то скорость обрыва будет определяться скоростью диффузии и $k^* = k_D$ (величина k сократится), т.е. $r = k_D n$. При малой величине k на поверхности, $k^* = k$, и скорость обрыва определяется стадией химического взаимодействия у поверхности: $r = kn$.

Таким образом, получены уравнения для расчета скоростей цепных реакций для диффузионной и кинетической областей обрыва цепей.

Далее рассмотрим вопрос о стационарности. Если скорость поверхностной реакции мала, то концентрации в объеме реактора и в поверхностном слое выравниваются, скорость диффузии будет стремиться к нулю и сравнивается со скоростью поверхностной реакции. Если скорость диффузии мала, то концентрация у поверхности будет падать, скорость реакции будет стремиться к нулю и скорости реакции и диффузии выровняются и, очевидно, установится стационарность. Для квадратичного обрыва $kn'^2 = k_D(n - n')$. Как решение квадратного уравнения можно найти n' : $n' = \frac{\sqrt{k_D + 4k_Dkn} - k_D}{2k}$. Очевидно, что отрицательный корень не имеет физического смысла.

При $k \gg k_D n'$ стремится к нулю, и скорость реакции обрыва будет равна $k_D n$.

При $k \ll k_D n'$ стремится к n , и скорость реакции будет равна kn^2 . Т.е. в данном случае можем получить переменный порядок скорости обрыва цепи.

Радикальная полимеризация

По механизму неразветвленного процесса протекает радикальная полимеризация.

(1) $A \rightarrow R_1$ *образование радикала из какой-либо молекулы A.*

(2) $R_1 + M \rightarrow R_2$

(3) $R_2 + M \rightarrow R_3$

(n) $R_{n-1} + M \rightarrow R_n$ *стадии продолжения цепи*

$R_n + R_m \rightarrow M_{n+m}$ *стадия обрыва цепи*

В приближении квазистационарности: $r_1 - k_p[R_1][M] - k_t[R_1]\sum[R_n] = 0$, где r_1 – скорость инициирования, k_p и k_t – константы скорости продолжения и обрыва цепи соответственно. Для R_n подобным образом получаем: $k_p[R_{n-1}][M] - k_p[R_n][M] - k_t[R_n]\sum[R_n] = 0$.

Суммирование таких уравнений дает: $r_1 - k_t(\sum[R_n])^2 = 0$ и $\sum[R_n] = \left(\frac{r_1}{k_t}\right)^{1/2}$. Скорость рас-

ходования мономера: $-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\sum[R_n] = k_p\left(\frac{r_1}{k_t}\right)^{1/2}[M]$. Если зарождение цепи проис-

ходит при взаимодействии двух молекул мономера, то $-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{1/2}[M]^2$. Такое

уравнение хорошо описывает полимеризацию стирола в газовой фазе и в растворах. Если зарождение радикала происходит при взаимодействии с катализатором, C , то скорость первой стадии равна $r_1 = k_1[C][M]$. Подстановка в уравнение скорости расходования мономера дает:

$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{1/2}[M]^{3/2}[C]^{1/2}$. Такое уравнение хорошо описывает полимеризацию стиро-

ла и винилацетата в присутствии пероксида бензоила. Если скорость первой стадии не зави-

сит от концентрации M , то получаем: $-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{1/2}[M][C]^{1/2}$. Таким уравнением опи-

сывается полимеризация d -втор-бутил- α -хлоракрилата. При фотохимическом инициирова-

нии скорость первой стадии: $r = I$, где I – количество поглощенных квантов, а скорость рав-

на: $-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{I}{k_t}\right)^{1/2}[M]$. Это уравнение описывает полимеризацию этилена при облуче-

Параграф 4. Разветвленные цепные реакции.

Кинетические закономерности

Началом исследований школы Семенова в этой области послужили работы по изучению воспламенения фосфора (Харитон и Волта, 1928 г). В 1956 г. Н.Н. Семенову и С.Н. Хиншельвуду за работы по цепным реакциям и создание теории горения была присуждена Нобелевская премия. В ходе превращений такого типа в звене цепи увеличивается число активных частиц (например, $H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + O_2^\bullet$), что приводит к характерному явлению - существованию предельных условий, когда даже незначительные изменения параметров

процесса (температура, концентрация или общее давление) приводят к резкому изменению скорости вплоть до взрывного характера. Такие реакции характеризуются индукционным периодом. По механизму цепной разветвленной реакции протекают окисление водорода, фосфора и CO молекулярным кислородом, взаимодействие водорода и фтора.

Рассмотрим в качестве примера реакции, инициированные светом. Кинетическое уравнение для активных частиц в разветвленном процессе, подобно рассмотренному ранее для неразветвленной реакции, запишется в виде: $\frac{dn}{dt} = r_o + fn - gn$, где f и g - удельные скорости разветвления и обрыва соответственно. Введем константу нарастания активных центров $\varphi = f - g$, тогда $\frac{dn}{dt} = r_o + \varphi n$ и $n = \frac{r_o}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1)$ при условии $n = 0$ и $t = 0$. Скорость реакции пропорциональна концентрации активных частиц: $r = an = \frac{ar_o}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1)$, где a - удельная скорость продолжения цепи.

Если $f < g$, т.е. скорость обрыва больше скорости разветвления, то при больших значениях времени экспонента будет малой величиной и $\varphi = f - g < 0$, $r = \frac{ar_o}{g - f}$. Следовательно, установится квазистационарное состояние и данный случай в пределе ($f = 0$) будет аналогичен неразветвленным цепным реакциям.

Если $f > g$, а $\varphi = f - g > 0$, то значение экспоненты растет со временем и при больших значениях времени $r = \frac{ar_o e^{\varphi t}}{\varphi}$.

Это соответствует экспоненциальному нарастанию числа активных частиц (рис. 46) и, тем самым, скорости цепной реакции вплоть до взрыва; т.е. скорость становится практически бесконечной величиной. Условием смены режима протекания процесса определим равенством скоростей разветвления и обрыва: $f = g$. При этом уравнение скорости будет иметь вид (раскрывая неопределенность по Лопиталю) $r = ar_o t$.

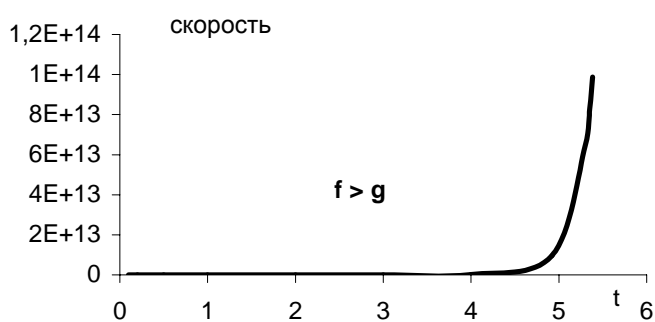


рис. 46

Рассмотрим влияние соотношения величин f и g на количество прореагировавшего вещества. Если концентрацию превратившихся частиц в единице объема (n) считать по фор-

мале $n = \int_0^t r dt$, то получим три интегральных уравнения.

1) При $f - g < 0$, $n = \frac{ar_o}{f - g} t$.

2) При $f - g = 0$, $n = \frac{ar_o}{2} t^2$.

3) При $f > g = 0$ $n = \left[\frac{ar_o}{(f - g)^2} \left[e^{(f-g)t} - 1 \right] - \frac{ar_o}{f - g} t \right]$.

Положим $ar_o = 5 \cdot 10^3$. При давлении 0,01 мм. рт. ст. в одном см³ при температуре опыта содержится примерно 10^{14} молекул.

Допустим, что f велико (500), а $f - g$ меняется от -5 до $+5$, (рис. 46, 47).

Если разветвление происходит в каждом звене (для простоты расчетов), то в первом случае ($g > f$) r составит 10^3 молекул.см⁻³.с⁻¹, т.е. скорость практически не наблюдаема (рис. 47). Если $f - g$ равно $+5$ (рис. 46), то по уравнению

$$r = \frac{ar_o e^{\varphi t}}{\varphi}$$

скорость будет равна

$10^3 e^{5t}$, т.е. при времени 5 с достигнет величины 10^{14} молекул/с и будет соизмерима с количеством частиц. Расчет числа частиц по уравнению 3 показывает, что к 4-ой секунде прореагирует только 10^{11} молекул, т.е. только 0,1 % исходного вещества. К 5-ой секунде прореагирует $1,35 \cdot 10^{13}$ молекул (14%), а ко времени 5,35 с - 80%.

Таким образом, реакция на деле проходит за время менее 1с (за время 0,35 с прореагирует 66%), и воспринимается как вспышка. Если $f - g$ равно $+10$, то $1,44 \cdot 10^{13}$ молекул прореагирует за 2,5 с. А ко времени 2,7 с. прореагируют все молекулы. Из приведенных оценок понятен физический смысл периода индукции, т.е. того периода времени, когда мы не можем заметить протекание процесса. Очевидно, что его величина зависит от точности определения концентрации или давления. Число частиц n будет примерно равно нулю до тех пор, пока достаточно точным будет разложение экспоненты, $\exp(-\varphi t)$, в уравнении 3 в ряд. Чем больше значение $f - g$, тем при меньших значениях времени это допустимо.

Получим теперь уравнение, позволяющее связать время индукции с точностью изме-

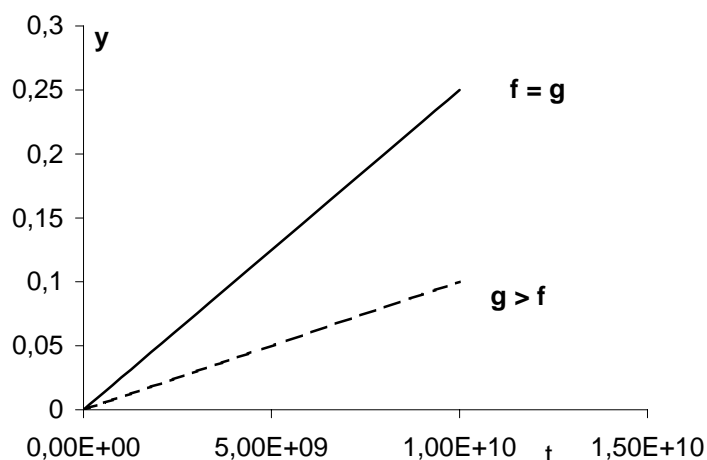


рис. 47

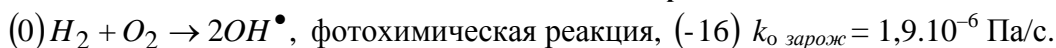
рения давления. Общее выражение для скорости реакции: $r = \frac{ar_0}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1)$. Решение этого уравнения приводит к выражению: $\Delta p = p_0 - p = L [e^{\varphi t} - (1 - \varphi t)]$, где p_0 и p - давления в моменты времени 0 и t , L - параметр, зависящий от температуры, r_0 , φ и удельных скоростей стадий обрыва цепей на стенках и в объеме. Поскольку при положительном значении φ и не очень малом значении t можно принять $(1 - \varphi t) \ll e^{\varphi t}$, то период индукции определится как: $t_{инд} = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{\Delta p_{мин}}{L}$, где $\Delta p_{мин}$ - минимально измеримое изменение давления.

Попробуем объяснить теперь зависимость скорости от давления, приведенную на рис. 48, и форму кривых на графике p/T , (рис. 49), (полуостров воспламенения).

При значениях давления, соответствующих переходам (пределам воспламенения), скорость меняется скачком, хотя в реальном процессе это происходит более плавно. Разветвленные цепные реакции характеризуются наличием пределов воспламенения.

На рис. 49 приведены экспериментальные данные (полуостров воспламенения) для окисления водорода.

Для определения формы полуострова воспламенения рассмотрим упрощенную схему окисления водорода (значения теплоты реакции в ккал указаны в скобках, а величины энергии активации в выражении для константы скорости в кал):



Возможна и термическая реакция, причем весьма вероятно, что она протекает на стенках реактора, поскольку показано, что обработка стенок KCl уменьшает в этом случае скорость цепной реакции. В таком случае $k_{o \text{ зарож}} = 4,2 \cdot 10^{-12} e^{-39000/RT} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$ или по другим данным $1,2 \cdot 10^{-10} e^{-43000/RT} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$

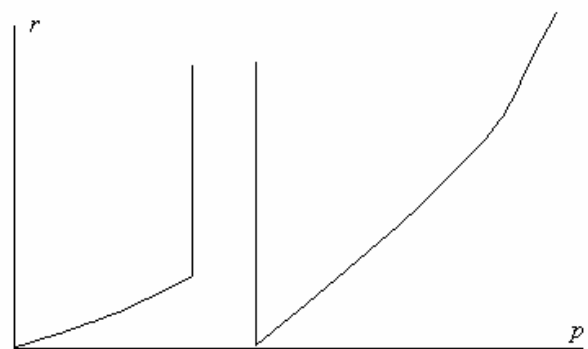


рис. 48

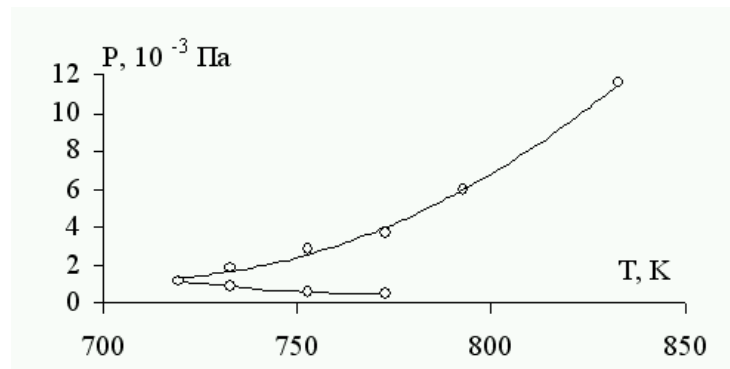
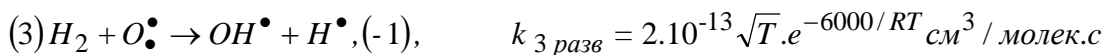
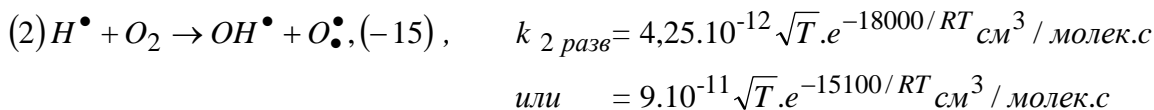
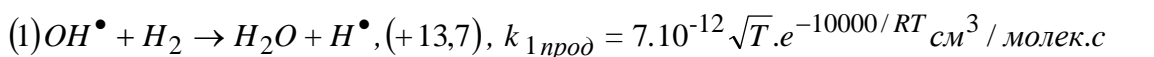
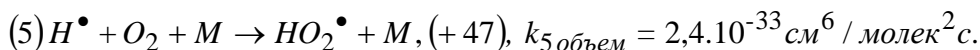


рис. 49



и две стадии обрыва :



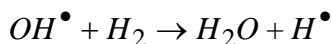
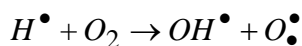
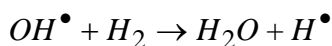
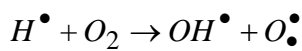
В реакции (5) роль M вначале выполняют кислород и водород, а по мере образования продуктов – вода, являющаяся более эффективным участником гибели радикалов.

По физическому смыслу понятно, что стадии обрыва не требуют энергии активации.

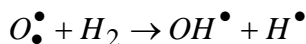
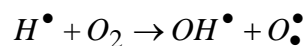
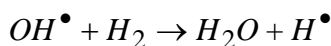
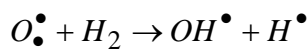
Следует отметить, что значения кинетических параметров в различных условиях могут отличаться. Это связано с тем, что процесс достаточно сложен, при обработке данных используют различные схемы, пренебрегая теми или иными стадиями, и получаемые результаты во многом зависят от условий опыта, материала реактора.

Здесь можно выделить как бы две цепи:

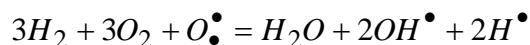
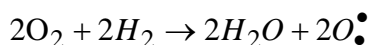
цепь I



цепь II

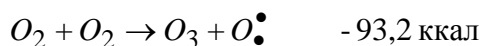
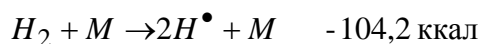


В сумме:

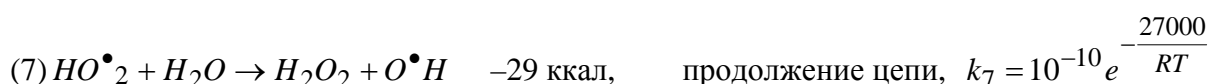
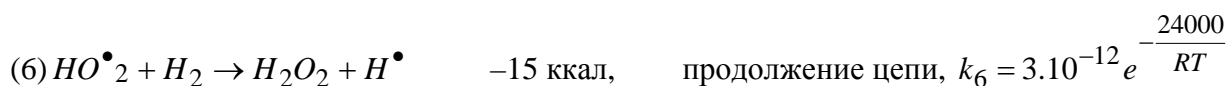


Первая цепь, в сущности, неразветвленная, а вторая приводит к увеличению числа активных частиц. С учетом стадий 0 и 1 до обрыва получаем реакцию $6H_2 + 2O_2 = 4H_2O + 4H^\bullet$ (для сокращения радикалов O_2^\bullet и $O^\bullet H$ стадия (1) должна иметь стехиометрическое число 4). Поэтому к этим радикальным частицам можно применять приближение квазистационарности. Из уравнений 2 и 3 схемы следует, что в ходе реакции концентрация H^\bullet возрастает. Для всех трех частиц (H^\bullet , OH^\bullet , O_2^\bullet) характерна высокая реакционная способность и большие величины констант скоростей, однако, суть приближения квазистационарности является равенство скоростей образования и расходования промежуточной частицы. Поэтому в данной реакции для частиц H^\bullet нельзя применять приближение квазистационарности («принцип» частичной квазистационарности Семенова).

При рассмотрении более полной схемы включают стадии зарождения цепи



Из-за больших энергетических затрат их роль, очевидно, мала, т.к. энергия активации этих реакций будет велика. Роль в общей кинетике процессов и стадий с участием радикала HO_2^\bullet , который мало активен, на первом и втором пределах, будет незначительна:



При таких значениях энергии активации роль этих стадий будет заметна только при больших значениях температуры и давления. В полную схему включают также реакции гибели HO_2^\bullet на стенке: (8) $HO_2^\bullet \rightarrow \frac{1}{2} H_2O_2 + \frac{1}{2} O_2$. При высоких значениях давления с заметной скоростью начинает протекать реакция (9) $OH^\bullet + O_2^\bullet \rightarrow O_2 + H^\bullet$, приводящая к уменьшению числа переносчиков цепи – отрицательное взаимодействие цепей.

Безусловно, приведенные выше реакции не включают многие другие превращения, которыми пренебрегают вследствие меньшей, по сравнению с приведенными, скоростью. Отметим, что на ранних этапах исследования наличие радикалов только предполагалось. Позднее их существование было доказано с использованием метода ЭПР (Кондратьев, Воеводский). В ходе превращения могут существенно меняться свойства системы. В первую очередь это касается стадии гибели радикалов водорода на стенке. За счет химического модифицирования поверхности увеличивается константа скорости обрыва на стенке. Кроме того, показано, что хемосорбированный атом водорода может взаимодействовать с молекулярным кислородом, образуя радикал гидроксила, тем самым стадия обрыва превращается в стадию продолжения: $H_s + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$ и $HO_2^\bullet + H^\bullet \rightarrow 2O^\bullet H$. Но с другой стороны, при не очень больших значениях давления образование HO_2^\bullet является обрывом.

Приведенная, как основа для обсуждения, схема из шести стадий является упрощенной. Но она позволяет достаточно точно описать наблюдаемые предельные явления. Более точные подходы требуют расширения схемы. Так приведенная в монографии В.Н. Кондратьева и Е.Е. Никитина «Химические процессы в газах» схема содержит 30 простых реакций. Полная схема включает более чем 100 реакций.

Рассмотрим теперь особенности кинетики для предложенной схемы. В соответствии с

основным постулатом химической кинетики, скорость разветвления, r_f , и удельная скорость обрыва, g , будут равны: $r_f = k_2[O_2][H^\bullet] + k_3[O^\bullet][H_2]$, и $g = k_4 + k_5[O_2][M]$ (поскольку константы k_4 и k_5 не зависят от температуры, то и удельная скорость обрыва не зависит от температуры). Поскольку радикал O^\bullet - реакционно-способная частица, то скорость ее превращения велика, и можно использовать приближение квазистационарности. Т.е.

$$\frac{d[O^\bullet]}{dt} = k_2[H^\bullet][O_2] - k_3[O^\bullet][H_2] = 0, \text{ а скорость разветвления определим, как}$$

$r_f = 2k_2[H^\bullet][O_2]$. Тогда удельная скорость разветвления равна $f = 2k_2[O_2]$, и ее зависимость от температуры определяется энергией активации взаимодействия радикала водорода

с кислородом. Запишем суммарное уравнение скорости изменения числа радикалов H^\bullet

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = k_1[OH^\bullet][H_2] - k_2[O_2][H^\bullet] + k_3[H_2][O^\bullet] - k_4[H^\bullet] - k_5[O_2][M][H^\bullet].$$

Используя приближение стационарности, найдем концентрацию (индексы соответствуют номеру реакции в схеме превращения) OH^\bullet :

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = r_o - r_1 + r_2 + r_3 \text{ и } [OH^\bullet] = \frac{r_o + 2k_3[O^\bullet][H_2]}{k_1[H_2]}. \text{ Здесь использовано показанное ранее}$$

равенство скоростей 2 и 3-й реакций. Подставляя концентрацию атомов кислорода из уравнения для стационарной скорости, $[O^\bullet] = \frac{k_2[H^\bullet][O_2]}{k_3[H_2]}$, получаем:

$$[OH^\bullet] = \frac{r_o + 2k_2[H^\bullet][O_2]}{k_1[H_2]} \text{ и } \frac{d[H^\bullet]}{dt} = r_o + k_2[O_2] + k_3[H_2][O^\bullet] - k_4[H^\bullet] - k_5[O_2][M][H^\bullet].$$

Из равенства 2 и 3-го слагаемых получим $r_f = 2k_2[H^\bullet][O_2] = f[H^\bullet]$. А 4-е и 5-е соответствуют $g[H^\bullet]$. Т.е. в уравнении скорости разветвленной реакции, введенном

ранее, $\frac{dn}{dt} = r_o + fn - gn$, для данной схемы, где n соответствует радикалу H , $f = 2k_2[O_2]$ и

$$g = k_4 + k_5[O_2][M]. \text{ Соответственно } \frac{d[H^\bullet]}{dt} = r_o + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M])[H^\bullet]. \text{ Это}$$

уравнение можно получить, если использовать соображение о том, что при стационарной концентрации OH^\bullet скорость образования радикалов H равна скорости инициирования. Тогда

где $\frac{d[H^\bullet]}{dt} = r_o + (f - g)[H^\bullet]$ и после подстановки выражений для f и g , получаем записанное

выше уравнение. При этом мы принимаем $n = [H^\bullet]$, так как концентрации частиц O^\bullet и (по

аналогичным соображениям) OH^\bullet малы по сравнению $[H^\bullet]$.

Рассмотрим теперь, как предложенная модель объясняет существование предельных явлений. При $g > f$ будет иметь место неразветвленный процесс и скорость с течением времени стремится к предельной величине (стационарное состояние), а при $g < f$ скорость растет по экспоненте вплоть до взрыва. Условие смены режима: $(2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]) = 0$. Заменяя $[M]$ на p и $[O_2]$ на αp , имеем: $k_5\alpha p^2 - 2k_2\alpha p + k_4 = 0$. В стехиометрической смеси O_2 и H_2 величина α равна 0,33. Не строго, но при малых p можно использовать $c = \frac{p}{RT}$.

Как мы уже обсуждали выше, возможны два варианта обрыва на стенке: в кинетической или диффузионной областях.

Если справедливо отношение $\varepsilon.d/\lambda \ll 1$, где ε - вероятность захвата стенкой, d - диаметр реакционного сосуда, λ - длина свободного пробега активной частицы, то обрыв протекает в кинетической области. Тогда для стадии 4 схемы после решения задачи о диффузии частиц константа скорости равна $k_4 = B \frac{\varepsilon \langle v \rangle}{d}$. Здесь B - характеристика формы сосуда и равна 1 для цилиндра и 3/2 для сферы, $\langle v \rangle$ - средняя скорость движения частиц. Аналогично для диффузионной области при значении $\varepsilon.d/\lambda \gg 1$ константа $k_4 = A \frac{D}{d^2}$, где D - коэффициент диффузии, обратно пропорциональный давлению, A - постоянная характеристика геометрии, равная 23,2 для цилиндра и 39,3 для сферы, d - диаметр реактора.

Величина ε может меняться в широких пределах. Например, для данной реакции меняется от 1 (*Pt*, графит) до очень малых величин на инертной стенке: 10^{-2-3} и даже 10^{-5} (стекло, обработанное раствором $Na_4B_2O_7$).

Теперь получим условие смены режима.

В кинетической области, после решения квадратного уравнения, введя величины $a = \frac{k_2}{k_5}$ и $b^2 = \frac{k_4}{\alpha k_5}$, получим два корня уравнения $p^2 - 2ap + b^2 = 0$: $p_1 = a - \sqrt{a^2 - b^2}$ и $p_2 = a + \sqrt{a^2 - b^2}$, дающие значения давлений на нижнем и верхнем пределе воспламенения соответственно.

Очевидно, что при малых значениях p (условия изучения формы полуострова воспламенения) можно пренебречь величиной p^2 и $p_1 \approx b^2 / 2a$. Т.к. $p_1 + p_2 = 2a$, то, при малых p_1 , $p_2 = 2a - b^2 / 2a$.

Подставив значения констант скорости (размерность концентрации при численном

выражении констант в молекул/см³ и время в с), получаем значения $2a$ и $b^2/2a$:

	a	b^2	$2a$	$b^2/2a$
500 К	$2,1 \cdot 10^{17}$	$1,26 \cdot 10^{34}$	$4,21 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
700 К	$1,91 \cdot 10^{19}$		$3,83 \cdot 10^{19}$	$1,65 \cdot 10^{14}$

Обычно процесс изучают при температурах выше 700К (рис. 49), т.е. с достаточно большой точностью можно пренебречь вторым слагаемым и тогда: $p_2 \approx 2a$. Подставим теперь в полученные выражения для b^2 и a . Получаем выражения для давления перехода на

$$1 - \text{м и } 2 - \text{м пределах: } p_1 = \frac{k_4}{2\alpha k_2} = \frac{B\varepsilon\langle v \rangle}{2\alpha dk_2} = \text{const} \cdot T^{1/2} e^{E_2/RT}, \text{ поскольку } \langle v \rangle = f(T^{1/2}).$$

Очевидно, что рекомбинация радикалов и их диффузия, процессы, не требующие энергии активации (рекомбинация), а для диффузии энергия активации мала. Получили зависимость давления от константы скорости только реакции 2 схемы, соответствующей разрыву связи в молекуле O_2 и, очевидно, требующей заметной энергии активации. Действительно, $k_2 = 4,25 \cdot 10^{-12} T^{1/2} e^{-18000/RT}$ см³/молекул.с (по более поздним данным $9 \cdot 10^{-11} T^{1/2} e^{-15100/RT}$).

Согласно полученной формуле с ростом температуры давление на первом пределе воспламенения будет уменьшаться. С другой стороны, в выражение для давления на первом пределе в знаменатель входит α - доля кислорода в смеси. Отсюда следует, что при разбавлении инертным газом величина α станет меньше, и при том же значении общего давления взрывное протекание процесса будет наблюдаться при меньших значениях парциальных давлений водорода и кислорода.

$$\text{Для второго предела получаем формулу: } p_2 = \frac{2k_2}{k_5} = \text{const} \cdot e^{-(E_2-E_5)/RT}. \text{ Стадия 5}$$

схемы, протекающая с большим выделением тепла, отражает присоединение радикала H к O_2 и, как большинство тримолекулярных реакций такого рода, не должна требовать значительной энергии активации. Опытным путем было найдено $k_5 = 2,4 \cdot 10^{-33}$ см⁶/молекул² с. Очевидно, что разность энергий активации в полученном для давления на втором пределе уравнении всегда отрицательна и с ростом температуры давление перехода будет расти. Более строго: $p_2 = 2a - b^2/2a = 2k_2/k_5 - k_4/2\alpha k_2$. Константа скорости (рекомбинация радикалов на стенке) будет менее сильно зависеть от температуры и с ростом давления p_2 будет все равно увеличиваться. Интересно, что константа скорости обрыва в объеме зависит от природы M .

$M =$	H_2	O_2	N_2	CO_2	H_2O
k_i	1,00	0,35	0,43	1,43	5,00

В таблице значение k_i нормировано к константе реакции с участием водорода.

Очевидно, что продукт превращения, вода, будет более эффективно, чем водород или

кислород обрывать цепи. Т.е. по мере накопления воды, цепная реакция будет замедляться и станут возможны случаи, когда обрыв цепей начнет преобладать. При этом значение φ из положительной величины может стать отрицательной. Т.е. воспламенения не произойдет: такое явление Семенов предложил называть вырожденным взрывом.

Сравнение экспериментальных значений констант скоростей показывает обоснованность пренебрежения стадиями продолжения цепи с участием радикала HO_2^{\bullet} . Результаты моделирования процесса при небольших давлениях без учета влияния этой активной частицы также подтверждают возможность такого упрощения. Такие реакции, очевидно, будут играть роль при высоких температурах и давлениях выше второго предела, что и было показано на опытах. Для оценки зависимости изменения давления пределов от температуры в области малых p , что мы и проделали, эти реакции не важны. Отсюда очевидно, что значение p_1 будет уменьшаться с ростом температуры, а p_2 расти, что соответствует опыту.

В диффузионной области обрыва учитываем, что $D = D_0/p$ и $k_4 = k_4^0/p$. Подобно разобранному выше случаю: $p^3 - 2ap^2 + b_0^2 = 0$, где $b_0^2 = k_4^0/\alpha k_5$. Строго уравнение дает три корня, но одно значение отрицательно и не имеет физического смысла, т.е. получаем условия для двух пределов. (Для заданного уравнения $p_1 p_2 p_3 = -b_0^2 < 0$ и очевидно, что $p_3 < 0$).

Рассмотрим решение при малых значениях p . Пренебрегая слагаемым p^3 , получим: $p_1 = \frac{b_0}{\sqrt{2a}} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{AD}{k_2}} = const \cdot e^{E_2/2RT}$, приняв при этом, что $D \neq f(T)$. Энергия активации диффузии мала, и она не намного уменьшит показатель экспоненты. При более высоких значениях p можно пренебречь величиной b_0^2 (члены, содержащие давление будут больше) и получим выражение для второго предела: $p_2 = 2a = const \cdot e^{-E_2/RT}$. Видно, что независимо от области обрыва цепи выражения для давления предельных явлений практически тождественны по температурной зависимости. В выражение для p_2 в последнем случае не входит величина E_5 , но она, как показывают рассуждения и опыт, практически равна нулю.

Из приведенных выражений можно получить и точку пересечения температурного хода давления двух пределов - точку мыса: из свойств квадратного уравнения следует, что при смене режима $k_3 \alpha p^2 - 2k_2 \alpha p + k_4 = 0$. В точке мыса $p_1 = p_2$ и корень в решении квадратного

уравнения должен быть равен нулю: $p_{1,2} = \frac{2k_2}{k_3} \pm \sqrt{4\left(\frac{k_2}{k_3}\right)^2 - 4\frac{k_4}{\alpha k_3}}$, и отсюда

$k_2^2 \alpha^2 = k_4 k_3 \alpha$ или $k_4 k_3 / k_2^2 \alpha = 1$. Получаем простой результат: $p_1 = p_2$ и $a^2 = b^2$, что и дает нужное равенство. Конечно, в силу принятых допущений эти уравнения скорее дают только

возможность провести оценку величины. Таким образом, мы смогли объяснить существование двух пределов и форму полуострова воспламенения.

Сразу после второго предела воспламенения скорость реакции ничтожно мала, т.к. реакция обрыва цепи $H^\bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2^\bullet + M$ (5-я реакция) преобладает над разветвлением. При этом обрыв на стенке мало вероятен, а скорость обрыва в объеме быстро растет с давлением. При дальнейшем повышении давления p растет вклад реакции $HO_2^\bullet + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H^\bullet$ и скорость снова растет, т.к. начинается разветвление по реакции $H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + O^\bullet$ (2).

Скорость разветвленной цепной реакции выражается как: $r = \frac{ar_o}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1)$, и может неограниченно возрастать во времени, если $f > g$. В действительности, за счет сложности реальных процессов, присутствия примесей за счет образования продуктов, ограниченности исходных веществ в реакторе с постоянным объемом, правильнее говорить о быстром росте и конечно на границе пределов будет не скачки, а более или менее быстрый рост.

Интересно также и то, что при таком "взрыве" (горение водорода в частности) не обязательен рост температуры, и взрыв можно назвать изотермическим. Изотермический характер воспламенения в случае горения водорода при малых давлениях показан Ковальским.

Для разветвленной реакции: $r = \frac{ar_o}{\varphi} e^{\varphi t}$ и если температура не меняется, то скорость реакции должна быть только функцией времени, т.е. опытные данные должны ложиться на прямую линию: $\lg \Delta p = \varphi t + const$. Такие зависимости были получены Ковальским при разных начальных давлениях (5 - 8 мм.рт.ст.) и температурах 758 - 833К.

Однако чаще наряду с изотермическим воспламенением происходит одновременно и тепловой взрыв, к рассмотрению которого мы перейдем ниже, а сейчас рассмотрим взаимодействие цепей.

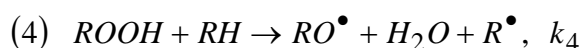
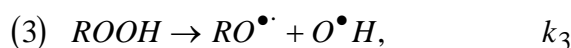
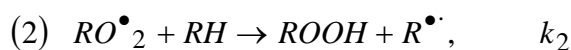
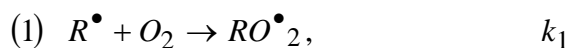
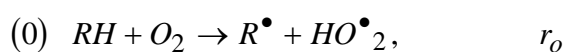
При обсуждении природы реакций разного типа в общей схеме цепных реакций мы отмечали, что обрыв цепи может происходить при рекомбинации двух радикалов, что часто влечет за собой обрыв сразу двух цепей (их отрицательное взаимодействие).

Но возможны случаи, когда тепло, выделяющееся при развитии двух цепей достаточно велико, чтобы вызвать генерацию новой частицы (энергетические цепи). При этом вместо двух образуются три или четыре частицы (положительное взаимодействие цепей).

Примером такого процесса является взаимодействие хлора и водорода. Наиболее экзотермическая стадия $H^\bullet + Cl_2 \rightarrow HCl^\bullet + Cl^\bullet + 45$ ккал, где HCl^\bullet - молекула, концентрирующая энергию. Тогда редка, но возможна реакция $2HCl^\bullet + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 2Cl^\bullet$, соответствующая дополнительному образованию активных центров цепной реакции.

К таким процессам взаимодействия активных частиц близко явление, обозначаемое как вырожденное разветвление цепей. Было отмечено, что многие цепные реакции подчиняются закону экспоненциального возрастания скорости во времени, но протекают медленно. Семенов предположил, что наряду с развитием цепей протекают процессы, в которых в результате первичной реакции образуется некий относительно стабильный промежуточный продукт, который накапливается и независимым путем дает продукты, но с малой скоростью. Активные центры первичной реакции могут снова возникать с небольшой долей вероятности. Подобные явления часто наблюдаются при реакциях окисления органических соединений.

В качестве примера рассмотрим окисление углеводорода.



Здесь 0 - стадия зарождения цепи, 1 и 2 - продолжение цепи, при этом образуется относительно стабильное соединение – гидропероксид, а стадии 3 и 4 являются стадиями вырожденного разветвления. Новые цепи возникают за счет гидропероксида, причем в стадии 4 образуется активная первичная частица R . Рассмотрим кинетику этого процесса. Скорость

изменения концентрации радикалов равна $\frac{dn}{dt} = r_o + fp - gn$, где p - концентрация $ROOH$. По

методу стационарности имеем $n_{cm} = \frac{r_o + fp}{g}$. Изменение концентрации $ROOH$ подчиняется

кинетическим закономерностям реакции первого порядка. $\frac{dp}{dt} = an - cp$, где a - удельная

скорость продолжения цепи, c - расхода $ROOH$. После подстановки выражения для n_{cm} получим:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{ar_o}{g} + \left(\frac{af}{g} - c \right) p. \text{ Введем величину } \nu \text{ (длину цепи), } \nu = \frac{an}{gn} = \frac{a}{g}. \text{ Тогда}$$

$$\frac{dp}{dt} = \nu r_o - (c - f\nu)p = (c - f\nu) \left(\frac{\nu r_o}{c - f\nu} - p \right). \text{ После интегрирования: } p = \frac{\nu r_o}{c - f\nu} \left[1 - e^{-(c-f\nu)t} \right],$$

которое при $f\nu > c$ приводит к автоускорению, а при $f\nu < c$ - к стационарному и медленному процессу.

Вернемся опять к модельной реакции горения водорода. Мы объяснили два предела

воспламенения, но наблюдается и третий. Природа третьего предела пока еще окончательно неясна. Предполагают, что возможной причиной может быть цепной механизм третьего предела, но чаще его связывают с тепловым взрывом, вызываемым тем, что при больших концентрациях протекание реакции сопровождается большим выделением тепла, которое не успевает отводиться и система само разогревается. Строго говоря, тепловой взрыв не обязательное свойство только цепных процессов. Само разогрев может возникать в любой экзотермической реакции, и тогда будем наблюдать экспоненциальное возрастание скорости, характерное для цепных процессов. Предположим, что тепло выделяется равномерно по всему объему реактора (нет градиентов концентрации по объему). Тогда можно считать, что нет и градиента температуры по объему. Скорость изменения температуры и теплоемкость системы

можно связать уравнениями:
$$\begin{cases} \frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{c dT} \\ C = c\rho V \end{cases}$$
 .Здесь C - удельная теплоемкость, V - объем

системы, ρ – плотность. Очевидно, будет происходить два процесса: выделение тепла за счет реакции и тепло отвод. Выразим количества тепла в этих процессах с учетом $p = nRT/ V$.

$Q_+ = V \sum q_i r_i$, q_i - теплота реакции i , а т.к. $r_i = k_i^o p_i^{n_i} e^{-E_i / RT(t)}$, то в единице объема выделяется $q_+ = \sum q_i k_i^o p_i^{n_i} e^{-E_i / RT(t)}$. Строго говоря, замена величины концентрации давлением

($p = C/(RT)$) должна привести к появлению в знаменателе температурного параметра, но влияние его, по сравнению с изменением экспоненты, пренебрежимо мало. Отводимое тепло в единице объема (при равномерном тепло отводе) выразится уравнением $q_- = \alpha(T - T_o) \frac{S}{V}$,

где α - коэффициент тепло отвода, T_o - температура стенок, S - площадь поверхности стенок.

Отсюда следует, что выделение тепла с ростом температуры возрастает экспоненциально, а количество отводимого тепла - линейно.

На рис. 50 прямая 1 соответствует тепло отводу, кривые 2, 3 и 4 - выделению тепла при увеличении давления. Если сравнить кривую 4 с прямой 1, то понятно, что до температуры 500К тепловыделение больше тепло отвода и система будет разогреваться. В точке пересечения кривых тепла отводится столько же, сколько и выделяется, т.е. установится стационарность протекания реакции.

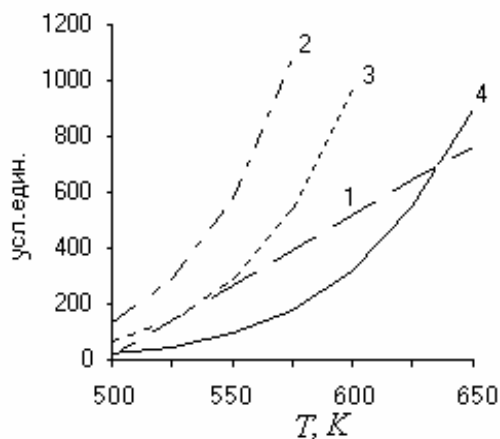


рис. 50

Можно представить несколько гипотетический случай, когда мы проводим реакцию

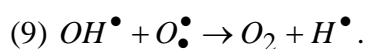
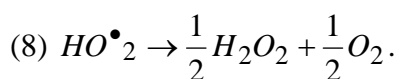
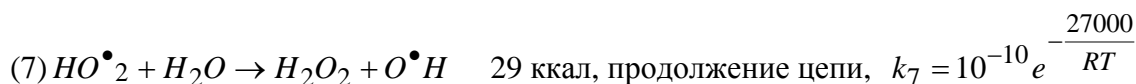
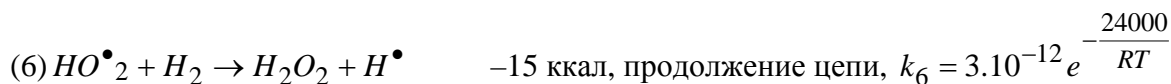
при температурах выше второй точки пересечения, тогда снова пойдет разогрев системы. При росте давления (кривая 2) тепловыделение всегда больше тепло отвода, т.е. реакция не стационарна и при этом будем наблюдать вспышку. Кривая 3 отвечает пограничному случаю и соответствует критическому давлению перехода от стационарного протекания реакции к вспышке. Отсюда понятно, что условия воспламенения определяются равенством скоростей тепловыделения и тепло отвода и равенством производных этих функций по температуре. Основываясь на указанных ограничениях можно вычислить давление взрыва и показать, что

оно определяется уравнением: $\ln \frac{p}{T_0} = \frac{A}{T_0} + B$, где T_0 - температура стенки, $A = \frac{E}{2R}$, B -

функция ряда констант: $B = 0.5 \ln \left(\frac{\alpha SR}{qek_0 VE} \right)$, α - коэффициент тепло отвода, k_0 - константа в

выражении для скорости $r = k_0 p^n e^{-\frac{E}{RT}}$. С ростом теплоты реакции, т.е. с ростом температуры скорость уменьшается. Понятна теперь температурная зависимость третьего предела воспламенения при его тепловом характере.

Условия третьего предела при цепном характере процесса были выведены Воеводским и Налбалдяном. В рассмотрение были включены стадии 6 - 9, которые не принимали во внимание при рассмотрении первого и второго пределов, поскольку вклад этих реакций в скорость превращения при малых давлениях незначителен.



Принимая стационарность по радикалам OH^{\bullet} , H^{\bullet} , O^{\bullet} и HO^{\bullet}_2 (до воспламенения - медленное окисление, можно принимать стационарность и по радикалам водорода), получим

уравнение скорости реакции: $r = 2r_0 \frac{\frac{3}{2} + \frac{k_6 p_{H_2} + k_7 p_{H_2O}}{k_8}}{1 - \frac{2k_2}{k_5 p} \left(1 + \frac{k_6 p_{H_2} + k_7 p_{H_2O}}{k_8} \right)}$. При малом количестве па-

ров воды выражение упрощается до: $r = 2r_0 \frac{\frac{3}{2} + \frac{k_6 p_{H_2}}{k_8}}{1 - \frac{2k_2}{k_5 p} \left(1 + \frac{k_6 p_{H_2}}{k_8} \right)}$. Стационарность процесса

будет наблюдаться до тех пор, пока знаменатель больше нуля. С ростом давления (учтем, что

в диффузионной области $k_8 = k_8^0/p$), температуры и накопления паров воды второе слагаемое знаменателя растёт и в определённый момент будет равно единице. Тогда будет рост скорости

- воспламенение. Условие смены режима: $1 = \frac{2k_2}{k_5p} \left(1 + \frac{k_6p_{H_2} + k_7p_{H_2O}}{k_8} \right)$. Давление водорода

выразим через общее давление и коэффициент α : $p_{H_2} = p(1 - \alpha)$. Подставив $k_8 = k_8^0/p$ и полагая

отсутствие паров воды, получим квадратное уравнение $\frac{k_6(1-\alpha)}{k_8^0} p^2 - \frac{k_5}{2k_2} p + 1 = 0$. Корни

этого уравнения соответствуют второму (p_2) и третьему (p_3) пределам воспламенения. Решениями этого квадратного уравнения, определяющими условия смены режима, с учетом оче-

видного для данной задачи условия $p_3 \gg p_2$, будут: $p_3 = \frac{k_5k_8^0}{2k_2k_6} \frac{1}{1-\alpha}$ и $p_2 = \frac{2k_2}{k_5}$. Как и следо-

вало ожидать, получили значение давления перехода на втором пределе, совпадающее с полученным для более простой кинетической схемы. Для зависимости давления третьего предела от температуры, т.к. стадии 5 и 8 не требуют энергии активации, получим формулу

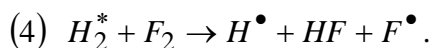
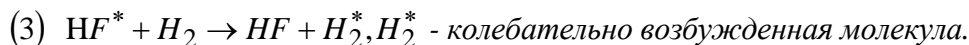
$p = const.e^{\frac{E_2+E_6}{RT}}$. В показателе экспоненты большая положительная величина и давление на третьем пределе с ростом температуры уменьшается сильнее, чем на первом.

Параграф 5. Энергетические цепи.

В реакциях такого типа зарождение новых активных частиц может происходить за счет тепла промежуточных стадий. Рассмотрим взаимодействие фтора и водорода:



HF^* имеет избыток энергии и может передать ее молекуле водорода H_2 . Теплота 2-ой стадии больше энергии диссоциации фтора и возможны реакции



Реакция 4 является стадией разветвления за счет колебательно возбужденных молекул H_2^* (не радикальный механизм, т.к. для радикальной диссоциации водорода надо 104,2 ккал/моль). Если реагируют хлор и водород, то такое взаимодействие маловероятно, т.к. реакция $Cl_2 + H^\bullet \rightarrow HCl + Cl^\bullet$ дает выделение только 45 ккал/моль и стадия, аналогичная 3-й для

превращения фтора, маловероятна.

Глава 10. Методы анализа сложных реакций.

Параграф 1. Общие положения

При превращениях многих веществ переход к продуктам происходит чаще всего через большое число промежуточных стадий. Установив их природу, можно предположить некоторую схему всего процесса. Для кинетического анализа превращения в целом необходимо решить систему дифференциальных уравнений, каждое из которых соответствует скорости изменения количества одного из участников превращения. В общем случае это крайне трудоемкий процесс. Иногда подобная задача облегчается использованием приемов, описанных выше: определение начальных скоростей превращения (ферментативная кинетика), применение приближения квазистационарности, допущение о достижении равновесия на какой-либо стадии, исключение времени как переменной. Но очень часто в аналитическом виде полное решение всей системы получить практически невозможно. Кроме того, наряду с исходными веществами и некоторыми установленными промежуточными продуктами в системе могут присутствовать не обнаруживаемые соединения. В конечном счете, образуется весьма громоздкая кинетическая система, в которой некоторые дифференциальные уравнения могут представлять собой линейные комбинации. Например, если в системе протекают несколько реакций: $A + B \rightarrow C$, $C + D \rightarrow E$ и $A + B + D \rightarrow E$, то третья реакция, являясь формально самостоятельной, должна рассматриваться как линейная комбинация первых двух. Она не описывает новых путей превращения и не дает новой информации о кинетике процесса в целом. Отсюда следует (подробно будем рассматривать это ниже), что решать систему, состоящую из уравнений для всех простых реакций, как правило, и не нужно. Из соображений удобства исследования в приведенном примере можно выбрать любую пару реакций.

Достаточно простые схемы, рассмотренные ранее, на практике встречаются редко, однако полученные при их решении уравнения часто хорошо описывают сложные системы. По-видимому, среди многих последовательных стадий имеется одна, превращение в которой заметно медленнее, чем в других, и ее скорость определяет скорость получения продуктов. Поэтому не всегда требуются измерения концентраций всех соединений, как исходных, так и промежуточных и определение скоростей всех реакций, стадий. Вещества, определение концентрации которых необходимо для описания кинетики сложной реакции, называют ключевыми. Для анализа удобно записывать реакции в виде: $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$ или просто

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Введем понятия слитных (синхронных, или концертных - не совсем удачный буквальный перевод слова *concerted* - синхронный, согласованный) и стадийных механизмов. Простой пример: гидрирование бензола в циклогексан при одновременном присоединении трех молекул H_2 - слитный механизм, а при последовательном присоединении H_2 через образование циклогексадиена и циклогексена имеем стадийный механизм. Реакцию с образованием промежуточного соединения будем рассматривать как сложную $A + B \leftrightarrow AB^* \rightarrow \sum P$, поскольку для ее кинетического описания необходимо решить систему из трех дифференциальных уравнений (при использовании уравнения материального баланса их количество сократится до двух). В этой схеме можно различить три простые реакции и две стадии. Сложные превращения представляют собой совокупность обратимых, последовательных и параллельных реакций. Промежуточные соединения могут быть самыми разными веществами или частицами стехиометрического или нестехиометрического состава, причем они образуются и расходуются в ходе взаимодействия. Промежуточными частицами являются реакционно-способные состояния, время жизни которых мало и которые быстро превращаются в последующих стадиях. Это могут быть ионы, свободные радикалы, ион - радикалы (O^{*-2}), атомы, а в стационарном состоянии их концентрации сокращаются при суммировании стадий. Если промежуточные соединения способны длительное время существовать в индивидуальном виде, то их называют промежуточным веществом. В отличие от промежуточных частиц, они могут накапливаться. Так, при окислении углеводородов в качестве промежуточных соединений могут образовываться углеводородные радикалы, ионы и ион - радикалы кислорода (частицы), а также спирты, альдегиды и кислоты (вещества).

Определение образования промежуточных частиц связано с точностью применяемого метода анализа. Сравним чувствительность разных методов при определении гидроксила:

Метод измерения	Чувствительность, радикалов/см ³
ЭПР	$2 \cdot 10^{12}$
ЛМР (лазерный)	$2 \cdot 10^8$
Спектр поглощения	10^{11}
Резонансная флуоресценция	$3 \cdot 10^9$
Лазер на красителях	$3 \cdot 10^6$

Понятно, что использование более чувствительных методов позволяет заметить образование неизвестного ранее в этой схеме промежуточного соединения. Поэтому сам факт "отсутствия" в системе каких-либо веществ, кроме исходных и продуктов, не может быть основанием для того, чтобы считать реакцию простой.

Для анализа кинетики сложных реакций также необходимы понятия быстрых, мед-

ленных и мгновенных стадий. Если в сложной реакции одна из последовательных стадий протекает с заметно меньшей по сравнению со всеми остальными скоростью, то ее принято считать лимитирующей. Понятно, что скорость процесса получения конечного продукта будет определяться именно ею, кроме того, ее наличие может привести к тому, что скорость всего процесса в целом будет определяться кинетическим уравнением с дробными порядками. Так при окислении азота при высоких температурах в пламени описывается уравнением: $\frac{d[NO]}{dt} = k[N_2][O_2]^{1/2}$, т.е. лимитирующей стадией является $O + N_2 \rightarrow NO + N$, а диссоциация O_2 равновесна и $[O] = K[O_2]^{1/2}$. Эффективная константа скорости в кинетическом уравнении будет произведением константы равновесия диссоциации O_2 и константы скорости взаимодействия атома O и молекулы N_2 . Аналогично в превращении орто - пара форм H_2 скорость определяется взаимодействием $H_2 + H$, и порядок будет равен $3/2$ по водороду.

Понятия быстрых, медленных и мгновенных стадий связаны с рассмотрением стационарно или квазистационарно протекающего процесса. В открытых системах стационарный режим может осуществляться при постоянстве внешних параметров (или при постоянном их изменении) и концентраций реагентов на входе в реактор. В закрытых системах стационарность является частным случаем, а чаще рассматривают квазистационарное протекание процесса, когда скорости образования или расходования промежуточных соединений примерно равны, причем критерием равенства является точность анализа состава реакционной системы (разница между точным и приближенным решениями не может быть установлена при использованном методе анализа).

Рассмотрим совокупность последовательных реакций. В стационарном состоянии скорости отдельных n стадий равны: $r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} = \dots = r_n - r_{-n}$. При квазистационарности они примерно равны. В равновесии, в соответствии с принципом микрообратимости, разница скоростей в каждой стадии равна нулю, а их отношение равно единице. Однако в стационарном режиме даже в отсутствии равновесия некоторые стадии могут быть практически равновесными. Допустим, что разница скоростей в прямом и обратном направлениях равна некоторой условной величине: 1. Тогда возможны стадии, имеющие скорости в прямом и обратном направлениях, например, 100 и 99, 2 и 1 или 1,01 и 0,01. Во всех случаях их разница равна 1. Но первая стадия будет практически равновесной - отношение скоростей составляет 1,01. Во 2-ой это отношение равно 2, а в 3-ей - 101, т.е. эти обе далеки от равновесия. Стадию, в которой $r_i / r_{-i} \approx 1$, называют быстрой, в которой $r_i / r_{-i} > 1$, медленной. Мгновенной называют стадию, для которой скорость обратной реакции пренебрежимо мала, а прямой велика ($r_i / r_{-i} \rightarrow \infty$). Такая стадия не является ни медленной, ни быстрой, и не отвечает условию

стационарности. Очевидно, что самая медленная стадия будет лимитирующей в стационарном процессе. Поскольку соотношение скоростей зависит как от концентраций, так и от отношения констант скорости, то понятно, что с ростом температуры реакции, имеющие разные энергии активации, будут изменять свои скорости по-разному, что может приводить к смене лимитирующей стадии. Это может быть обусловлено изменением и внешних параметров, например, давления. Близость к равновесию быстрых стадий позволяет исключать их при анализе кинетики сложных реакций (концентрация продукта такой стадии выражается через произведение константы равновесия на концентрацию исходного для данной стадии вещества), что упрощает схему, подлежащую рассмотрению. Т.е. кинетика реакции описывается медленными стадиями. Наличие мгновенных стадий позволяет пренебрегать концентрациями соединений, превращающихся в них, если это направление единственное. Использование представления о быстрых, медленных, мгновенных и лимитирующих стадиях позволяет рассматривать упрощать схему протекания сложной реакции.

По рекомендациям ИЮПАК стадию, определяющую скорость, устанавливают вычислением контролирующего фактора (CF). Для реакции i , константа скорости которой k_i , CF , при постоянстве остальных k_j и констант равновесия K_j , равен: $CF = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial \ln k_i} \right)_{K_j, k_j}$. Стадия, с

существенно большим по сравнению с другими CF , является определяющей скоростью.

Рассмотрим теперь пример: $A \rightarrow B \leftrightarrow C \leftrightarrow D$. Превращение A в B - мгновенная реакция, т.е. $[A]_0 \approx [B]_0$, B в C быстрая реакция ($[C] \approx K[B]$), а C в D медленная реакция. Т.е. для анализа кинетики достаточно решить уравнение $r = k_4 K[B] - k_5[D]$. При малых концентрациях D или малой величине k_5 вторым слагаемым можно пренебречь.

Отметим также, что в ходе реакции в результате накопления продуктов в закрытой системе, изменения механизма (автокатализ, цепные реакции), внешних условий (p , T), отравления или промотирования катализатора реакционной средой, блокировки активных центров (гетерогенный катализ) возможно нарушение стационарности протекания процесса.

Параграф 2. Маршруты реакций.

Довольно часто превращение одних и тех же исходных веществ может приводить к разным (окисление этилового спирта кислородом) или одинаковым, но образующихся разными путями (стадийное или слитное гидрирование бензола в циклогексан), продуктам. Понятно, что и совокупности простых реакций, описывающих такие превращения, будет разной. Каждая простая реакция при этом имеет свое стехиометрическое число. Каждая совокупность реакций и стехиометрических чисел, соответствующая определенному направлению превращения, называется маршрутом реакции. Часто это понятие используют при ана-

лизе стационарных режимов, но используют и при анализе нестационарных систем. Общим уравнением маршрута является сумма уравнений всех независимых стадий, причем, суммарные уравнения маршрутов также могут быть линейно зависимыми. При суммировании уравнений простых реакций по маршруту в стационарно протекающем процессе промежуточные частицы должны сократиться, и в уравнение маршрута входят только исходные и конечные вещества. Совокупность стадий, приводящая к образованию начального вещества, называется циклическим маршрутом.

Таким образом, анализ сложного процесса требует выделения:

- независимых маршрутов, сумма скоростей по которым дает скорость получения продукта,
- независимых стадий в маршруте, сумма скоростей которых даст общую скорость маршрута,
- ключевых веществ, концентрации которых позволяют определить скорости каждой стадии.

Рассмотрим теперь приемы решения подобных задач. По аналогии с правилом фаз Гиббса в термодинамике сформулируем пока без вывода общее правило определения в системе числа ключевых веществ, независимых реакций или числа независимых маршрутов.

Если мы имеем систему из m "соединений", образованных l "элементами" и ее характеризуют r уравнений связи между "элементами", то число независимых уравнений n , описывающих образование "соединений" из "элементов", определяется как: $n = m - l + r$.

Здесь в роли "элементов" можно рассматривать

- химические элементы (определяем независимое число соединений, образуемых элементами);
- химические вещества (определяем число независимых реакций);
- реакции (определяем число независимых маршрутов).

Например, выберем соединения: KCl , O_2 , $KClO_3$ и $KClO_4$, образованные из элементов: K , Cl и O . Тогда $m = 4$, $l = 3$ и $r = 1$. Имеется одно уравнение связи, т.к. K и Cl всегда находятся в отношении 1:1. Тогда $n = 2$, т.е. среди четырех молекул две можно получить комбинацией двух других: если в качестве независимых веществ выбрать KCl и O_2 , то два других образуются в результате реакций между ними $2KCl + 3O_2 = 2KClO_3$ и $KCl + 2O_2 = KClO_4$.

Данный метод затруднительно применять в случаях систем, когда имеется большое число "элементов" и "соединений". При этом легко допустить ошибку в определении числа связей между ними и выборе независимых или ключевых составляющих. Строгий анализ таких систем удобно проводить методами линейной алгебры или теории графов.

Параграф 3. Методы линейной алгебры.

Соединение, реакцию или маршрут можно записать как $A_i = \sum_{j=1}^n \beta_{i,j} B_j$. Здесь A_i - i со-

единение, реакция или маршрут; B_j - j элемент, соединение или реакция; β_{ij} - стехиометрический коэффициент "элемента" B_j в "соединении" A_i . Стехиометрические коэффициенты «элементов» - продуктов будем считать положительным, а исходных веществ - отрицательными.

Для k -ой реакции очевидно равенство $\sum_i \alpha_{k,i} A_i = 0$, где $\alpha_{k,i}$ - вектор стехиометрических чисел веществ A_i . Если имеем набор из N "соединений", то очевидно сумму веществ можно записать в виде произведения матриц n "элементов" и стехиометрических чисел:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \dots \\ A_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{N1} & \beta_{N2} & \dots & \beta_{Nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \dots \\ B_N \end{pmatrix} \quad \text{или } \mathbf{A} = \boldsymbol{\beta} \mathbf{B}.$$

Здесь \mathbf{A} и \mathbf{B} - вектор - столбцы "соединений" и "элементов"; $\boldsymbol{\beta}$ - атомная матрица в случае, если \mathbf{B} - химические элементы, матрица стехиометрических коэффициентов соединений в реакциях или стехиометрических коэффициентов реакций в маршрутах.

В качестве примера составления матрицы рассмотрим довольно простую кинетическую схему:

$A_1 \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{21}} A_2 \xrightleftharpoons[k_{23}]{k_{32}} A_3 \xrightleftharpoons[k_{31}]{k_{13}} A_1$. Здесь первым индексом у констант скоростей записывают номер продукта, а вторым - номер исходного вещества. Кинетические уравнения следующие:

$$\begin{aligned} dA_1 / dt &= -(k_{21} + k_{31})A_1 + k_{12}A_2 + k_{13}A_3 \\ dA_2 / dt &= k_{21}A_1 - (k_{12} + k_{32})A_2 + k_{23}A_3 \\ dA_3 / dt &= k_{31}A_1 + k_{32}A_2 - (k_{13} + k_{23})A_3 \end{aligned} \quad . \text{ Здесь } A_i \text{ - концентрации.}$$

Или эту же систему в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} \frac{dA_1}{dt} \\ \frac{dA_2}{dt} \\ \frac{dA_3}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & -(k_{12} + k_{32}) & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & -(k_{13} + k_{23}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix}$$

d_i a_{ik} b_{ik} c_{ik} - обозначения коэффициентов в столбцах, элементы матрицы. Здесь i - индекс строки, k - индекс столбца.

В компактной форме можно записать: $r_i = k_{ij}A_j$. Решения находим в виде

$$A_1 = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & d_1 \\ a_2 & b_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & d_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}}.$$

Аналогичные выражения получим для элементов A_2 и A_3 , перемещая столбец d_i в числителе. Знаменатель остается тем же. Размерность матрицы стехиометрических коэффициентов равна $m \cdot n$. Если $m = n$, то получается квадратная матрица n -го порядка. Для определения числа независимых комбинаций "соединений", составляемых из независимых, ключевых "элементов", необходимо определить ранг матрицы.

Напомним ряд определений из линейной алгебры. Определителем матрицы, D , называют алгебраическую сумму всевозможных произведений элементов матрицы, взятых по одному из каждого столбца и каждой строки матрицы. Произведения берутся со знаком плюс, если перемножаются элементы, у которых перестановка первых индексов четная. При нечетной ставится минус. Из любой прямоугольной матрицы путем преобразований можно получить квадратную матрицу, определитель которой называют минором. Порядок минора определяется числом n – числом строк или столбцов квадратной матрицы. У вырожденной матрицы минор высшего порядка равен нулю. В этом случае некоторые столбцы или строки квадратной матрицы равны нулю. В случае вырожденной матрицы некоторые уравнения, образующие матрицу, линейно зависимы. Рангом матрицы называют наибольший из порядков отличных от нуля миноров, порождаемых матрицей. Таким образом, наивысший минор матрицы, не равный нулю, соответствует комбинации линейно независимых уравнений, и ранг такой матрицы дает число независимых уравнений. Нахождение ранга проводят приемами линейной алгебры, а в настоящее время используют ЭВМ. Ранг матрицы определяет число независимых "соединений", а "элементы", входящие в минор наименьшего порядка, отличный от нуля, будут ключевыми.

Рассмотрим для примера реакции изотопного обмена:

1. $H_2 + D_2 = 2HD$
2. $D_2 + H_2O = D_2O + H_2$
3. $D_2O + H_2 = HDO + HD$
4. $H_2O + D_2O = 2HDO$
5. $HD + D_2O = HDO + D_2$

Матрица стехиометрических коэффициентов соединений будет иметь вид:

№ реакции	H_2	D_2	HD	H_2O	D_2O	HDO
1	-1	-1	2	0	0	0
2	1	-1	0	-1	1	0
3	-1	0	1	0	-1	1
4	0	0	0	-1	-1	2
5	0	1	-1	0	-1	1

3-ий столбец (HD) равен отрицательной сумме 1-го и 2-го: ($H_2 + D_2$). Четвертый (H_2O) равен отрицательной полу сумме 1-ого и 6-ого и 2-ого со знаком минус: $-1/2(H_2 - D_2 + HDO)$. Аналогично 5-й столбец $D_2O = -1/2(D_2 - H_2 + HDO)$. Легко увидеть, что 4-я реакция получается из 1-й, 2-й и 3-й: $r_4 = -r_1 + r_2 + 2r_3$, а 5-я из 3-й и 1-й: $r_5 = -r_1 + r_3$. Таким образом, получаем, что матрица вырождена и ее ранг 3. Т.е. в системе есть три независимые реакции и три ключевых вещества, измерение концентрации которых достаточно для описания поведения системы. Поскольку данную матрицу к минору 3-его порядка можно привести разными путями, то возможно несколько наборов независимых реакций и ключевых веществ. Так, ключевыми могут быть три набора участников схемы: H_2 , D_2 и HDO для разобранный выше случая, или HD , H_2O и D_2O ; D_2 , H_2O и HDO .

Таким образом, если имеем M реагентов, составленных из n элементов, то из них m могут быть независимы. Их число определим по рангу атомной матрицы $\beta \{n \cdot M\}$. Ранг равен $m \leq n$. Для M реагентов имеем K реакций. Для матрицы стехиометрических чисел $\alpha \{K \cdot M\}$ ранг Q равен: $Q \leq M - m$. Это соотношение называют стехиометрическим правилом Гиббса. Правило Гиббса позволяет определить число независимых реакций, но само по себе не может ответить на вопрос, протекают ли все реакции с заметной скоростью.

Составление уравнения химической реакции.

Рассмотрим пример составления независимых путей превращения в сложной смеси.

Вещества	H	C	O
CH_4	4	1	0
CH_2O	2	1	1
O_2	0	0	2
H_2O	1	0	1

Имеем CH_4 , CH_2O , O_2 и H_2O , составленных из трех элементов. Матрица стехиометрических атомных коэффициентов имеет вид:

Ранг этой матрицы 3, т.е. есть одна независимая реакция. Для определения коэффициентов реакции используем условие: произведение матрицы стехиометрических атомных коэффициентов на коэффициенты веществ ($CH_4 = \alpha_1$, $CH_2O = \alpha_2$, $O_2 = \alpha_3$ и $H_2O = \alpha_4$), с которыми они входят в реакцию должно, быть равно нулю. Это дает три уравнения:

- по водороду в составе соединений: $4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_4 = 0$,

- по углероду: $\alpha_1 + \alpha_2 = 0$,
- по кислороду: $\alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 = 0$.

Решение системы уравнений: $\alpha_1 = -\alpha_2 = \alpha_3 = -\alpha_4$. Таким образом, получили уравнение реакции: $CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$.

Обычно, на основании литературных данных при составлении схемы пренебрегают некоторыми стадиями, считая их скорость значительно меньшей по сравнению с другими, но это не гарантирует того, что оставленные для рассмотрения реакции будут независимыми. Но можно, пользуясь методами линейной алгебры, из набора химических элементов и соединений составить набор независимых реакций. Рассмотрим реакции в системе, содержащей H_2 , CO , CO_2 и H_2O . Продуктом считаем только метанол. Запишем матрицу атомных элементов и соединений:

$$\begin{array}{c}
 H \quad C \quad O \\
 \left\| \begin{array}{l} CH_3OH \\ CO \\ H_2 \\ CO_2 \\ H_2O \end{array} \right\| \begin{array}{ccc} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{array} \quad \beta \text{ - матрица}
 \end{array}$$

Ранг этой β -матрицы равен 3, т.е. все составляющие независимы. Для нахождения стехиометрических коэффициентов реакции $\alpha_1 CH_3OH + \alpha_2 CO + \alpha_3 H_2 + \alpha_4 CO_2 + \alpha_5 H_2O = 0$ решим систему

$$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5) \cdot \begin{array}{c} \left\| \begin{array}{ccc} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{array} \right\| \\ \beta \end{array} = 0$$

Перемножая по столбцам, получим систему уравнений и их решения:

$$\begin{array}{l}
 4\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_5 = 0 \quad \alpha_2 = -\alpha_1 + \alpha_5 \\
 \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_4 = 0 \quad -\alpha_5 = 2\alpha_1 + \alpha_3 \\
 \alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_4 + \alpha_5 = 0 \quad \alpha_4 = -\alpha_5
 \end{array}$$

Независимыми (свободными) будут α_1 и α_5 . Положим их равными 1 и 0 или 0 и 1. Любой другой набор даст линейно зависимую от выбранной комбинацию. Получим две независимые реакции: $CH_3OH - CO - 2H_2 = 0$ и $CO - H_2 - CO_2 + H_2O = 0$, т.е. наряду с получением метанола происходит окисление CO до CO_2 . По правилу Гиббса $Q \leq M - m$. Здесь M , число реагирующих веществ = 5, m , число независимых соединений = 3. Получаем $Q \leq 2$, т.е.

максимальное число независимых реакций равно 2.

Рассмотрим способ определения независимых маршрутов в системе, в которой исходное вещество C в присутствии катализатора X дает продукты B и P . Предположим на основании опытов образование соединений CX , BX и PX и четыре возможных маршрута:

- I. 1) $C + X \rightarrow CX$, 2) $CX + X \rightarrow PX + BX$, 3) $PX \rightarrow P + X$, 4) $BX \rightarrow B + X$,
 II. 1) $C + X \rightarrow CX$, 2) $CX \rightarrow PX + B$, 3) $PX \rightarrow P + X$,
 III. 1) $C + X \rightarrow PX + B$, 2) $PX \rightarrow P + X$,
 IV. 1) $C + X \rightarrow CX$, 2) $CX + X \rightarrow PX + BX$, 3) $PX + B \rightarrow CX$, 4) $PX \rightarrow P + X$,
 5) $BX \rightarrow B + X$.

Анализом матрицы стехиометрических коэффициентов веществ для набора реакций в маршруте не трудно убедиться, что для сокращения промежуточных веществ в суммарном уравнении $C \rightarrow P + B$ реакции 2 и 5 в маршруте IV надо умножить на 2 каждую. Как определить, какие из маршрутов независимы? Напишем матрицу стехиометрических чисел приведенных реакций по предположенным маршрутам. Причем при составлении матрицы, поскольку 3-я реакция IV-го маршрута записана в обратном порядке, ее стехиометрический коэффициент берем со знаком минус.

Вещество X в суммарной реакции не участвует (катализатор). 5-я строка матрицы коэффициентов равна сумме 1 и 2, а 6-я равна 3-й. Ранг матрицы стехиометрических чисел равен 3, т.е. один из маршрутов линейно зависим. Видно, что IV маршрут равен разности удвоенного I-го и II-го маршрутов.

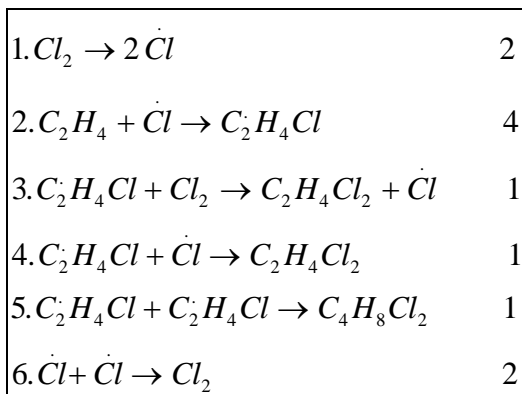
	Реакции	I	II	III	IV
1.	$C + X \rightarrow CX$	1	1	0	1
2.	$C + X \rightarrow PX + B$	0	0	1	0
3.	$CX + X \rightarrow PX + BX$	1	0	0	2
4.	$CX \rightarrow PX + B$	0	1	0	-1
5.	$PX \rightarrow P + X$	1	1	1	1
6.	$BX \rightarrow B + X$	1	0	0	2

Отметим, что стехиометрическое число 4-й реакции в IV маршруте является отрицательным, т.к. в нем реакция 4 записана в обратном направлении. Применение правила Гиббса для данной системы показывает, что максимальное число независимых маршрутов равно 3, не определяя, какие из предполагаемых зависимы. Т.е. использование двух способов анализа дополняет друг друга.

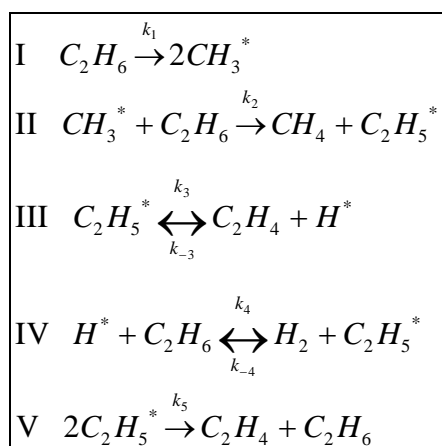
В разобранный выше случае участвовало стабильное промежуточное соединение. Здесь мы имеем дело с некоторыми суммарными реакциями, не отражающими реальный процесс, поскольку почти все реакции протекают в несколько стадий с образованием промежуточных частиц. Если же в записываемых нами реакциях продуктами будут промежуточные частицы, то мы должны ввести стехиометрические числа реакций так, чтобы в общую

реакцию (стабильные исходные вещества - стабильные продукты) промежуточные частицы не входили.

Рассмотрим для примера хлорирование этилена. Для сокращения промежуточных частиц стехиометрические числа реакций должны быть соответственно равными 2, 4, 1, 1, 1, 2. Получаем суммарное уравнение: $3Cl_2 + 4C_2H_4 = 2C_2H_4Cl_2 = C_4H_8Cl_2$, два маршрута: $2Cl_2 + 2C_2H_4 = 2C_2H_4Cl_2$ и $Cl_2 + 2C_2H_4 = C_4H_8Cl_2$.



Другой пример - анализ сложной схемы пиролиза этана:



Определяемыми веществами будут водород, этан, этилен, а радикалы водорода, метила и этила - промежуточные частицы. Стехиометрическая матрица соединений в реакциях:

	C_2H_6	CH_4	C_2H_4	H_2	CH_3^*	H^*	$C_2H_5^*$
r_1	-1	0	0	0	2	0	0
r_2	-1	1	0	0	-1	0	1
r_3	0	0	1	0	0	1	-1
r_4	-1	0	0	1	0	-1	1
r_5	1	0	1	0	0	0	-2

α_1 α_2

Ранг матрицы α_2 стехиометрических чисел промежуточных частиц равен 3, т.е. число независимых промежуточных соединений, I , в данном случае равно их общему числу. Далее используем метод Хориути - Темкина. Рассматриваются только линейные комбинации K стадий схемы, в которых стехиометрические числа (α_{lk}) промежуточных соединений I обращаются в нуль. Из K стадий составляется L комбинаций (маршрутов). Это требует подбора стехиометрических чисел реакций α_{lk} . Должно выполняться равенство: $\alpha_{li} = \sum_{k=1}^K \gamma_{lk} \alpha_{ki}$, где

γ_{lk} – стехиометрическое число реакции в маршруте, l - индекс маршрута, k - количество стадий, i - число веществ. По правилу Хориути при стационарности выполняется равенство

$$\sum_{k=1}^K \gamma_{lk} a_{ik} = 0. \text{ Число независимых маршрутов } L = K - I. \text{ В рассмотренном случае протекает 5}$$

реакций. По правилу Хориути будет 2 независимых маршрута: $L = K - I = 2$. ($K = 5, I = 3$). Из анализа матрицы стехиометрических чисел: $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ и $2C_2H_6 \rightarrow 2CH_4 + C_2H_4$.

Рассмотрим способ получения уравнения скорости многомаршрутной реакции при стационарном протекании процесса на примере пиролиза этана. Пусть r_i - скорость превращения вещества i . R_{ik} - скорость превращения вещества i в стадии k , R_{il} - скорость превращения вещества i по маршруту l . Очевидно, что

$$r_i = \sum_{k=1}^K \alpha_{ik} R_{ik} \text{ и } r_i = \sum_{l=1}^L \alpha_{il} R_{il}, i = 1, \dots, M, \sum_{k=1}^K \alpha_{ik} R_{ik} = \sum_{l=1}^L \alpha_{il} R_{il}. \text{ Также понятны равенства}$$

$$\alpha_{il} = \sum_{k=1}^K \alpha_{ik} \gamma_{lk} \text{ из условия } R_{ik} = \sum_{l=1}^L \gamma_{lk} R_{il}. \text{ Таким образом, получена связь скорости по ста-}$$

дии и по маршруту и соотношение стехиометрических чисел. Условие стационарности по

Хориути требует выполнения равенства $\sum_{k=1}^K \alpha_{ik} \gamma_{lk} = 0$. Индексы промежуточных соединений

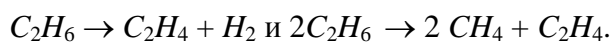
$l = 1, 2, i = 5, 6, 7$ и $k = 1, 2, 3, 4, 5$. Можем написать систему уравнений:

$$(+2) \gamma_{1l} + (-1) \gamma_{2l} + (0) \gamma_{3l} + (0) \gamma_{4l} + (0) \gamma_{5l} = 0 \text{ для } CH_3$$

$$(0) \gamma_{1l} + (0) \gamma_{2l} + (+1) \gamma_{3l} + (-1) \gamma_{4l} + (0) \gamma_{5l} = 0 \text{ для } H$$

$$(0) \gamma_{1l} + (+1) \gamma_{2l} + (-1) \gamma_{3l} + (+1) \gamma_{4l} + (-2) \gamma_{5l} = 0 \text{ для } C_2H_5.$$

Сведем уравнения к виду $2 \gamma_{1l} - 1 \gamma_{2l} = 0, \gamma_{3l} - \gamma_{4l} = 0, \gamma_{2l} - \gamma_{3l} + \gamma_{4l} - 2 \gamma_{5l} = 0$. γ_{4l} и γ_{5l} положим равными 1 и 0 или 0 и 1. Тогда стехиометрические числа по маршрутам будут соответственно 0, 0, 1, 1, 0 по 1-му и 1, 2, 0, 0, 1 по 2-му. Получаются реакции



Уравнения скоростей реакций по маршрутам очевидным образом можно записать в виде:

$$R_1 = 0R_I + 1R_{II} = k_1[C_2H_6]$$

$$R_2 = 0R_I + 2R_{II} = k_2[C_2H_6][CH_3]$$

$$R_3 = 1R_I + 0R_{II} = k_3[C_2H_5] - k_{-3}[C_2H_4][H]$$

$$R_4 = 1R_I + 0R_{II} = k_4[C_2H_6][H] - k_{-4}[C_2H_5][H_2]$$

$$R_5 = 0R_I + 1R_{II} = k_5[C_2H_5]^2$$

Неизвестными будут $R_I, R_{II}, [CH_3], [H], [C_2H_5]$. Для расходования этана, например,

$$r_1 = R_1 + R_2 + R_4 - R_5 = R_I + 2 R_{II}.$$

Из уравнений 1 и 2-го получим концентрацию CH_3 : $(2k_1/k_2)$, из 1 и 5 C_2H_5 : $\{(k_1/k_5)$

$$[C_2H_6]^{1/2}, \text{ а из 3-го и 4-го концентрацию } H: [H] = \frac{\left(\frac{k_1}{k_5}[C_2H_6]\right)^{1/2} (k_3 + k_{-4}[H_2])}{k_{-3}[C_2H_4] + k_4[C_2H_6]}.$$

Теперь выразим скорости по маршрутам:

$$R_I = \left(\frac{k_1}{k_5}[C_2H_6]\right)^{1/2} \frac{k_3k_4[C_2H_6] - k_{-3}k_{-4}[C_2H_4][H_2]}{k_{-3}[C_2H_4] + k_4[C_2H_6]} \text{ и } R_{II} = k_1[C_2H_6]$$

После проведенных операций легко определить скорости расходования начальных веществ и образования продуктов. Процедура упрощается, если использовать правило Темкина: если в одно-маршрутной реакции устанавливается стационарность, то разность скоростей простых реакций по стадиям постоянна и равна скорости стадии: $r_1 - r_{-1} = \gamma_1 R_I$ и $r_k - r_{-k} = \gamma_k R_I$.

Если записать такие уравнения для всех стадий и последовательно перемножить, то получим выражение для скорости по маршруту: $R = \frac{(r_1 r_2 \dots r_s) - (r_{-1} r_{-2} \dots r_{-s})}{\gamma_1 r_2 \dots r_s + r_{-1} \gamma_2 r_3 \dots r_s + \dots + r_{-1} \dots r_{-(s-1)} \gamma_s}$.

При условии необратимости хотя бы в одной из стадий, 2-е слагаемое в числителе равно нулю, и может превратиться в ноль часть слагаемых в знаменателе.

Для многомаршрутной реакции получаем равенство

$$\sum_N r^N \left(\frac{\gamma_1^N}{r_1} + \frac{r_{-1} \gamma_2^N}{r_1 r_2} + \dots + \frac{r_{-1} r_{-2} \dots r_{-(m-1)} \gamma_m^N}{r_1 r_2 \dots r_m} \right) = 1 - \frac{r_{-1} r_{-2} \dots r_{-(m-1)}}{r_1 r_2 \dots r_m}.$$

Параграф 4. Использование теории графов.

Зарождение теории графов относится к середине XVIII века. Ниже приведены два типа графов, отображающие типичные задачи теории.

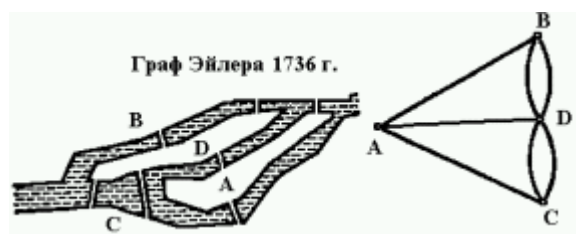


рис. 51

Граф Эйлера: задача - отыскать путь любой точки суши (вершины A, B, C, D) через все семь мостов, проходя их по одному разу, в исходную точку (рис. 51). Слева схема задачи (два острова на реке), справа – граф.

Граф Гамильтона: задача – пройти через все вершины по одному разу (номера вершин указывают последовательность шагов). Здесь не обязательно прохождение каждого ребра (рис. 52).

В химической кинетике одними из первых теорию графов использовали Кинг и Альтман при выводе кинетических уравнений ферментативных реакций, а также Темкин.

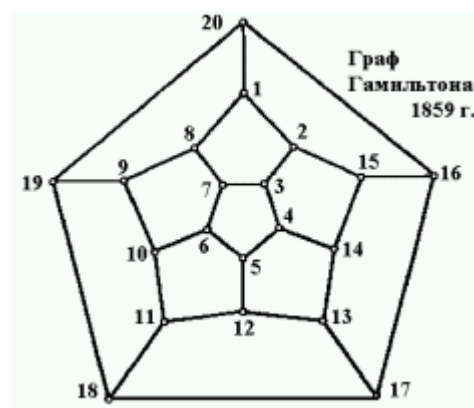


рис. 52

Определения

Граф – это схематическое изображение некоторого множества элементов и взаимосвязей. Графы характеризуют какое-то определенное состояние системы (карту местности, схему электрических цепей, административное деление, схемы химических производств и установок), взаимосвязи атомов в химических соединениях (структурные формулы, кристаллические структуры), схему мероприятий (расписание игр, план путешествия, последовательность операций). Граф в общем случае состоит из вершин (узлов) - условных изображений составляющих его элементов и ребер - линий, соединяющих все или некоторые эти вершины. Вершины, соединенные ребром, называют смежными (инцидентными). Вершина и ребро инцидентны, если ребро, исходящее из вершины, соединяет ее с другой. Ребра, имеющие определенное направление, указывающие на порядок взаимодействия вершин, называются ориентированными ребрами, они изображаются стрелками. Граф, содержащий ориентированные ребра, - ориентированный (орграф).

Изображение атома или нескольких не связанных вершин - нуль граф, поскольку нет связей. Полный граф – совокупность связанных через ребра вершин (молекула). Если пара вершин соединяется более чем одним ребром, то такие ребра называют кратными (изображения молекул водорода, азота, диоксида углерода). Граф, в состав которого входят кратные ребра именуют мультиграфом. Ориентированный граф, не содержащий кратных ребер (т. е. не являющийся мультиграфом), называют направленным графом.

Число ребер в ориентированном графе, входящих в данную вершину и выходящих из нее характеризует степень вершины. Число ребер графа равно $\frac{1}{2}$ суммы степеней его вершин. Так, у графа CO_2 число ребер равно $(1 \times 4 + 2 \times 2) / 2 = 4$. Граф однороден (регулярен), если степени всех его вершин одинаковы, степень их выражает и степень графа. Молекулу H_2 изображает граф 1-й степени, молекулу O_2 - граф 2-й степени, N_2 — граф 3-й степени, граф,

изображающий молекулу CO_2 , неоднороден, поскольку степени вершин C и O различны.

Линию, проходящую через вершины графа, не обязательно через все вершины, но не более одного раза через каждую, называют дугой (или ориентированным ребром). В отличие от ребра дуга может соединять более чем две вершины. Маршрут графа - чередующаяся последовательность вершин и ребер, соединяющая начальную и конечную вершины. Цепь - путь по графу через ряд вершин с возможным повторным прохождением через некоторые из них, но не более одного раза по каждому из ребер, т. е. цепь — это маршрут без повторения ребер. Цепь элементарна, если она проходит через каждую из вершин не более одного раза, т. е. дуга является элементарной цепью или путем графа (маршрут без повторения вершин и ребер). Граф, в котором каждую вершину можно соединить с другой некоторой цепью, называется связным графом. Связный граф является полным графом, в нем нет изолированных вершин (рис. 53). Такой граф имеет одну компоненту, p .

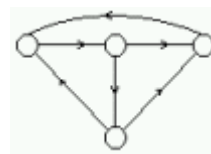
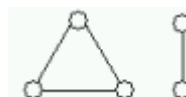


рис. 53

Несвязный граф - граф, в котором не все из его вершин можно соединить некоторой цепью (рис. 54).



- два компонента

Связанные компоненты - части графа, представляющие собой вершины, которые можно соединить некоторой цепью (подграфы).

рис. 54

Ребро, при удалении которого из связного графа возникают два отдельных связных компонента, называют перешейком. Замкнутая цепь называется циклом, т.е. это цепь, заканчивающаяся в той же вершине, что и начинается. Вершина 1-й степени, связанная с циклом, называется висячей. Так граф циклопропана имеет 1 цикл и 6 висячих вершин. Цикл, образованный одной вершиной, с выходящим и входящим в нее одним ребром, называется петлей. Связный граф, не содержащий циклов, именуют деревом: структурные формулы парафинов. Совокупность деревьев образует лес, т.е. несвязный граф, не содержащий циклов. Граф реакции гидрокрекинга пропана это лес из двух деревьев (пропан и водород), превращающийся в лес двух других деревьев (метан и этан). Так как кратные ребра образуют цикл, деревья не могут иметь кратных ребер.

Цепь, проходящая через все ребра графа (по определению - только по одному разу через каждое) называется эйлеровой цепью. Замкнутая эйлерова цепь образует эйлеров цикл, а содержащий его граф называют эйлеровым графом. Граф может быть эйлеровым, если все его вершины имеют четные степени. Графы, изображающие циклопарафины, являются эйлеровыми. Если граф содержит две вершины нечетной степени, а остальные - четные, то может возникнуть эйлерова цепь (т. е. цепь, проходящая по всем ребрам, но заканчивающаяся не в исходной вершине). Элементарный цикл, которым охвачены все вершины графа (по опреде-

лению элементарного цикла - по одному разу) называется гамильтоновым (образован гамильтоновой линией) и такой граф также называется гамильтоновым. Как и в эйлеровом графе, в нем ребра проходятся не более одного раза, но в отличие от него, не требуется прохождения через все ребра. Цикломатическое число графа, $\Delta = l_R - l_S + p$, где l_R – число ребер, l_S – число вершин, p – число компонент графа, показывает наименьшее число ребер, которые должны быть удалены от связного графа, чтобы он превратился в дерево (т. е. не осталось ни одного цикла). Для сильно связанного графа $p = 1$. Цикломатическое число указывает на число независимых циклов в графе. Независимыми являются циклы, которые на данной графе не могут быть образованы линейной комбинацией других циклов. Определение цикломатического числа позволяет найти число независимых маршрутов в схеме сложной реакции.

Над графами могут быть произведены операции расширения в надграф - внедрение некоторых новых вершин в соответствующие ребра, так чтобы эти ребра превратились в цепь, а также сжатия - удаление некоторых вершин и ребер, переводящее граф в другой граф (подграф), содержащий меньшее их количество (исключение стабильных веществ в химической кинетике).

Величине каждого ребра ориентированного графа может быть дана количественная характеристика, ярлык ребра. Произведение всех ярлыков есть величина графа, а величин ярлыков в цикле - величина цикла. Так как здесь все ребра ориентированы, величина графа зависит от направлений ребер.

Любая из вершин графа может быть условно принята начальной, и ее называют базой, или корнем, дерева графа. Базовым (корневым) деревом является цепь, проходящая через вершины дерева к базе и в ней заканчивающаяся. Таким образом, ориентированный граф может быть охарактеризован определенной системой уравнений. При этом величина маршрута графа выражается произведением величин ярлыков, причем величины кратных ребер (в данном направлении) складываются. Аналогичным образом, величиной дерева является произведение величин всех составляющих его ребер.

Дерево обладает рядом очень интересных свойств, например: например, любые две вершины соединены единственной простой цепью. Очевидно, что удаление из цикла одного ребра не нарушит связности графа. Результатом удаления одного ребра будет дерево, связывающее все вершины графа. Это дерево носит название каркаса (или остова). Если у нас есть произвольный граф, состоящий из одного цикла и имеющий n ребер и n вершин то

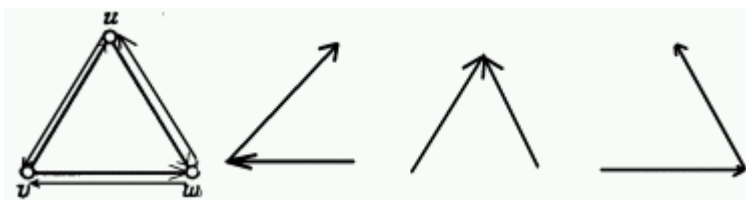


рис. 55

количество - каркасов входящих в одну вершину равно n , а всего их n^2 , например, на рис. 55

приведены каркасы для вершины u . Назовем k - каркасом графа несвязный частичный граф, содержащий все вершины и представляющий собой корневой лес.

Базовый определитель графа (с базой в данной вершине) - совокупность всех возможных деревьев (путей), направленных к базе так, чтобы каждое, по возможности, проходило через все вершины. Следовательно, базовый определитель данной вершины представляет собой совокупность всех возможных деревьев, направленных к этой вершине от других вершин графа, т. е. совокупности всех имеющихся ребер, направленных к базе, соединяющих все возможные вершины без образования циклов. При этом все направленные к базе параллельные кратные ребра суммируются, а последовательные - перемножаются.

Использование теории графов в химии.

Для отображения молекул или реакций используют плоские (планарные) графы – без пересечения ребер. Такой граф можно изобразить на плоскости, причем разными способами (рис. 56).

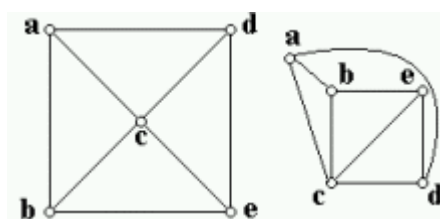


рис. 56

Укладка графа.

Дерево (рис. 57):

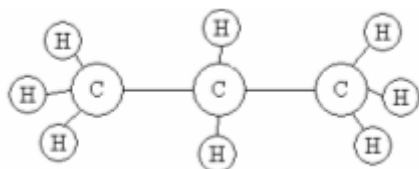


рис. 57

Лес (рис. 58): два дерева, пропан и водород дают два других: метан и этан.

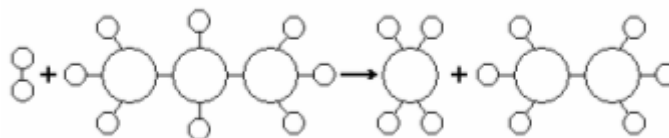


рис. 58

Графы реакций Стабильные соединения на графе реакции обычно не обозначаются (сжатие графа). Ярлыками ребер будут удельные (на единицу промежуточного соединения или поверхностного центра, w_i) скорости реакции. Рассмотрим гипотетическую реакцию, где 1 - 3 – промежуточные соединения (рис. 59). Число ребер $l_R = 6$, число вершин $l_S = 3$.

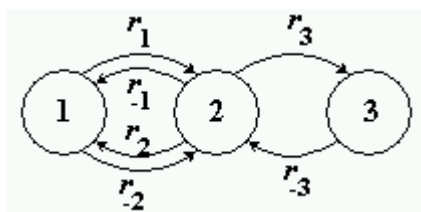


рис. 59

Цикломатическое число графа $\Delta = l_R - l_S + 1 = 4$, т.е. имеем четыре независимых цикла. Можем записать выражения для базовых определителей, причем ярлыки стадий, ведущих в вершину, для параллельных реакций складываются, а последовательных – перемножаются:

$$D_1 = w_{-3}(w_2 + w_{-1}), D_2 = w_{-3}(w_1 + w_{-2}), D_3 = w_3(w_1 + w_{-2}).$$

Несколько иной способ изображения используют для описания реакций с нелинейными стадиями.

Нелинейный граф: синтез аммиака (рис. 60). Схема процесса:

	Реакции	Стехиометрическое число
1	$N_2 + Z \rightarrow ZN_2$	1
2	$ZN_2 + H_2 \rightarrow ZN_2H_2$	1
3	$ZN_2H_2 + Z \rightarrow 2 ZNH$	1
4	$ZNH + H_2 \rightarrow NH_3 + Z$	2

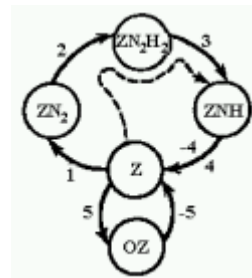


рис. 60

Третья стадия не линейна – участвует два промежуточных соединения. Это отображено на графе пунктиром (образование второй частицы ZNH). Вторичное прохождение по ребру 4 задает стехиометрическое число 2. В присутствии воды или кислорода может образоваться промежуточное соединение OZ , не участвующее в цикле получения аммиака, т.е. эта петля учитывает возможное отравление катализатора.

Реакция $A + B \leftrightarrow C$ по двух маршрутной схеме, где Z – поверхностный центр (рис. 61).

	Реакции	I	II
1	$A + Z \leftrightarrow AZ$	1	1
2	$AZ + B \rightarrow CZ$	1	0
3	$CZ \rightarrow C + Z$	1	0
4	$AZ + B \rightarrow C + Z$	0	1

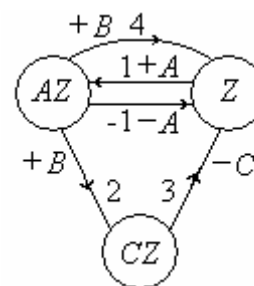


рис. 61

Обратима только первая стадия. Цикломатическое число $\Delta = l_R - l_S + 1 = 3$, т.е. имеем три независимых цикла. Базовые определители: $D_1 = w_{-3}(w_{-1} + w_2) = k_3(k_2 + k_4)P_B + k_{-1}k_3$, $D_2 = w_{-3}(w_1 + w_{-2}) = k_1k_3P_A$, $D_3 = w_3(w_1 + w_{-2}) = k_1k_2P_AP_B$.

Для определения концентраций промежуточных веществ в линейном маршруте используют формулу Мэзона: $\frac{[Z_i]}{[Z_j]} = \frac{D_i}{D_j}$: отношение концентраций промежуточных соединений равно отношению базовых определителей соответствующих вершин. Для реакции, протекающей на поверхности, сумма нормированных концентраций поверхностных соединений и свободных центров равна 1. Тогда $\frac{[Z_1]}{[Z_j]} + \frac{[Z_2]}{[Z_j]} + \dots = \frac{\sum [Z_i]}{[Z_j]} = \frac{\sum D_i}{D_j}$ и поскольку $\sum [Z_i] = 1$, то

$\frac{[Z_1]}{[Z_j]} + \frac{[Z_2]}{[Z_j]} + \dots = \frac{\sum [Z_i]}{[Z_j]} = \frac{\sum D_i}{D_j}$ и поскольку $\sum [Z_i] = 1$, то

$$[Z_j] = \frac{D_j}{\sum D_i}. \text{ Скорость стадии } r_s - r_{-s} = w_s[Z_s] - w_{-s}[Z_{-s}] = w_s \frac{D_s}{\sum D_i} - w_{-s} \frac{D_{-s}}{\sum D_i}.$$

Уравнение скорости.

Рассмотрим, как получают уравнение скорости реакции на самом простом примере: $A_1 + Z \rightarrow A_1' + Z_1$ и $A_2 + Z_1 \rightarrow A_2' + Z$.

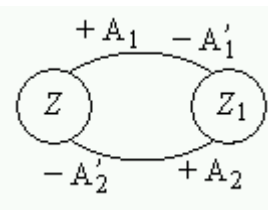


рис. 62

Граф реакции представлен на рис. 62. Базовые определители вершин: $D_Z = w_2 + w_{-1}$, $D_{Z_1} = w_1 + w_{-2}$. Сумма определителей:

$$\sum D_i = w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-2}. \text{ Ярлык ребра 1 равен: } w_1 = k_1 P_{A_1}.$$

Записав выражения для всех ярлыков и подставив полученные значения в стационарное

значение скорости $r_s - r_{-s} = w_s \frac{D_s}{\sum D_i} - w_{-s} \frac{D_{-s}}{\sum D_i}$, получаем итоговое выражение

$$r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} = \frac{w_1 w_2 - w_{-1} w_{-2}}{w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-2}} = \frac{k_1 k_2 P_{A_1} P_{A_2} - k_{-1} k_{-2} P_{A_1}' P_{A_2}'}{k_1 P_{A_1} + k_{-1} P_{A_1}' + k_2 P_{A_2} + k_{-2} P_{A_2}'}. \text{ Очевидна большая}$$

простота получения решения с использованием метода графов.

Рассмотрим в качестве другого примера модельную каталитическую реакцию (рис. 63):

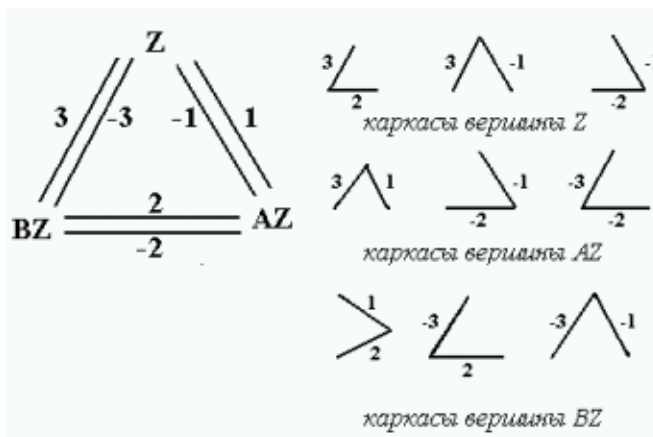
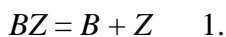
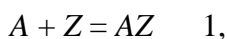


рис. 63

Суммарная реакция: $A = B$. Здесь Z , AZ , BZ – промежуточные соединения, Z – активный каталитический центр. Промежуточные вещества связаны между собой

уравнением материального баланса: $[Z] + [AZ] + [BZ] = 1$, так как количество катализатора в

системе постоянно. В соответствии с определениями, изложенными выше, выражения для весов дуг получаются, если скорости реакций (прямой и обратной) разделить на концентрации участвующих в реакции промежуточных веществ: $b_+ = r_+/[x_{+i}]$ и $b_- = r_-/[x_{-i}]$. Здесь b_+ и b_- –

веса дуг прямой и обратной реакции соответственно; $[x_{+i}]$, $[x_{-i}]$ – концентрации промежуточных веществ, участвующих в прямой и обратной реакции. Запишем скорости прямой и обратной реакции для нашего механизма в соответствии с законом действующих масс.

$r_1 = k_1[A][Z]$, $r_{-1} = k_{-1}[AZ]$, $r_2 = k_2[AZ]$, $r_{-2} = k_{-2}[BZ]$, $r_3 = k_3[BZ]$, $r_{-3} = k_{-3}[B][Z]$. Веса реакций схемы: $b_1 = k_1[A]$, $b_{-1} = k_{-1}$, $b_2 = k_2$, $b_{-2} = k_{-2}$, $b_3 = k_3$, $b_{-3} = k_{-3}[B]$. Вычислим веса каркасов. Для вершины Z веса каркасов: $B_{Z1} = b_2 b_3$, $B_{Z2} = b_1 b_{-2}$, $B_{Z3} = b_{-1} b_{-2}$. Для AZ : $B_{AZ1} = b_1 b_3$, $B_{AZ2} = b_1 b_{-2}$, $B_{AZ3} = b_{-2} b_{-3}$. Для BZ $B_{BZ1} = b_1 b_2$, $B_{BZ2} = b_2 b_{-3}$, $B_{BZ3} = b_{-1} b_{-3}$. Суммарный вес каркасов Z :

$B_Z = b_2b_3 + b_1b_{-2} + b_{-1}b_{-2}$. AZ : $B_{AZ} = b_1b_3 + b_1b_{-2} + b_{-2}b_{-3}$, BZ : $B_{BZ} = b_1b_2 + b_2b_{-3} + b_{-1}b_{-3}$. Суммарный вес графа: $B = B_Z + B_{AZ} + B_{BZ}$. Используя правило Мэсона для нахождения концентраций промежуточных веществ, мы можем получить стационарное кинетическое уравнение. Для нашей реакции с единственным циклом стационарная скорость любой стадии равна скорости расходования вещества A , или стационарной скорости образования вещества B . $R = k_{+2}[AZ] - k_{-2}[BZ]$. Поскольку $k_{+2} = b_{+2}$ и $k_{-2} = b_{-2}$ запишем предыдущее в виде $R = b_{+2}[AZ] - b_{-2}[BZ]$,

$$\text{или} \quad R = \frac{b_2 B_{AZ} - b_{-2} B_{BZ}}{B} =$$

$\frac{b_2(b_1b_3 + b_1b_{-2} + b_{-2}b_{-3}) - b_{-2}(b_1b_2 + b_2b_{-3} + b_{-1}b_{-3})}{b_1b_2 + b_2b_3 + b_1b_3 + b_{-1}b_{-2} + b_{-2}b_{-3} + b_1b_{-3} + b_1b_{-2} + b_2b_{-3} + b_{-1}b_3}$. В числителе этого выражения большинство слагаемых сократится, и мы имеем выражение.

$$R = \frac{b_1b_2b_3 - b_{-1}b_{-2}b_{-3}}{b_1b_2 + b_2b_3 + b_1b_3 + b_{-1}b_{-2} + b_{-2}b_{-3} + b_1b_{-3} + b_1b_{-2} + b_2b_{-3} + b_{-1}b_3}.$$

Подставив в это выражение величины весов, получим:

$$R = \frac{k_1k_2k_3[A] - k_{-1}k_{-2}k_{-3}[B]}{k_1[A](k_2 + k_3 + k_{-2}) + k_{-3}[B](k_{-1} + k_{-2} + k_2) + k_2k_3 + k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_{-3}}.$$

Если все стадии необратимы, то уравнение значительно упрощается:

$$R = \frac{k_1k_2k_3[A]}{k_1[A](k_2 + k_3) + k_2k_3}. \text{ И так мы видим, как эффективно теория графов может быть при-}$$

менена для вывода стационарного кинетического уравнения.

Приложение

Операторный метод решения систем дифференциальных уравнений.

Рассмотрим уравнение типа $\frac{dx}{dt} + ax = 1$, где a - постоянный коэффициент, x и t - переменные. Введем оператор $\frac{d}{dx} \equiv P$ и уравнение приобретает вид: $Px + ax = 1$. Считая P постоянной величиной, получим решение $x = \frac{1}{P+a}$. Выражение $\frac{1}{P+a}$ называют изображением функции x , оригинала. Переход от изображения к оригиналу основан на преобразованиях Лапласа. Преобразованная функция определяется интегралом: $F(P) = \int_0^{\infty} e^{-Pt} f(t) dt$, где $F(P)$ - изображение, $f(t)$ - оригинал. Решение справедливо при условии функция $x = f(t)$ и ее производные по t при $t = 0$ также равны нулю. При начальном значении $x \neq 0$ используют преобразование Лапласа - Карсона: $F(P) = P \int_0^{\infty} e^{-Pt} f(t) dt$. В этом случае изображение постоянной величины также будет постоянной. Для многих функций интегралы решены и составлены таблицы, используя которые находим оригинал рассматриваемого примера: $x = \frac{1}{a} (1 - e^{-at})$.

Аналогично для уравнения $\frac{d^2x}{dt^2} + (a+b) \frac{dx}{dt} + abx = 1$, используя оператор P , получим

$P^2x + (a+b)Px + abx = 1$, т.к. $\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left[\frac{d}{dt} (x) \right] = \frac{d}{dt} Px = P^2x$, поскольку P не зависит от x .

Решением будет: $x = \frac{1}{P^2 + (a+b)P + ab}$. Для использования таблиц связи оригиналов с изображениями преобразуем последние к виду $x = \frac{1}{(P+a)(P+b)}$. Окончательно находим оригинал $x = \frac{1}{ab} - \frac{1}{a(b-a)} e^{-at} - \frac{1}{b(a-b)} e^{-bt}$. Если при $t = 0$ начальная концентрация x не равна нулю, используем подстановку $\frac{dx}{dt} = Px - Px_0$, где x_0 - начальная концентрация. Аналогично

и для уравнения $\frac{d^2x}{dt^2} = P^2x - (P^2x_0 - Px_1)$, где $x_1 = \frac{dx}{dt}$ при $t = 0$. Для функции, являющейся суммой функций от t , используют доказанное правило: изображение суммы функций равно сумме изображений слагаемых. Таким образом, решение дифференциальных уравнений сво-

дится к алгебраическим операциям и использованию таблиц изображений и оригиналов.

Таблица изображений и их оригиналов

ИЗОБРАЖЕНИЕ	ОРИГИНАЛ
$1/P$	t
$1/P^n$	$t^n/n!$
$1/(P+a)$	$1/a - e^{-at}/a$
$P/(P+a)$	e^{-at}
$\frac{P+b}{P+a}$	$\frac{b}{a} - \frac{b-a}{a} e^{-at}$
$\frac{1}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{1}{a_1 a_2} - \frac{1}{a_1(a_2-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{1}{a_2(a_2-a_1)} e^{-a_2 t}$
$\frac{P}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{1}{a_2-a_1} e^{-a_1 t} - \frac{1}{a_2-a_1} e^{-a_2 t}$
$\frac{P+b}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{b}{a_1 a_2} - \frac{b-a_1}{a_1(a_2-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{b-a_2}{a_2(a_2-a_1)} e^{-a_2 t}$
$\frac{P^2}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$-\frac{a_1}{a_2-a_1} e^{-a_1 t} + \frac{a_2}{a_2-a_1} e^{-a_2 t}$
$\frac{P(P+b)}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{b-a_1}{a_2-a_1} e^{-a_1 t} - \frac{b-a_2}{a_2-a_1} e^{-a_2 t}$
$\frac{P^2+b_1 P+b_2}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{b_2}{a_1 a_2} - \frac{a_1^2 - a_1 b_1 + b_2}{a_1(a_2-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{a_2^2 - a_2 b_1 + b_2}{a_2(a_2-a_1)} e^{-a_2 t}$
$\frac{(P+b_1)(P+b_2)}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{b_1 b_2}{a_1 a_2} - \frac{a_1^2 - a_1(b_1+b_2) + b_1 b_2}{a_1(a_2-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{a_2^2 - a_2(b_1+b_2) + b_1 b_2}{a_2(a_2-a_1)} e^{-a_2 t}$
$\frac{1}{(P+a)^2}$	$\frac{1}{a^2} - \frac{1+at}{a^2} e^{-at}$
$\frac{P}{(P+a)^2}$	te^{-at}
$\frac{P+b}{(P+a)^2}$	$\frac{b}{a^2} - \frac{b}{a^2} e^{-at} - \frac{b-a}{a} te^{-at}$
$\frac{P^2}{(P+a)^2}$	$e^{-at} - ate^{-at}$
$\frac{P(P+b)}{(P+a)^2}$	$\frac{b}{a^2} - \frac{b}{a^2} e^{-at} - \frac{b-a}{a} te^{-at}$
$\frac{P^2+b_1 P+b_2}{(P+a)^2}$	$\frac{b_2}{a^2} - \frac{a^2 - ab_1 + b_2}{a} te^{-at} - \frac{b_2 - a^2}{a^2} e^{-at}$

$\frac{1}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{1}{a_1a_2a_3} - \frac{1}{a_1(a_2-a_1)(a_3-a_1)}e^{-a_1t} + \frac{1}{a_2(a_2-a_1)(a_3-a_2)}e^{-a_2t} + \frac{1}{a_3(a_3-a_1)(a_2-a_3)}e^{-a_3t}$
$\frac{P}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{1}{(a_2-a_1)(a_3-a_1)}e^{-a_1t} + \frac{1}{(a_2-a_1)(a_3-a_2)}e^{-a_2t} + \frac{1}{(a_3-a_1)(a_2-a_3)}e^{-a_3t}$
$\frac{P+b}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{b}{a_1a_2a_3} - \frac{b-a_1}{a_1(a_2-a_1)(a_3-a_1)}e^{-a_1t} + \frac{b-a_2}{a_2(a_2-a_1)(a_3-a_2)}e^{-a_2t} + \frac{b-a_3}{a_3(a_3-a_1)(a_2-a_3)}e^{-a_3t}$
$\frac{P^2}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{a_1}{(a_1-a_2)(a_3-a_1)}e^{-a_1t} + \frac{a_2}{(a_2-a_1)(a_3-a_2)}e^{-a_2t} + \frac{a_3}{(a_3-a_1)(a_2-a_3)}e^{-a_3t}$
$\frac{P(P+b)}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{b-a_1}{(a_2-a_1)(a_3-a_1)}e^{-a_1t} - \frac{b-a_2}{(a_2-a_1)(a_3-a_2)}e^{-a_2t} - \frac{b-a_3}{(a_3-a_1)(a_2-a_3)}e^{-a_3t}$
$\frac{P(P^2+b_1P+b_2)}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{a_1^2-a_1b_1+b_2}{(a_2-a_1)(a_3-a_1)}e^{-a_1t} - \frac{a_2^2-a_2b_1+b_2}{(a_2-a_1)(a_3-a_2)}e^{-a_2t} - \frac{a_3^2-a_3b_1+b_2}{(a_3-a_1)(a_2-a_3)}e^{-a_3t}$
$\frac{P}{(P+a_1)^2(P+a_2)}$	$-\frac{1}{(a_2-a_1)^2}e^{-a_1t} + \frac{1}{a_2-a_1}te^{-a_1t} + \frac{1}{(a_1-a_2)^2}e^{-a_2t}$
$\frac{P+b}{(P+a_1)^2(P+a_2)}$	$\frac{b}{a_1^2a_2} + \frac{b-a_1}{a_1(a_1-a_2)}te^{-a_1t} - \frac{a_1^2-2a_1b+a_2b}{a_1^2(a_2-a_1^2)}e^{-a_1t} + \frac{b-a_2}{(a_1-a_2)^2}te^{-a_2t}$
$\frac{P(P+b)}{(P+a_1)^2(P+a_2)}$	$\frac{a_2-b}{(a_2-a_1)^2}e^{-a_1t} + \frac{b-a_1}{a_2-a_1}te^{-a_1t} + \frac{b-a_2}{(a_1-a_2)^2}e^{-a_2t}$
$\frac{P^2+b_1P+b_2}{(P+a_1)^2(P+a_2)}$	$\frac{b_2}{a_1^2a_2} - \frac{(b-a_2)a_1^2+(a_2-2a_1)b_2}{a_1^2(a_2-a_1)^2}e^{-a_1t} - \frac{a_1^2-a_1b_1+b_2}{a_1(a_2-a_1)}te^{-a_1t} - \frac{a_2^2-a_2b_1+b_2}{a_1^2(a_1-a_2)^2}e^{-a_2t}$

Литература.

Основные учебники.

1. И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов, Кинетика гомогенных химических реакций, М., Изд-во Моск. ун-та, 1995.
2. Г.М. Панченков, В.П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1985.

Дополнительная литература

3. С. Бенсон, Основы химической кинетики, М., Мир, 1964.
4. Е.Н. Еремин, Основы химической кинетики, М., Высшая школа, 1976.
5. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., Высшая школа, 1984.
6. Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн Химическая кинетика, М. Химия, 2000
7. Физическая химия, под.ред. К.С. Краснова, М., Высшая школа, т.2, 2002.
8. В.М. Байрамов Основы химической кинетики и катализа, М. Academia, 2003.

Литература по математическому аппарату сложных реакций.

1. Н.М. Родигин, Э.Н. Родигина, Последовательные химические реакции (математический анализ), М., Изд-во АН СССР, 1960 – операторный метод
2. И.И. Кудрявцев, Химические неустойчивости, М., Изд-во Моск. ун-та, 1987 – колебательные процессы.
3. Г. Николис, И.П. Пригожин, Самоорганизация в неравновесных системах, М. Мир, 1979 – колебательные процессы.
4. Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов, Методы линейной алгебры в физической химии, М., Изд-во Моск. ун-та, 1976 – линейная алгебра.
5. С.Л. Киперман, Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, М., Химия, 1979 – линейная алгебра и теория графов.
6. Г.С. Яблонский Ю В.И. Быков, А.Н. Горбань, Кинетические модели каталитических реакций, Новосибирск, СО Наука, 1983 – линейная алгебра и теория графов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	1
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ.....	3
Предмет химической кинетики.....	3
ЧАСТЬ I. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....	9
Глава 1. Основные определения и постулаты.....	9
Скорость химической реакции.....	9
Основной постулат химической кинетики.....	12
Глава 2. Кинетика простых необратимых реакций в реакторе периодического действия.....	15
Параграф 1. Реакции первого порядка.....	15
Параграф 2. Реакции второго порядка.....	19
Параграф 3. Реакции других порядков.....	21
Параграф 4. Определение порядков реакций.....	22
Параграф 5. Энергия активации.....	26
Глава 3. Кинетика сложных реакций в реакторе периодического действия.....	29
Параграф 1. Общие положения.....	29
Параграф 2. Обратимые реакции.....	32
Параграф 3. Параллельные реакции.....	37
Параграф 4. Последовательные реакции.....	42
Параграф 5. Приближение квазистационарности.....	46
Параграф 6. Сложные реакции смешанного типа.....	48
Глава 4. Кинетика реакций в потоке.....	54
Параграф 1. Общие положения.....	54
Параграф 2. Режим идеального вытеснения.....	55
Параграф 3. Режим идеального смешения.....	57
Параграф 4. Кинетика сложных реакций в потоке.....	61
Глава 5. Нетрадиционные методы изучения кинетики.....	66
Параграф 1. Неизотермическая кинетика.....	66
Параграф 2. Струевые методики.....	69
Параграф 2. Релаксационные методы.....	69
Глава 6. Сопряженные реакции.....	74
Глава 7. Автокаталитические реакции.....	77
Глава 8. Кинетика колебательных химических реакций.....	80
Параграф 1. Общие положения.....	80
Параграф 2. Некоторые модели колебательных реакций.....	82
Глава 9. Цепные реакции.....	95
Параграф 1. Общие положения.....	95
Параграф 2. Основные определения.....	97
Параграф 3. Неразветвленные цепные реакции.....	101
Параграф 4. Разветвленные цепные реакции.....	105
Параграф 5. Энергетические цепи.....	119
Глава 10. Методы анализа сложных реакций.....	120
Параграф 1. Общие положения.....	120
Параграф 2. Маршруты реакций.....	123
Параграф 3. Методы линейной алгебры.....	125
Параграф 4. Использование теории графов.....	132
Приложение.....	140
Л и т е р а т у р а.....	143