

В Ы С Ш Е Е О Б Р А З О В А Н И Е

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

РЕШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ

Н. Н. Батыршин, Х. Э. Харлампиди, Н. М. Нуруллина



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ®**

Н. Н. БАТЫРШИН,
Х. Э. ХАРЛАМПИДИ,
Н. М. НУРУЛЛИНА

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА РЕШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ

Издание второе,
исправленное и дополненное

ДОПУЩЕНО

*Федеральным учебно-методическим объединением
в сфере высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки
«Химические технологии» в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлениям «Химическая технология»,
«Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
уровня бакалавриата; «Химическая технология»,
«Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии» уровня магистратуры*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА · КРАСНОДАР
2020

УДК 544.4(075.8)

ББК 24.54я73

Б 28 **Батыршин Н. Н.** Химическая кинетика. Решение обратных задач : учебное пособие / Н. Н. Батыршин, Х. Э. Харлампиди, Н. М. Нуруллина. — 2-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 176 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4432-8

Изложены графические методы обработки экспериментальных данных, полученных в кинетическом эксперименте. На конкретных примерах, в том числе из собственного опыта авторов, приведены методики постановки эксперимента и способы вычисления важнейших кинетических параметров: порядков, энергий активации, скоростей и т. д. Подробно изложены теория и практика решения прямой и обратной задач химической кинетики в простых и сложных реакциях.

Во втором издании по возможности устранены обнаруженные опечатки и ошибки, существенно переработаны некоторые и введены новые разделы, учтены замечания коллег и читателей.

Подготовлено на кафедре общей химической технологии Казанского национального технологического исследовательского университета.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям в составе УГСН «Химия», «Химические технологии», а также аспирантов, специализирующихся по физической химии, кинетике и катализу.

УДК 544.4(075.8)

ББК 24.54я73

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020

© Коллектив авторов, 2020

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. О ГРАФИКАХ (крупницы опыта)	8
ГЛАВА 2. КИНЕТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ	21
2.1. Типы кинетических кривых	21
2.2. Постановка эксперимента и построение кривых	25
ГЛАВА 3. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	29
ГЛАВА 4. ПОРЯДОК РЕАКЦИИ	35
4.1. Определение порядка по начальным скоростям	36
4.1.1. Реакции с одним реагентом	36
4.1.2. Реакции с несколькими реагентами	39
4.2. Временной порядок	41
4.3. Определение порядка по периоду полураспада	43
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И ПОЛОЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ	48
5.1. Температурная зависимость константы скорости	51
5.2. Температурная зависимость начальной скорости	52
5.3. Определение энергии активации по кинетическим кривым	54
5.4. Активационные параметры реакции	57
5.5. Уравнение Вант-Гоффа	58
ГЛАВА 6. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ	60
6.1. Реакция первого порядка	60
6.1.1. Обратная задача	63
6.2. Реакции второго порядка	64
6.3. Реакции третьего порядка	71
6.4. Обратимые реакции первого порядка	74
6.4.1. Обратная задача	76
6.5. Обратимые реакции второго порядка	79
6.5.1. Обратная задача	80
ГЛАВА 7. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ	84
7.1. Последовательные реакции	85
7.1.1. Обратная задача	88
7.2. Параллельные реакции	96
7.2.1. Превращение одного реагента в двух направлениях	97
7.2.2. Обратная задача	99
7.2.3. Две независимые реакции с общим реагентом	105
7.2.4. Обратная задача	108
7.2.5. Конкурирующие параллельные реакции	110
7.2.6. Обратная задача	111

7.3. Последовательно-параллельные реакции	120
7.4. Последовательно-параллельные реакции с обратимыми стадиями	127
7.5. Методы кинетического исследования сложных реакций	129
ГЛАВА 8. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	135
8.1. Формально-кинетическая схема	135
8.1.1. Обратная задача	138
8.1.2. Ингибирование каталитических реакций	147
8.1.3. Автокаталитические реакции	151
ГЛАВА 9. ОФОРМЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ	159
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	165
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	172

ВВЕДЕНИЕ

В современных пособиях и учебниках по химической кинетике авторы основное внимание (и основной объем) уделяют переднему краю кинетики – теории абсолютных скоростей, нестационарным процессам в сложных системах, реакциям в электроразряде и т. д. При этом неизбежно приходится сокращать разделы, посвященные «обычным» реакциям, особенно методам решения обратной задачи химической кинетики.

Химики же, в том числе технологи, в своей работе намного чаще встречаются как раз с решением обратной задачи – поиском констант скоростей по экспериментальным кинетическим кривым. Эти знания и навыки студент должен получить в первую очередь.

Возникает необходимость в пособии, целиком посвященном именно обратной задаче химической кинетики.

Наиболее сбалансированным с точки зрения подачи теоретического и практического материала является «Курс химической кинетики» Н. М. Эмануэля и Д. Г. Кнорре [1], примеры решения обратной задачи из которого, наряду с собственными результатами, приведены в данном пособии.

Обратная задача химической кинетики практически всегда решается графически. Всё начинается с кинетической кривой, более или менее сложное аналитическое выражение которой стараются привести к линейному виду и построить прямую в соответствующих координатах. Из тангенса угла наклона и отсекаемого на оси ординат отрезка находят искомые кинетические параметры: скорости, порядки по реагентам, константы скоростей и константы равновесия.

Долгое время графические построения делались исключительно вручную. Со времён Вант-Гоффа и Аррениуса (да и по сию пору) химики-кинетики строят кинетические кривые накоп-

ления и расходования компонентов реакционной смеси, проводят их графическое дифференцирование и т. д.

Ручная работа требует предельного внимания при нанесении на координатную сетку экспериментальных точек, особенно чутья при визуальном аппроксимировании с помощью линейки, особо чувствительна к небрежностям – вплоть до плохо заточенного карандаша. Тем не менее при определённом навыке графическим методом можно получать кинетические параметры с относительной ошибкой в 1–2% (ошибка на толщину карандашной линии).

В последнее время в связи с повсеместным распространением персональных ЭВМ и относительной доступностью разнообразных математических и графопостроительных программных продуктов может создаться впечатление, что трудоёмкий, медленный, «ручной» графический метод отжил своё и неминуемо уступит место современным методам математической обработки результатов эксперимента.

Действительно, компьютер позволяет быстро построить и надёжно продифференцировать кинетическую кривую и избавляет от необходимости проведения «на глаз» касательной, позволяет точно определить координаты точек перегиба и экстремумов функции.

Некоторые программы предлагают сразу обработать массив экспериментальных данных на ЭВМ и получить одновременно несколько констант сложного процесса, однако авторы данного пособия неоднократно убеждались, что так можно получить совершенно ошибочные результаты.

В арсенале химика-кинетики всегда будет графический метод, потому что только график, независимо от того, каким методом он получен, даёт наглядную информацию о свойствах и характере поведения какой-либо функции и всегда будет использоваться в научной и учебной литературе.

Даже в том случае, когда вы бесповоротно решили работать только на компьютере, это пособие поможет вам уяснить, какие данные вы должны ввести и что увидеть на дисплее, познакомиться с алгоритмами расчета кинетических параметров.

И наконец, нельзя же себя полностью отдать во власть компьютеров и попасть в полную зависимость от их наличия и исправности, нужно что-то уметь делать и самому! Поэтому в первой главе подробно рассказано о методах построения, оформления и свойствах графиков.

В последующих главах особое внимание уделено методам определения основных кинетических параметров: порядков по реагентам, энергий активации и т. д. Основной раздел посвящен методам решения обратной задачи химической кинетики для самых разнообразных по механизму реакций – простых, сложных, обратимых и каталитических.

В пособии затронуты и вопросы представления графической информации в научной литературе, методики постановки кинетического эксперимента.

ГЛАВА 1. О ГРАФИКАХ (крупницы опыта)

График функции – это линия, дающая цельное представление о характере изменения функции по мере изменения её аргумента. График функции $Y = f(X)$ – это множество (чаще – некоторое количество) точек (X, Y) на координатной плоскости, где координате X соответствует одно, и только одно, значение Y .

Прежде чем перейти к графикам, с которыми работают кинетики, уместно будет напомнить об их общих свойствах и некоторых особенностях. А также о разнице между графиками, из которых извлекают кинетическую информацию (рабочие графики), и теми, что представляются в научных статьях и учебниках. Некоторые вещи из нижеописанного покажутся вам известными, некоторые – само собой разумеющимися, однако авторы до сих пор не встречали в литературе подробной и полной методики построения графиков и надеются, что данное пособие станет полезным как для начинающих, так и для опытных кинетиков.

Начнём с самого главного – из графика должно быть понятно всё! Четко должны быть обозначены оси координат и их масштаб. Нельзя загромождать график большим числом кривых – их должно быть не более 4–5 на одном чертеже. Но и «пустой» график с единственной линией желательно не представлять, а постараться коротко описать её словами (уравнением) в тексте статьи (особенно если это прямая). Так делают в научных статьях, а для работы график, безусловно, должен быть построен.

Экспериментальные точки для каждой кривой должны быть проставлены особыми значками, например ▲, ○, □, ● и т. д., чтобы легко было проследить ход неоднократно пересекающихся или близко лежащих линий. Величина (размер) точек должна отражать ошибку измерения.

В некоторых случаях необходимо нанести на чертёж координатную сетку (например, логарифмическую), а уж цифро-

вые засечки на осях нужно сделать обязательно. Иногда в целях экономии места или для особой наглядности желательно совместить на одном чертеже две совершенно разные функции одного (или нескольких) аргументов. Тогда чертёж выполняют не в виде угла, как обычно, а в виде квадрата (рис. 1).

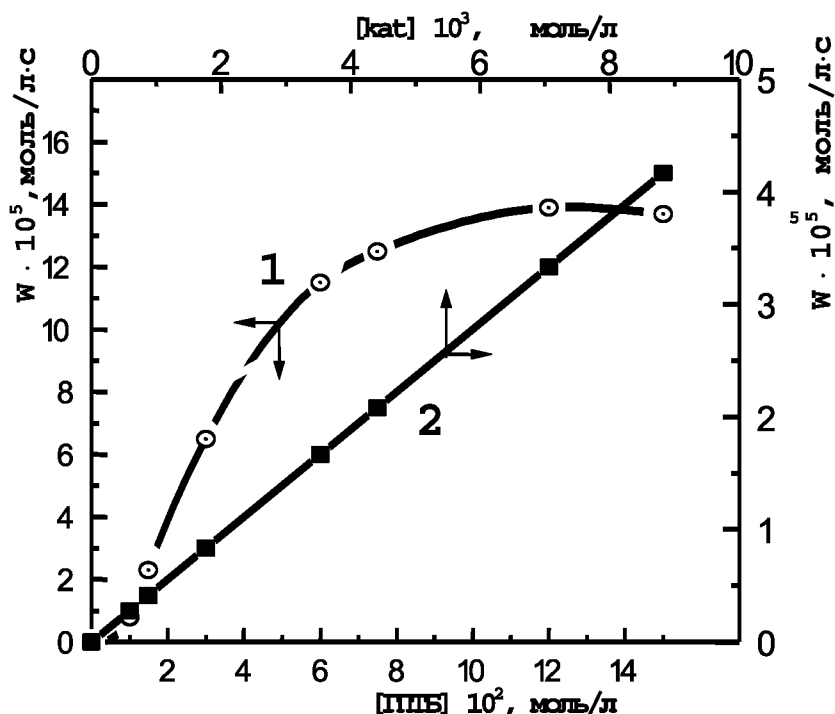


Рис. 1. Зависимость скорости каталитического распада ГПТБ от концентрации реагентов: 1 – $[kat]_0 = 0,03$ моль/л; 2 – $[ГПТБ]_0 = 0,02$ моль/л (температура 50 °С; растворитель – хлорбензол).

Получим две оси ординат и две абсциссы, которые нужно соответствующим образом обозначить. Чертим график одной зависимости как обычно, затем наносим вторую кривую, имея в виду, что для неё ось абсцисс лежит сверху, а ось ординат – справа. Чтобы читатели (да и вы сами впоследствии) не ошиблись, стрелками привязываем кривые к соответствующим осям.

Чтобы показать на графике несколько однотипных зависимостей, сильно отличающихся по цифровым значениям функции, ось ординат можно разорвать, при этом четко обозначить

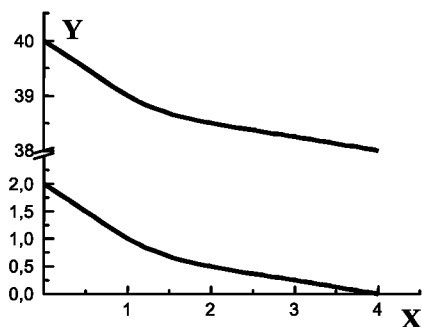


Рис. 2. Разрыв оси ординат

место разрыва, а сам разрыв поместить поближе к ближайшим цифровым засечкам оси (рис. 2). Иначе, чтобы показать обе кривые, придется построить длиннейшую ось ординат или выполнить чертёж в слишком мелком масштабе. Тогда нижняя кривая почти сольётся с осью абсцисс. Таким же обра-

зом при необходимости можно разорвать и ось абсцисс.

Кстати, о масштабах. Масштаб – это число, показывающее, во сколько раз мы уменьшаем или увеличиваем изображение предмета по сравнению с его реальными размерами. Эта формулировка справедлива в инженерной графике. В химической кинетике мы изображаем не предметы, а функции, и понятие *масштаб* имеет несколько другой смысл. Дело в том, что часто аргумент, например концентрация реагента, изменяется в пределах $0 \div 10$ моль/л, а функция – скорость реакции – в пределах $1 \cdot 10^{-6} \div 10 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с. Ось ординат удобно разделить засечками на 10 частей через 1 см, тогда в 1 см укладывается как раз $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с. Если и ось абсцисс разделить в том же масштабе, тогда, чтобы вместить весь интервал изменения концентраций, потребуется ось длиной несколько метров. Поэтому масштаб оси абсцисс уменьшают так, чтобы одному сантиметру соответствовала концентрация 1 моль/л. Получим график нормальных размеров, только при дальнейших вычислениях нужно всегда помнить о масштабах, которые следует обозначить на соответствующих осях (рис. 1). Причем если значение скорости реакции, например, $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с, то на оси ординат следует

писать – $W \cdot 10^8$ моль/л·с. Знак *минус* здесь не пропал. Эта запись означает, что если истинные величины скоростей умножить на 10^8 , то получим значения, которые обозначены на оси ординат в виде небольших целых положительных чисел.

Из *рис. 1* видно, что вовсе не обязательно делить оси через один сантиметр и не обязательно, чтобы в одном сантиметре укладывался только 1 моль/л или $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с. Можно делить ось так, как вам удобно. Но поскольку кинетики работают исключительно с миллиметровой бумагой, наш опыт подсказывает, что удобнее всего работать с масштабами 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 (сжатие оси) и 2:1, 5:1, 10:1 (растяжка оси). Наши глаза очень быстро находят нужные координаты на чертеже, если считаем через две или пять клеточек миллиметровки. Очень неудобно, когда приходится считать через три клеточки (1:3), особенно, если число дробное.

Не обязательно у каждой засечки на оси ставить соответствующую цифру, можно через одну и пропустить, а там, где идёт надпись, – не ставить вовсе. Не принято, чтобы оси оцифровывались многозначными или дробными числами. Поэтому приведите значность ваших данных к такому виду, чтобы на оси стояли по возможности цифры от единицы до 10–20. Например, 0,005 – это $5 \cdot 10^{-3}$, а 5000 – это $5 \cdot 10^3$.

Изменение масштабов осей может привести к изменению даже внешнего вида графика. Например, получены следующие экспериментальные данные (*табл. 1*).

Таблица 1 – К построению *рис. 3*

X	0	0,5	1,0	1,5
Y	1,0	0,7	0,55	0,45

На *рис. 3* представлены два графика этой зависимости в разных масштабах осей. Растяжка оси ординат даёт довольно крутое падение функции (*рис. 3б*), а сжатие ординаты и растяжка абсциссы превращает линию почти в прямую (*рис. 3а*).

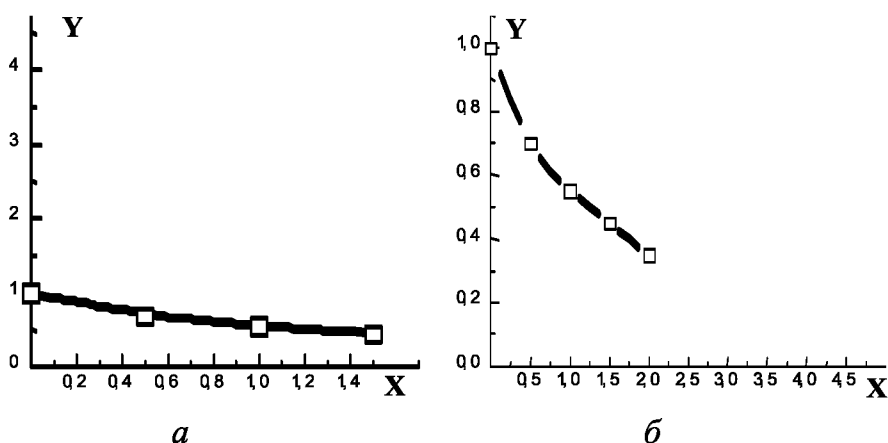


Рис. 3. Пример изменения масштабов осей координат:
 а – растяжка оси абсцисс; б – растяжка оси ординат.

Для дальнейшей обработки (построение касательных и т. д.) удобнее, конечно, рис. 3б с растянутой осью ординат.

Не всегда экспериментатор, проводя исследование, изменяет один из параметров от нуля. Часто опыты проводят в каком-то интервале, например, концентраций.

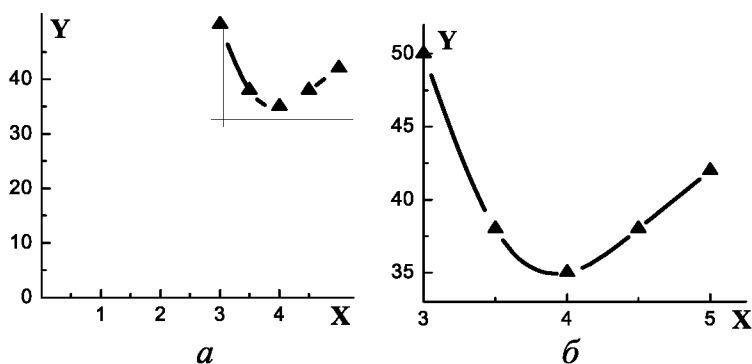


Рис. 4. Параллельный перенос осей координат:
 а – график в натуральных координатах;
 б – график с перенесенными осями.

Тогда и график строят не от нуля, иначе получится, что кривая занимает небольшую часть чертежа в правом верхнем углу (*рис. 4а*). В этом случае применяют параллельный перенос осей и получают красивый график (*рис. 4б*), оси координат которого начинаются с удобных цифровых отметок. Можно переносить обе оси одновременно, или, если надо, только одну из осей. Переноса оси, не забудьте об этом при дальнейшей работе с графиком.

Все эти манипуляции с графиками можно производить и компьютерным способом в среде Excel, Mathcad, Origin и т. д.

Важными характеристиками прямой линии являются тангенс угла её наклона и отрезок, отсекаемый на оси ординат. При переносе осей вычисление тангенса не вызывает затруднений, а вот с отсекаемым отрезком могут возникнуть проблемы. В самом деле, точку пересечения прямой с перенесённой осью мы видим на графике, а где она пересечется с истинной осью — нужно вычислять. Из *рис. 5* видно, что вычисления основаны на принципе подобия треугольников. Отрезки *a* и *b* используются при вычислении тангенса, *c* — начало перенесённой оси абсцисс, *f* — начало перенесённой оси ординат. Прописными литерами *X* и *Y* обозначены истинные оси координат, буквами *x* и *y* — перенесённые. В первом издании данного пособия показано 20 вариантов в зависимости от квадранта, в котором расположена прямая и от её наклона. Во всех случаях требуется вычислить отрезок *r*.

Как видим, расчет предельно прост, и, если не запутаться со знаками, можно получить точное значение координаты точки пересечения. Однако опыт показывает, что этим методом практически никогда не пользуются, поскольку имеются обходные пути вычисления нужных величин, которые опишем ниже, а при компьютерном расчете таких проблем не возникает вовсе.

Несколько слов о размерах графика. В учебниках и научных журналах публикуют рисунки небольших размеров — с целью

экономии места. Работать с ними и точно определить координаты точек затруднительно. Да и не предназначены они для этого.

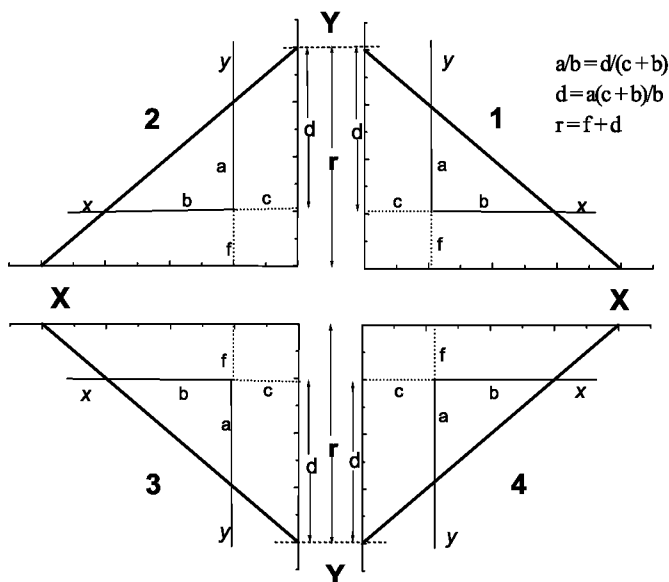


Рис. 5. К вычислению отрезка, отсекаемого на оси ординат

Чтобы обработать кинетическую кривую (построить касательную и т. д.), необходимо иметь график размером 120×120 или 150×150 мм. При графическом определении порядков по реагентам, энергий активации требуется чертёж побольше — 200×200 или 250×250 мм.

Крупноформатный чертёж позволяет работать с растянутыми по масштабу осями, а значит, точнее определять координаты экспериментальных точек, точек пересечения линий с осями и т. д.

На рис. 6 показана точка пересечения одной и той же прямой с осью абсцисс в случае мелкого масштаба ($x \approx 1,4$) и в случае растянутой оси ($x \approx 1,37$). Очевидно, что растянутая ось позволяет более точно определить координаты пересечения.

Часто графики, расположенные в нижних квадрантах декартовых координат (отрицательные значения аргумента и/или функции), для удобства переводят в привычное положение – в правый верхний квадрант.

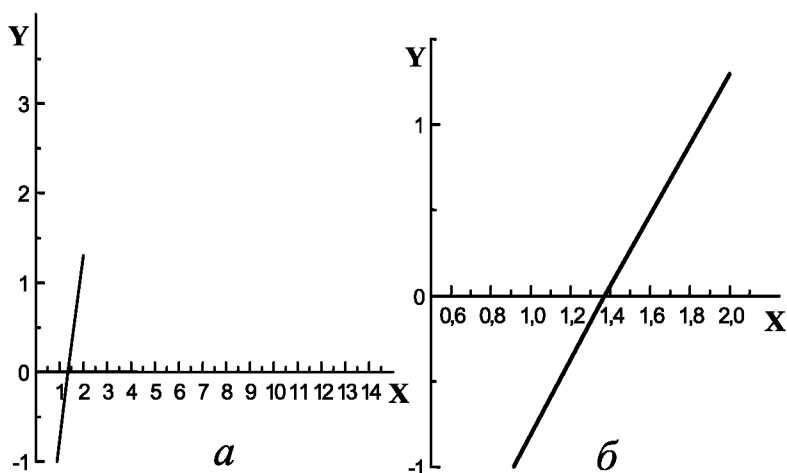


Рис. 6. Влияние масштаба на точность определения координат:
а – сжатая ось; б – растянутая ось.

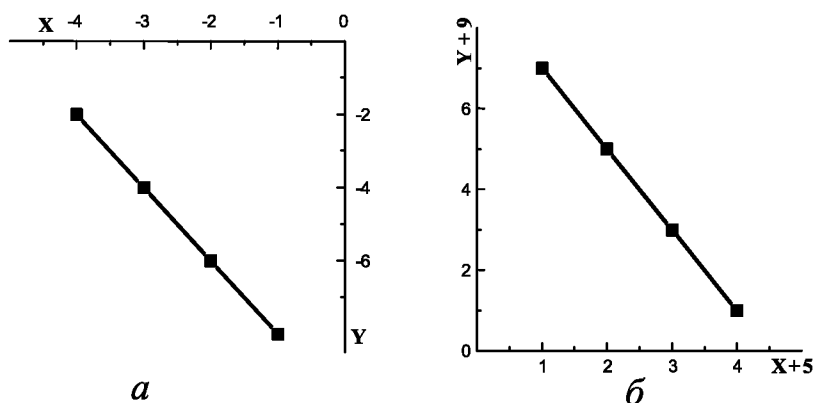
Для этого к значениям X или Y прибавляют такое число, чтобы сумма стала положительной во всём интервале изменений. Например, прибавляя к аргументу 5, а к функции 9, переводим все значения в положительные (табл. 2).

Таблица 2 – Пересчет данных к положительным значениям

Экспериментальные значения					Положительные значения				
X	-1	-2	-3	-4	$X + 5$	4	3	2	1
Y	-8	-6	-4	-2	$Y + 9$	1	3	5	7

Построив график (рис. 7), нужно обязательно на осях указать все наши манипуляции с исходными данными.

Прибавленные нами цифры никак не влияют на угол наклона прямой, а вот точки пересечения с осями следует находить из рис. 7а.



*Рис. 7. Перевод графика в другой квадрант:
а – экспериментальная зависимость (третий квадрант);
б – та же зависимость, переведённая в первый квадрант.*

Химический, особенно кинетический эксперимент – это сложная последовательность операций, при выполнении которых требуется точно поддерживать на постоянном уровне массу параметров: температуру, концентрацию, время и многое другое. Из-за несовершенства приборов, погрешностей анализа, да и просто по небрежности (не дотитровал, уронил каплю пробы) результат неизбежно искажается ошибкой опыта. Эта ошибка, в отличие от табличной формы представления результатов, хорошо заметна на графике. Допустим, мы точно знаем, что зависимость в координатах Аррениуса должна быть прямолинейной, а на графике получается «скачущая» линия (рис. 8а). Функция и в самом деле линейная, а экспериментальные точки отклоняются от прямой из-за той самой ошибки опыта.

Часто даже на глаз видно, что одна из точек (№ 4) слишком грубо отклоняется от общей тенденции, – это и есть неудачный опыт. Его следует провести заново или просто отбросить эту точку.

Остальные точки отклоняются от прямой, как говорят, в пределах ошибки опыта. Чтобы достоверно опознать вид зави-

симости (прямая, парабола и т. д.), следует выполнить как можно большее количество опытов в возможно большем интервале изменений основного параметра (аргумента). Для прямой – не меньше четырёх.

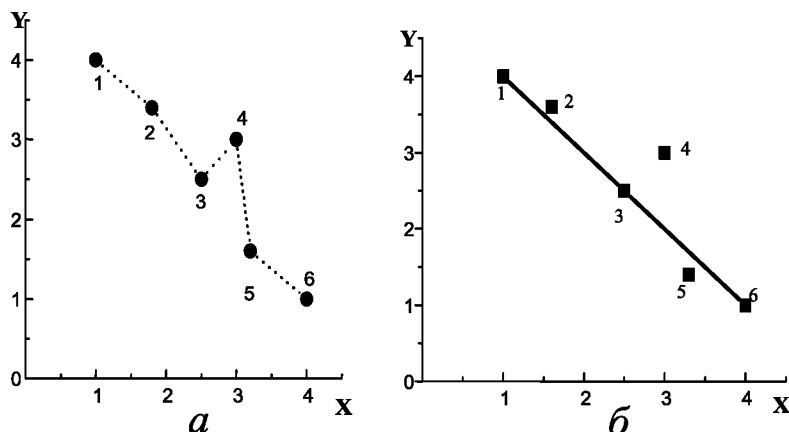


Рис. 8. Построение прямой по экспериментальным точкам:
а – несглаженная зависимость; б – линейная аппроксимация точек.

Вернёмся к рис. 8а. Чтобы правильно построить прямую, нужно на полученные из эксперимента точки (которые вы со всей тщательностью нанесли на миллиметровую бумагу) наложить тонкую прозрачную линейку и провести линию так, чтобы она прошла через большинство точек. Или так, чтобы по обе стороны от неё было примерно равное количество точек и на равном расстоянии от прямой (рис. 8б). Точнее – чтобы суммы отклонений точек от прямой в ту или иную сторону были одинаковыми. Не правда ли – что-то знакомое? Действительно, мы провели визуальную, ручную линейную аппроксимацию методом наименьших квадратов. Линейка должна быть прозрачной, чтобы не закрывать точек на графике. Точно так же – не через все точки подряд проводят и кривые. Иногда при этом используют лекало, а чаще – прямо от руки. Такие аппроксимации отлично делает компьютер, лишь бы в него не ввести «неправиль-

ные» точки, которые отбраковываются именно при ручном построении графика.

Когда вы приобретете некоторый опыт, набьёте руку, то сможете не без гордости убедиться в том, что наклон прямой, определённый вами вручную и выданный компьютером, различаются всего лишь во втором знаке после запятой.

Ещё несколько слов о необходимости возможно большего количества экспериментальных точек. Со школьной скамьи мы помним, что «через две точки можно провести прямую, причем только одну». Из этого многие заключают, что для построения прямой достаточно двух-трёх точек (экспериментов). Посмотрим, так ли это (рис. 9а).

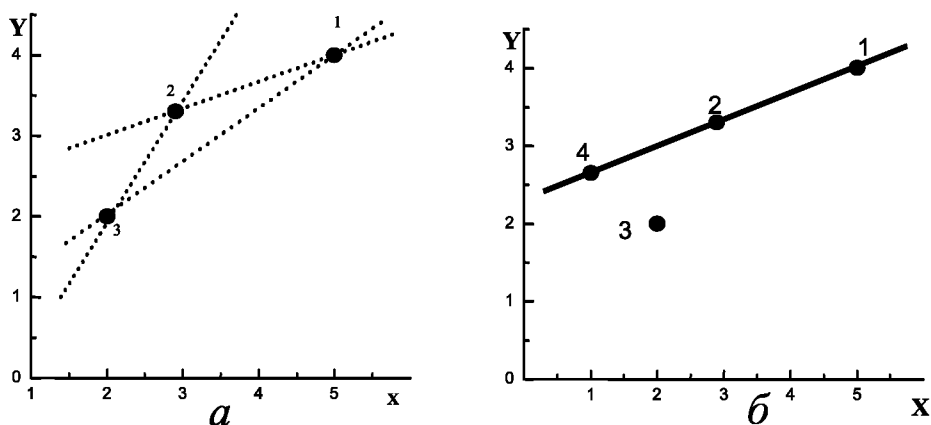


Рис. 9. Необходимость дополнительного эксперимента при построении прямой: а – первоначальная зависимость; б – та же зависимость с дополнительным опытом (1, 2, 3, 4 – номера опытов).

Как видим, одна из точек явно выпадает из линейной зависимости. Провести прямую мимо всех точек, как на рис. 8б, опасно – неизвестно, какая именно из точек выпадает. Отбросить одну из точек можно, но какую? Получается три варианта прямых с очень разными параметрами (рис. 9а).

Заставить себя повторить один из опытов довольно трудно, есть большая вероятность того, что придется один за другим повторять все три опыта.

Проще провести еще один опыт при другом значении аргумента (температуры, концентрации). На *рис. 9б* видно, наш дополнительный опыт № 4 точно ложится на прямую, а точку № 3 следует отбросить.

Однако большое число опытов ещё не гарантия успеха. Допустим, мы тщательно провели 4–5 опытов, но эта серия легла кучно, в небольшом диапазоне изменений аргумента X (*рис. 10, вар. 1*). Мы видим, что функция явно линейная. С учетом ошибки опыта, обозначенной диаметром кружочков, зависимость укладывается в некоторый коридор, и аппроксимировать её можно по-разному. Мы имеем право провести множество прямых, но не выше и не ниже диагоналей коридора. При этом точное значение отрезка, отсекаемого на оси ординат, лежит где-то между точками A и B .

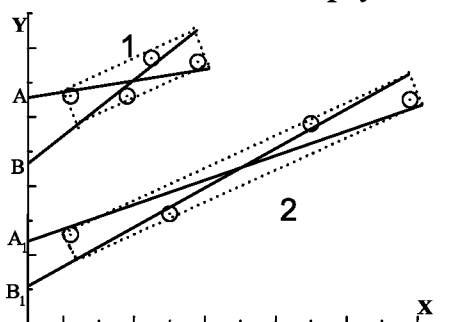


Рис. 10. Влияние интервала изменения X на точность графических измерений:

1 – узкий интервал; 2 – широкий интервал.

Теперь проведём столько же опытов с той же точностью, но в более широком интервале (*рис. 10, вар. 2*). Ширина коридора осталась прежней, однако за счет увеличения его длины сильно уменьшился отрезок, отсекаемый его диагоналями, а значит, свободный член линейной функции может быть найден с большей точностью.

Если кривых на рисунке несколько, их можно провести разными линиями – сплошными, пунктирными и т. д. (для статьи), или разными цветами (для себя). Лучше же их пронумеро-

вать и постараться сделать так, чтобы было понятно, к какой кривой относится данный номер (близко лежащие и почти совпадающие кривые). Всю информацию об этих кривых выносят в подрисуночный текст. Таким образом, подпись под рисунком – не менее важная часть графика, чем сама кривая (рис. 1). Начинается подпись с названия зависимости, например, «Кинетика распада перекиси водорода». Далее следует краткое описание условий эксперимента: температура, давление, растворитель и т. д. Под соответствующими номерами (иногда под соответствующими значками, которыми маркируются кривые) описывают, чем кривые отличаются друг от друга, – начальной концентрацией, природой растворителя и т. д.

Внятно подписываются не только рисунки в статьях, отправляемых в серьёзный научный журнал, но и свои рабочие, черновые графики. Иначе уже через пару недель придётся мучительно вспоминать, что же это такое изображено, или безуспешно рыться в ворохе чертежей в поисках нужного. Приучите себя сразу, не надеясь на память, подписывать свои графики – это сильно облегчит вам работу.

Графический материал к статье должен быть оформлен так, чтобы достаточно было просмотреть рисунки, не читая текста, составить общее впечатление о проблеме и основных результатах работы. Это, конечно, шутка, но большая доля истины в ней есть.

Таким образом, построить даже простенький график иногда не так уж и просто, если учесть все нюансы, о которых рассказано выше. Главное правило – прежде чем нанести первую точку, продумайте всё заранее, чтобы по возможности реже пользоваться ластиком и не слишком часто выносить корзину с бумагами.

Навыки, приобретённые при ручной графической обработке материала, пригодятся вам всегда, в том числе в работе с графическими компьютерными программами.

ГЛАВА 2. КИНЕТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ

2.1. Типы кинетических кривых

Кинетический эксперимент заключается в том, что через определённые промежутки времени по ходу химической реакции из реактора (колбы) отбираются пробы и в них определяется концентрация некоторых (редко – всех) компонентов реакционной смеси – реагентов, промежуточных и конечных продуктов. График зависимости концентрации вещества от времени называется кинетической кривой. Обычно она строится в координатах *концентрация – время*. Иногда кинетика реакции регистрируется по изменению какого-либо физического свойства системы, связанного с концентрацией (оптическая плотность, электропроводность и т. д.).

Зависимость концентрации от времени – это основная и единственная информация о кинетике процесса, которую можно получить экспериментальным путём. Все последующие, часто весьма сложные, расчёты кинетических параметров базируются на первичной обработке кинетических кривых.

Для расчета всего лишь одной кинетической константы иногда требуется построить и обработать десятки кинетических кривых. Поэтому ошибка или небрежность, допущенная на этом первичном этапе, может свести насмарку всю дальнейшую работу.

К настоящему времени точно установлено, что кинетические кривые бывают 20 видов (табл. 3) и их можно разделить на 4 типа (А, Б, В, Г) и 6 групп, используя 4 признака:

1. Исходная концентрация компонента ($C_0 > 0$ или $C_0 \geq 0$).
2. Конечная концентрация компонента ($C_\infty \rightarrow 0$ или $C_\infty \neq 0$).
3. Знак первой производной ($dC/d\tau < 0$; $dC/d\tau \geq 0$ или меняет знак).
4. Знак второй производной $d^2C/d\tau^2$ (помечен в поле чертежа).

Тип А. Кинетика расходования исходного вещества, когда оно расходуется (или может израсходоваться) до конца: $C_0 > 0$ и $C_\infty \approx 0$.

Тип Б. Кинетика расходования исходного вещества, когда оно до конца не расходуется (наличие обратимых стадий, образование ингибитора, отравление катализатора): $C_0 > 0$, $C_\infty \neq 0$.

Тип В. Кинетика образования (накопления) конечного продукта: $C_0 = 0$ или $C_0 \geq 0$, а $C_\infty \neq 0$, $dC/d\tau \geq 0$, но никогда не меньше нуля (на кинетической кривой нет максимума).

Тип Г. Кинетика накопления (и расходования) промежуточного продукта: $C_0 = 0$ или $C_0 \geq 0$, $C_\infty \geq 0$, $dC/d\tau$ меняет знак, т. е. на кинетической кривой всегда наблюдается максимум.

В зависимости от знака второй производной можно выделить в одних случаях 6 (А, Б), в других 4 группы.

I. Скорость реакции зависит от концентрации реагента (порядок, $n > 0$).

Исходное вещество (тип А) $dC/d\tau < 0$, а $d^2C/d\tau^2 > 0$ в ходе всего процесса.

Конечный продукт (тип Б) $dC/d\tau \geq 0$, а $d^2C/d\tau^2 < 0$.

Промежуточный продукт (тип Г) $dC/d\tau > 0$ до точки максимума, меньше нуля после этой точки, но $d^2C/d\tau^2 < 0$.

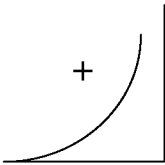
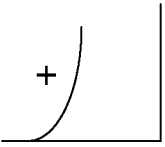
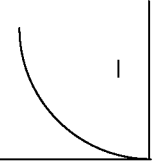
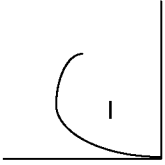
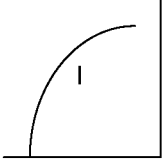
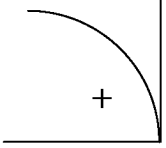
II. Скорость реакции не зависит от концентрации этого реагента ($n = 0$). $dC/d\tau = \text{const}$, а $d^2C/d\tau^2 = 0$.

III–V. Реакция протекает с ускорением. При $\tau = 0$ $dC/d\tau \approx 0$, а по мере протекания процесса $|dC/d\tau|$ растёт. В зависимости от того, каков будет знак $d^2C/d\tau^2$ на более глубоких стадиях (сохранится, станет равным 0 или изменится на противоположный), возможны три варианта.

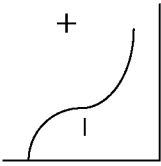
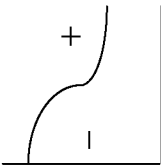
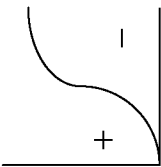
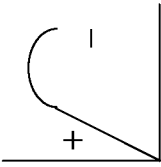

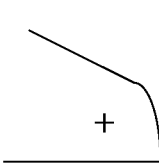
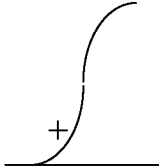
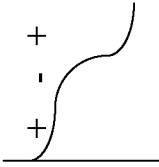
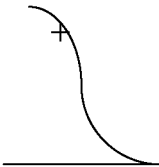
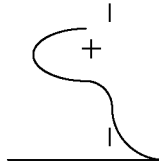
VI. Самоускорение может проявиться не в начальный период, а только в развившемся процессе. В этом случае наблюдаются кинетические кривые группы VI.

Причины ускорения: образование продукта-катализатора, катализ стенкой реактора, изменение среды вследствие образования продуктов, саморазогрев и т. д.

Таблица 3 – Типы кинетических кривых (знак $d^2C/d\tau^2$)

	Исходное вещество			
	А. Реакция идёт до конца. $C_0 > 0; C_\infty \equiv 0;$ $dC/d\tau < 0$	Б. Реакция останавливается. $C_0 > 0; C_\infty \neq 0;$ $dC/d\tau < 0$		
1	2	3	4	5
I				
				
III				

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5
IV				
V				
VI				

Обращаем ваше внимание на то, что среди этого многообразия кинетических кривых нет ни одной, проходящей через минимум!

Таким образом, по одному внешнему виду кинетической кривой можно сделать предварительные заключения о механизме реакции. Отсюда же явствует и другое: чтобы иметь право делать какие-то заключения, нужно быть абсолютно убеждённым в надёжности своих экспериментальных данных.

2.2. Постановка эксперимента и построение кривых

Кинетическую кривую строят, как уже указывалось, в координатах *концентрация – время*. В кинетике концентрация измеряется исключительно в моль/л и обозначается так: C_{RCOON} , или $[\text{RCOON}]$. Последнее (в квадратных скобках) – предпочтительнее. Время (секунды) – t , а лучше τ (чтобы не путать с температурой). На оси абсцисс можно откладывать минуты и даже часы (для медленных реакций). Однако для расчетов кинетических параметров всё надо привести к секундам.

Для того чтобы получить плавную, а главное, достоверную кинетическую кривую, пригодную для графического дифференцирования (построения касательных), нужно иметь как можно больше экспериментальных точек. Малое их количество и большой экспериментальный разброс могут привести к плачевным последствиям. Например, как правильно провести кинетическую кривую на *рис. 11*? Обе кривые, казалось бы, проведены с учетом ошибки опыта, а вот углы наклона начальных участков получились разные. А нас с вами как раз и будут чаще всего интересовать начальные участки кинетических кривых. Следовательно, в начале реакции пробы надо отбирать почаще, чтобы точнее определить начальный участок кинетической кривой. Имея слишком мало точек, мы можем вообще неправильно истолковать механизм реакции, принять промежуточный продукт за конечный и т. д. На *рис. 12a* показано, как можно про-

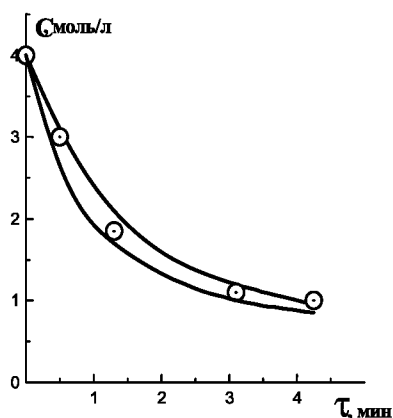


Рис. 11. Неопределённость кривой при малом числе точек

шую ошибку. Выходим из положения с помощью ЭВМ. Аппроксимируем кривую подходящей функцией, для этого используют полиномы второй-третьей степени типа $C = C_0 + a\tau + b\tau^2 + d\tau^3$, где C – концентрация, τ – время.

пустить максимум на кривой. Кстати, не заметить максимум можно, если слишком быстро закончить опыт (рис. 12б). Рис. 12в иллюстрирует пропуск торможения в начале реакции.

Если все же точек мало (трудоемкий или очень дорогой метод анализа, экономия малодоступных реагентов и пр.), графический метод обработки кинетической кривой не применяют – получим больш

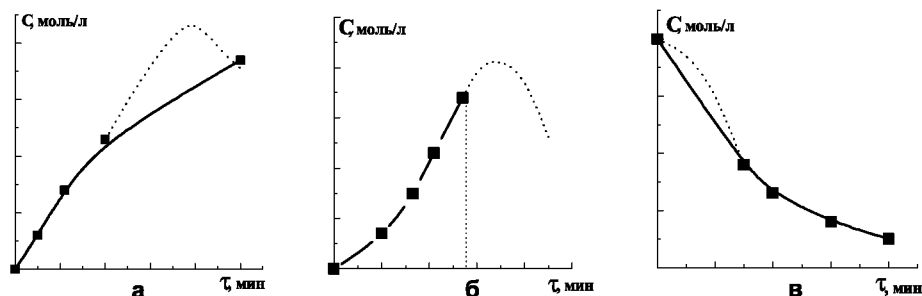


Рис. 12. Типичные ошибки при выполнении кинетического эксперимента:
а, в – мало точек; б – малое время опыта.

(..... – истинный ход кривой, ——— – кажущийся ход кривой)

Дифференцируем кривую в этом случае чисто математически (см. следующую главу).

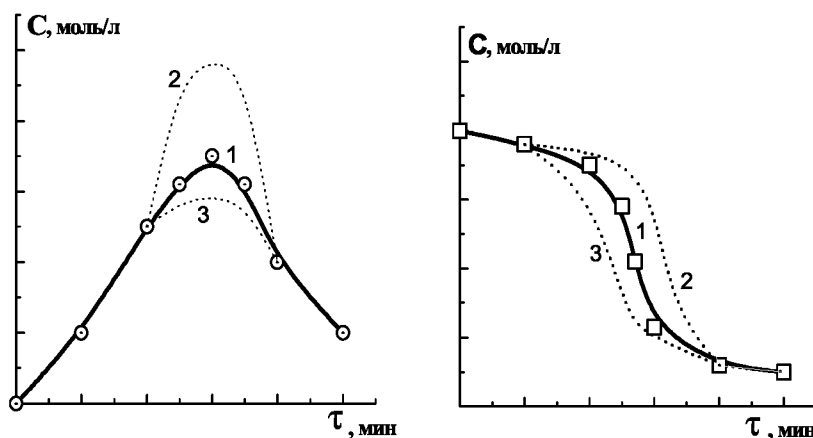


Рис. 13. Обнаружение и локализация экстремальных точек на кинетических кривых: 1 – истинный ход кривых; 2, 3 – варианты компьютерного расчета.

Таким образом, легко сформулировать несколько правил постановки кинетического эксперимента, которые облегчают дальнейшую графическую или компьютерную обработку кинетических кривых.

1. Экспериментальных точек должно быть по возможности больше. Начиная новое исследование, хотя бы первую, пристрелочную кинетическую кривую нужно постараться получить весьма подробную, в возможно большем интервале времени.

2. При обнаружении особенностей (экстремумы, точки перегиба и т. д.) эксперимент повторяют, чтобы в окрестностях предполагаемого максимума пробы отбирать через более короткие интервалы времени (рис. 13). Этим методом точно оконтуривается конфигурация экстремума. Помните, что ни один компьютер точно не укажет координаты максимума. ЭВМ может дать всего лишь несколько вариантов (рис. 13), в зависимости от вида аппроксимирующей функции. Только эксперимент может показать истинный ход кинетической кривой.

3. Наравне с точками перегиба и экстремумами особое внимание следует уделять начальным участкам кинетических кривых.

4. Нужно убедиться, что полученные вами результаты повторяются, независимо от того, кто, когда и где проводит эксперимент по описанной вами методике! И прежде всего, убедиться в этом должны вы сами. Помните, один-единственный опыт недостоверен! Следует проводить контрольные опыты на воспроизводимость результатов. Эта неприятная необходимость повторять и повторять надоевший эксперимент не есть специфика только химической кинетики. Так делается любая экспериментальная наука.

Итак, у нас есть множество экспериментальных точек, которые мы тщательно нанесли на удобно масштабированный чертёж. Теперь можно воспользоваться лекалом и одним движением обвести все точки, построив кинетическую кривую. Однако наш опыт подсказывает, что с помощью лекала можно построить любую кривую, но только не ту, которая нам нужна. Всегда или «хвосты» кривой, или её середина не совпадают с кривизной лекала, как его ни крути. Приходится строить кривую по частям, обводя последовательно по 3–4 точки за раз. К тому же лекала редко бывают прозрачными.

Попробуем вычертить кривую сразу от руки. Для этого ребро правой ладони (для правой) нужно твёрдо положить на чертёж и постараться в дальнейшем не отрывать от бумаги. При этом кисть руки с зажатым в пальцах карандашом приобретает устойчивость и даже некоторое подобие циркуля. Вот и обводите этим «циркулем» ваши точки, сначала, разумеется, тонкой бледной линией по 3–5 точек за раз. Перемещая ребро ладони по чертежу, обеспечьте плавное сопряжение разных частей кривой. Исправьте неточности и обведите заготовку жирной линией. Кстати, вовсе не обязательно намертво закреплять лист с чертежом в одном (классическом) положении: ось X – внизу, ось Y – слева. Так удобно чертить кривые, расположенные выпуклостью вверх (рука – циркуль). Если выпуклость вниз – поверните лист на 180° . И вообще, поворачивайте его, как вам удобно.

ГЛАВА 3. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость химической реакции – количество элементарных химических актов, протекающих в единице объема в единицу времени. Поскольку подсчитать количество актов, каждый из которых проходит за время порядка 10^{-13} с, пока ещё затруднительно, скорость выражают изменением количества молей вещества в единице объёма в единицу времени:

$$W = \pm \frac{1}{V} \frac{dN}{d\tau}.$$

В замкнутой гомофазной системе при постоянном объёме V можно ввести под знак дифференциала:

$$W = \pm \frac{d}{d\tau} \left(\frac{N}{V} \right) = \pm \frac{dC}{d\tau}, \text{ моль/л} \cdot \text{с},$$

т. е. скорость химической реакции равна изменению концентрации некоторого компонента во времени (первая производная функции $C = f(\tau)$).

Как определить скорость графически? Первая производная функции в геометрическом смысле – это *тангенс угла наклона касательной к кривой в данной её точке*. График изменения концентрации во времени у нас есть – это кинетическая кривая. Истинную скорость реакции можно найти, проведя касательную к кинетической кривой в нужной нам (любой) точке. *Касательной в точке М называется предельное положение секущей прямой MN, когда точка N, оставаясь на кривой, стремится совпасть с точкой М* (рис. 14). В точ-

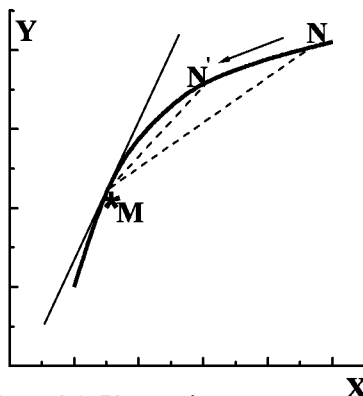


Рис. 14. К определению касательной

ном соответствии с определением, на нужную точку кинетической кривой накладываем тонкую прозрачную линейку и, постепенно поворачивая линейку относительно этой точки, находим и проводим искомую касательную. Причем прямая должна быть одна и та же, независимо от того, «справа» или «слева» от точки начинаем поиск касательной. Именно на этом этапе от вас потребуются такие качества, как глазомер, чутьё, твёрдая рука и т. д., которые приходят с опытом.

Попробуем определить скорость на простом примере. В *табл. 4* приведена кинетика расходования реагента и накопления продукта простой реакции $A \rightarrow B$.

Таблица 4 – Кинетика расходования реагента и накопления продукта

τ , мин	0	2	4	10	16	20	24	30	36	40	44
$[A] \cdot 10^3$, моль/л	4,00	3,76	3,54	2,96	2,47	2,2	1,95	1,62	1,36	1,20	1,07
$[B] \cdot 10^3$, моль/л	0	0,23	0,45	1,03	1,52	1,80	2,05	2,37	2,64	2,79	2,93

На *рис. 15* показаны соответствующие кинетические кривые и касательные к ним. Одна из них – к начальной точке кривой в нулевой момент времени.

Работая с чертежом, вы почувствуете, что к начальным участкам кривых строить касательные легче, может быть, потому, что приходится следить только за одной ветвью кривой.

Итак, необходимые построения выполнены, нужно определить численные значения скорости – тангенсы углов наклона касательных. У формулировки геометрического смысла первой производной есть продолжение: $f'(x) = \operatorname{tg} \alpha$, где α – угол между осью OX и касательной к кривой. Угол α отсчитывается от положительного направления оси OX против часовой стрелки. Из *рис. 15 (1)* видно, что придётся определять тангенсы тупых углов α и β , и рука сразу тянется к транспортиру. Однако угол будет истинным только при одинаковом масштабе

осей. С другой стороны, непосредственно измеряя угол, мы неизбежно к ошибке построения добавим ошибку измерения, т. е. потеряем угловые минуты, а то и градусы. Так что навсегда забудем транспортир, а вспомним, что $\operatorname{tg}(180 - \varphi) = -\operatorname{tg}\varphi$. А тангенс дополнительного угла φ определим из прямоугольного треугольника, как отношение противолежащего катета (а) к прилежащему (b).

На *рис. 15 (1)* касательные пересекают обе оси и можно непосредственно считывать координаты точек пересечения. Для касательной DN $\operatorname{tg}\varphi$ определяем из прямоугольного ΔPDN . Поскольку ось ординат в данном случае начинается не от нуля, величина противолежащего катета $PD = a = (4-1) \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Прилежащий катет $PN = b = 26$ мин. Тогда скорость в начальный момент (не забудем минуты перевести в секунды):

$$W_0 = (4 - 1) \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 60 = 1,92 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Для касательной TS, проведенной в точке М, отрезок $PT = a = (3,325-1) \cdot 10^{-3}$ моль/л; $b = 40,5$ мин. Скорость реакции на 24-й минуте от начала опыта

$$W_M = (3,325-1) \cdot 10^{-3} / 40,5 \cdot 60 = 0,95 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Распространённые ошибки:

1. Величину катетов берут, считая клеточки на миллиметровке или в единицах длины (12 см), забывая, что один сантиметр оси ординат соответствует $0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2. Забывают, что зачастую одна или обе оси начинаются не с нулевой отметки. В случае *рис. 15 (1)*, если принять $a = 4$ моль/л, как и показывает точка D, то ось ОХ следует опустить на своё законное место пересечения с осью ОУ, при этом точка N сместится далеко вправо. Тогда и отрезок b будет другой длины.

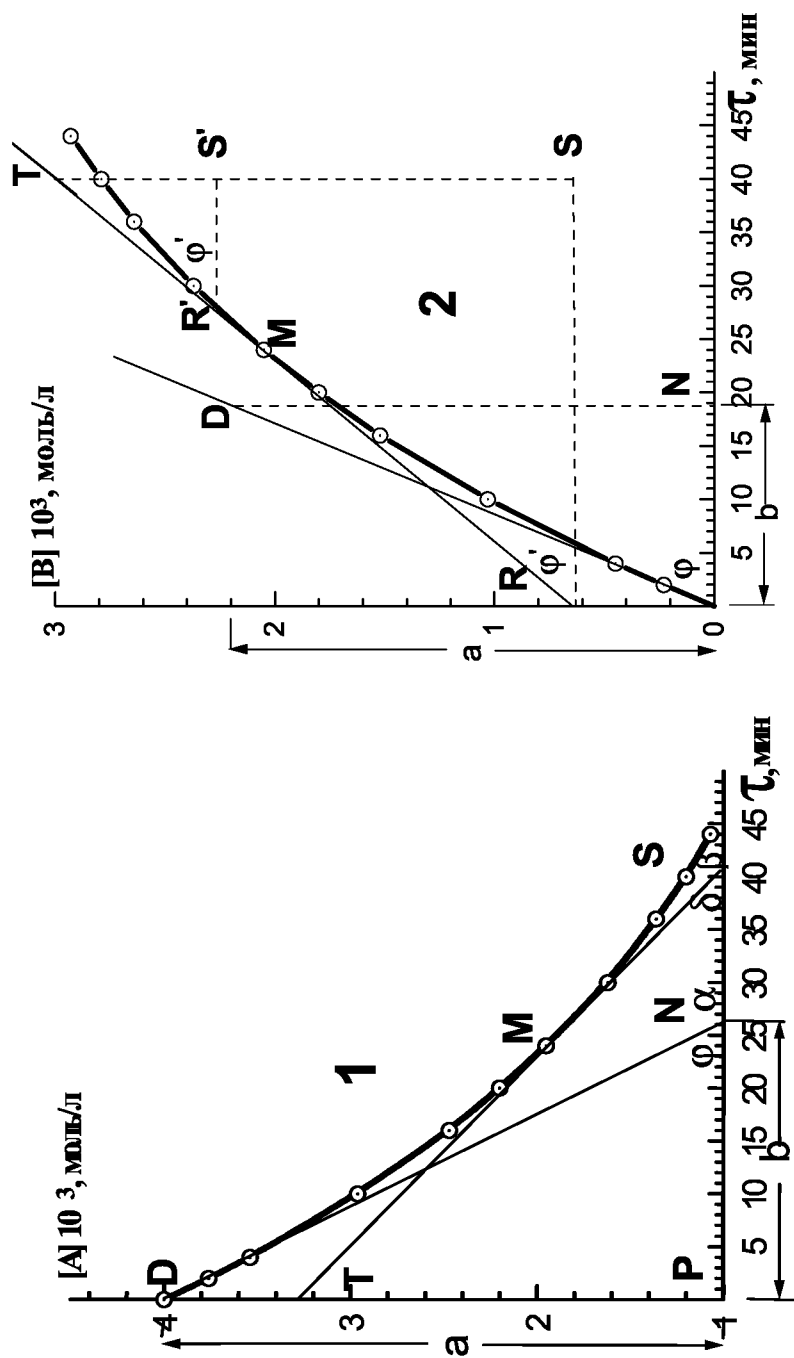


Рис. 15. Графическое дифференцирование кинетических кривых:
1 – убывание исходного реагента; 2 – накопление продукта.

По *рис. 15 (2)* находим тангенс непосредственно нужного угла φ . Касательные пересекают только одну ось, поэтому величину катета a определяем сами. Для этого находим удобную точку пересечения касательных с линиями координатной сетки миллиметровой бумаги. Удобную в том смысле, что без особых затруднений можно прочесть координаты точки на осях. Например, точка $T(3,40)$ лежит прямо на цифровых засечках.

Получим целые, без десятых и сотых долей значения. Итак, из треугольника ODN : $a = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $b = 21,5$ мин.

$$W_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} / 21,5 \cdot 60 = 1,94 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с.}$$

Из треугольника RTS : $a = (3 - 0,65) \cdot 10^{-3}$ моль/л (касательная идёт не в ноль!); $b = 40$ мин.

$$W_M = (3 - 0,65) \cdot 10^{-3} / 40 \cdot 60 = 0,98 \text{ моль/л}\cdot\text{с.}$$

Можно работать и с любым другим треугольником, например $\triangle R' T S'$, однако предупреждаем: чем меньше отрезки, тем больше относительная ошибка определения параметров. Поясним на примере. Мы на глаз можем определить координаты точки с точностью в четверть клеточки миллиметровки. На оси времён (*рис. 15 (2)*) это составляет 0,125 мин. Для большого катета RS длиной 40 мин ошибка мала – всего 0,31%. Для маленького катета $R'S'$ длиной 12 мин ошибка уже 1,04%. Так что при вычислениях тангенсов следует работать с возможно большими треугольниками.

Скорости W_0 и W_M , вычисленные нами по разным кинетическим кривым, оказались близки – это и понятно, так как скорость расходования реагента (*рис. 15 (1)*) должна быть равна скорости накопления продукта (*рис. 15 (2)*) в тот же момент времени. Небольшое расхождение – ошибка графического метода.

Сравним наши значения с результатами компьютерной обработки данных. Для этого, как мы уже знаем, нужно подобрать уравнение, например кубическое, адекватно описывающее

кинетическую кривую расходования реагента (*рис. 15 (1)*). Данные, приведённые в *табл. 4*, обрабатываем в пакете Excel и получим

$$[A] = 4 \cdot 10^{-3} - 1,186 \cdot 10^{-4} \tau + 1,597 \cdot 10^{-6} \tau^2 - 9,41 \cdot 10^{-9} \tau^3 \text{ моль/л.}$$

Дифференцируем:

$$d[A]/d\tau = W = -1,186 \cdot 10^{-4} + 3,194 \cdot 10^{-6} \tau - 2,82 \cdot 10^{-8} \tau^2 \text{ моль/л.с.}$$

Начальная скорость, при $\tau = 0$, $W_0 = 1,97 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с ($1,92 \cdot 10^{-6}$). Скорость в точке М при $\tau = 24$ мин, $W_M = 0,97 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с ($0,95 \cdot 10^{-6}$). В скобках графический расчет. Как видим, грубый, ручной графический метод даёт очень неплохую точность.

Такие построения и вычисления типичны в кинетических расчетах. Именно так мы будем вычислять порядки по реагентам и энергии активации.

ГЛАВА 4. ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

Порядки по реагентам и общий порядок реакции – одни из важнейших кинетических величин. Для реакции $nA + Mb \rightarrow D$ закон действия масс выражается кинетическим уравнением:

$$W = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m, \quad (4.1)$$

где k – константа скорости реакции. Показатели степени при концентрациях и есть частные порядки по отдельным реагентам. Сумма частных порядков составляет общий порядок реакции.

Для простых, элементарных реакций порядок равен её молекулярности – числу частиц, участвующих в единичном элементарном акте химического взаимодействия. В этом случае порядки – это целые, небольшие (не больше трёх) числа. К сожалению, большинство реакций не являются простыми, хотя таковыми и кажутся.

В сложных реакциях экспериментально найденный порядок по реагенту является алгебраической суммой порядков реакций, в которых этот реагент участвует, с учетом доли этих реакций, в общем процессе.

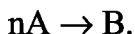
Таким образом, порядок сложной реакции не равен молекулярности, а является экспериментально найденным показателем степени в кинетическом уравнении.

Необходимость выразить скорость сложной многостадийной реакции через концентрации исходных веществ приводит к нецелочисленным, дробным и даже отрицательным порядкам реакции. Такой «неправильный» порядок – первый признак сложности механизма процесса.

4.1. Определение порядка по начальным скоростям

4.1.1. Реакции с одним реагентом

Существуют несколько методов определения порядка. Самый распространённый – по зависимости начальной скорости реакции от исходной концентрации реагента. Сначала рассмотрим более простой случай: в реакции участвует только один реагент.



Уравнение скорости расходования реагента А (кинетическое уравнение):

$$W = k \cdot [A]^n. \quad (4.2)$$

Прологарифмируем его:

$$\ln W_0 = \ln k + n \cdot \ln [A]_0. \quad (4.3)$$

Получим уравнение прямой в координатах $\ln W_0 - \ln [A]_0$, где n (порядок) – тангенс угла наклона этой прямой, а $\ln k$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат. Таким образом, появляется возможность определить сразу два важнейших параметра – порядок по реагенту и константу скорости реакции. Работаем с начальными скоростями, так как только в начале процесса мы наблюдаем реакцию в чистом виде. В реакционной смеси пока только исходный реагент (может быть и растворитель).

В дальнейшем в системе накапливается продукт, который может повлиять на реакцию самым непредсказуемым образом (см. раздел о типах кинетических кривых). Порядок, определённый по начальным скоростям, называется истинным или концентрационным.

Итак, для построения прямой (4.3) нам нужно несколько (не менее четырёх) значений начальной скорости расходования реагента А, полученных при различных его начальных концентрациях. Проводим серию из четырёх экспериментов и получаем следующие данные (табл. 5).

По данным табл. 5 начертим кинетические кривые (рис. 16) и убедимся в справедливости закона действия масс.

Чем выше начальная концентрация реагента, тем выше и скорость реакции, т. е. чем круче падение кривых, тем больше угол наклона касательных.

Таблица 5 – Зависимость концентрации от времени

τ, мин	Концентрация [A], моль/л			
0	2,0	3,0	4,0	5,00
1	1,82	2,61	3,33	4,00
2	1,66	2,3	2,85	3,33
3	1,54	2,07	2,50	2,86
4	1,43	1,87	2,22	2,50
5	1,33	1,71	2,0	2,22
6	1,25	1,51	1,82	2,00
7	1,17	1,46	1,66	1,82
8	1,11	1,36	1,54	1,66
9	1,05	1,27	1,43	1,54
10	1,0	1,2	1,33	1,43

Уже знакомым методом касательных определяем начальные скорости, заполняем *табл. 6* и чертим *рис. 17*.

Таблица 6 – К определению порядка реакции

[A] ₀ , моль/л	ln[A] ₀	W ₀ ·10 ³ , моль/л·с	lnW ₀
5	1,609	17,40	–4,05
4	1,386	11,56	–4,46
3	1,098	6,86	–4,98
2	0,693	3,12	–5,77

Из *рис. 17* определяем тангенс угла наклона прямой:

$$\operatorname{tg} \varphi = n = [-5,95 - (-3,75)] / (1,76 - 0,6) \approx -1,9.$$

На знак *минус* не обращаем внимания, поскольку уравнение (4.3) – функция возрастающая. Конечно, приятнее получить точно $n = 2$. Однако ошибки опыта и ошибки построения приводят к тому, что целые значения получаются чрезвычайно редко. Таким образом, если мы получим значения, лежащие в пределах $1,8 \div 2,2$, то принимаем $n = 2$. Теперь из отрезка, отсекаемого на оси ординат, вычислим константу скорости реакции.

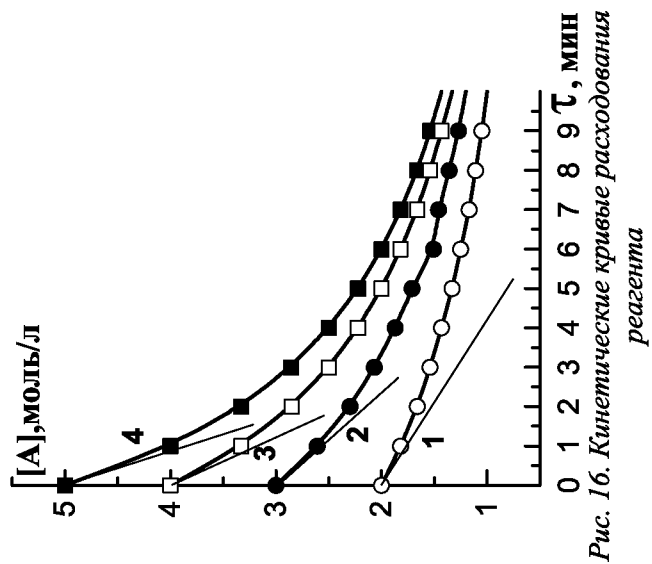


Рис. 16. Кинетические кривые расхода реагента

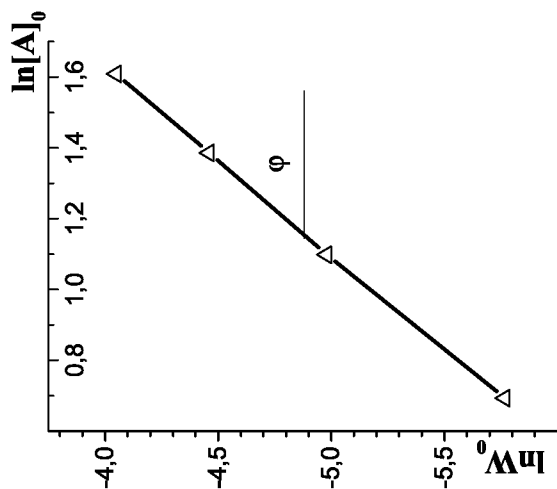


Рис. 17. К определению порядка реакции

Отсекаемый отрезок вычисляем, подставив в уравнение

$$\ln W_0 = \ln k + n \cdot \ln [A]_0$$

соответствующие значения логарифмов скоростей и концентраций (табл. 6), при известном уже порядке ($n = 1,9$) легко вычислить $\ln k$.

$$-4,05 = 1,9 \cdot 1,609 + \ln k$$

$$-5,77 = 1,9 \cdot 0,693 + \ln k$$

$$-4,46 = 1,9 \cdot 1,386 + \ln k$$

$$-4,981 = 1,9 \cdot 1,098 + \ln k$$

Усреднённое значение $\ln k_{\text{ср}} = -7,088 \approx -7,09$. Так как ось ординат у нас логарифмическая, то и отсекается, естественно, логарифм. Тогда если $\ln k = -7,09$; то $k = e^{-7,09} = 8,33 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с.

4.1.2. Реакции с несколькими реагентами

Если в реакции участвует два и более реагента, опыт проводят так, как будто второго реагента нет. Для этого берут второй реагент в таком избытке, что изменением его концентрации в ходе опыта можно пренебречь (метод Оствальда – Нойеса). А если концентрация реагента по ходу процесса не меняется, значит, он в реакции формально как бы и не участвует. Кинетическое уравнение $W = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$ в этом случае можно преобразовать к виду $W = k_{\text{каж}} [A]^n$, где кажущаяся константа

$$k_{\text{каж}} = k_{\text{ист}} [B]^m. \quad (4.4)$$

Тогда в одной серии экспериментов, изменяя $[A]_0$ при постоянном избытке $[B]_0$, можно определить порядок по реагенту А. В другой серии, меняя $[B]_0$ при постоянном избытке $[A]_0$, находим порядок по реагенту В. Вычисления производят обычным образом, как описано выше.

Порядок по другому реагенту можно определить и через кажущуюся константу скорости. Прологарифмируем уравнение (4.4) и получим:

$$\ln k_{\text{каж}} = \ln k_{\text{ист}} + m \cdot \ln [B]_0. \quad (4.5)$$

Это уравнение прямой в координатах $\ln k_{\text{каж}} - \ln[B]_0$, из тангенса угла наклона которой можно вычислить порядок (m), а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, – $k_{\text{ист}}$. Несколько серий опытов проводим так, чтобы варьировать $[A]_0$ на фоне различных избытков $[B]_0$. Таким методом можно получить ряд значений $\ln k_{\text{каж}}$, соответствующих разным $[B]_0$.

Например, для реакции $nA + mB \rightarrow D$ получены следующие параметры (табл. 7). Как видим на рис. 18, прямые, полученные при различных избытках $[B]_0$ параллельны, что вполне естественно, так как порядок по реагенту А не зависит от избытка второго реагента. Порядок по реагенту А (тангенс угла наклона прямых) одинаков и равен

$$n = (-14 + 12,1)/(-6,9 + 5) = 1.$$

Таблица 7 – Кинетические параметры реакции с двумя реагентами

$[A]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$[B]_0$, моль/л	$W_0 \cdot 10^6$, моль/л·с	$\ln[A]_0$	$\ln W_0$	$\ln[B]_0$	$\ln k_{\text{каж}}$
1	10	0,831	-6,91	-14,00	2,302	-7,10
3		2,54	-5,81	-12,88		
5		4,22	-5,30	-12,40		
1	5	0,428	-6,91	-14,66	1,609	-7,75
3		1,306	-5,81	-13,55		
5		2,26	-5,30	-13,00		
1	3	0,258	-6,91	-15,17	1,098	-8,22
3		0,823	-5,81	-14,01		
5		1,27	-5,3	-13,58		

Отрезки, отсекаемые на оси ординат ($\ln k_{\text{каж}}$), вычисляем как и в предыдущем случае, по логарифмам скоростей и концентраций и заносим в табл. 7.

Построим график зависимости $\ln k_{\text{каж}}$ от $\ln[B]_0$ (рис. 19), определим порядок по реагенту В

$$m = \frac{-8,34 - (-6,75)}{2,63 - 1} = 0,975 \quad (\text{принимаем } m = 1)$$

и истинную константу скорости $k_{\text{ист}}$, например:

$$k_{\text{ист}} = e^{(-7,1 - 1 \cdot 2,302)} = 8,25 \cdot 10^{-5} \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

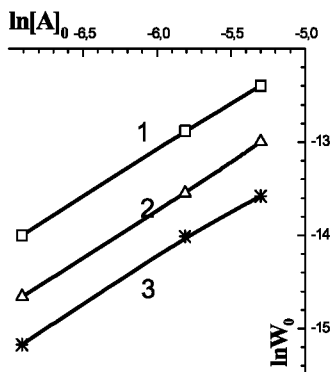


Рис. 18. К определению порядка по реагенту А

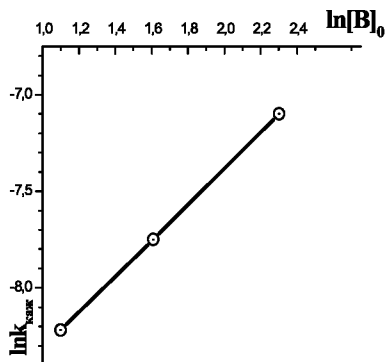


Рис. 19. К определению порядка по реагенту В

Концентрация реагента В, моль/л: 1 – 10; 2 – 5; 3 – 3.

4.2. Временной порядок

Определяя порядок по начальным скоростям, мы вынуждены ставить несколько опытов при различных концентрациях реагентов. При всех положительных сторонах этого метода, у него есть существенный недостаток – большой расход реактивов и времени. Впервые Вант-Гофф обратил внимание на то, что любую точку кинетической кривой, которой соответствует определённая концентрация, можно считать начальной точкой другого опыта, для которого эта концентрация является исходной. Таким образом, проделав всего лишь один опыт, можно из единственной кинетической кривой определить порядок по реагенту.

Воспользуемся данными табл. 4 и снова построим график (рис. 20). Выберем на кинетической кривой расходования реагента А несколько точек, которые будем считать исходными. Методом касательных определим в этих точках псевдоначаль-

ные скорости. Две скорости мы уже нашли – настоящую начальную, при $\tau = 0$ ($W_0 = 1,92 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с) и при $\tau = 24$ мин ($W_{24} = 0,95 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с). Ещё две точки возьмём при $\tau = 10$ мин и $\tau = 36$ мин. Данные занесём в табл. 8.

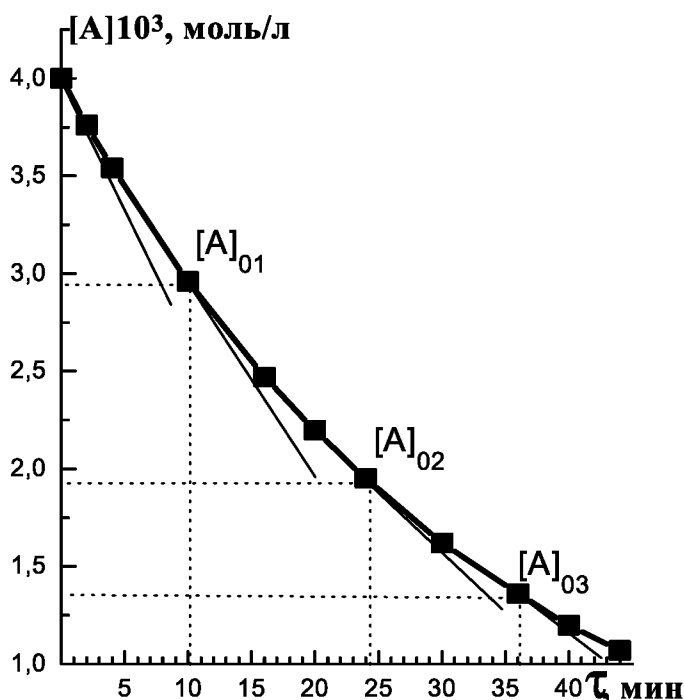


Рис. 20. Определение скоростей в различные моменты времени

Таблица 8 – К определению временного порядка

$[A]_{oi} \cdot 10^3$, моль/л	$\ln[A]_{oi}$	$W_{oi} \cdot 10^{-6}$, моль/л·с	$\ln W_{oi}$
4	-5,52	1,92	-13,16
2,96	-5,82	1,49	-13,41
1,95	-6,24	0,95	-13,86
1,36	-6,60	0,67	-14,21

По этим данным построим зависимость в координатах $\ln W - \ln[A]$ (рис. 21).

Отсюда $n = [-14,21 - (-13,16)] / [-6,6 - (-5,52)] \approx 1$.

Поскольку скорости определяются в разные моменты времени, порядок, вычисленный этим методом, называется временным (ударение на последнем слоге). Временной порядок, казалось бы, должен быть таким же, как и истинный. К сожалению, так получается далеко не всегда. И это понятно, так как в процессе реакции, особенно в конце, в реакционной смеси накапливаются продукты, которые могут как ускорить реакцию, так и замедлить её. Если временной порядок отличается от истинного, то это верный признак того, что механизм реакции не так уж прост.

В этом состоит ограничение этого метода, так что для полноты картины следует определять оба порядка.

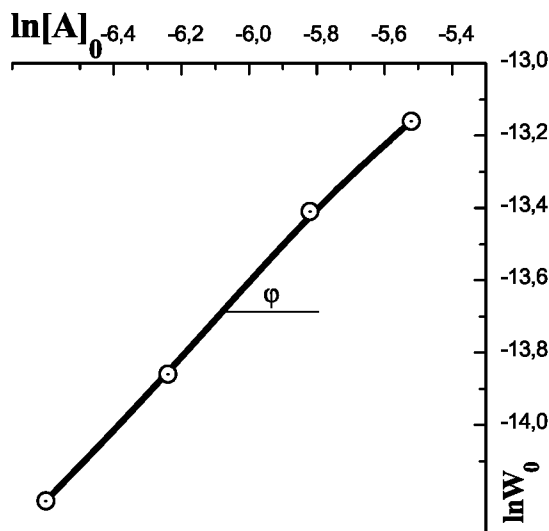


Рис. 21. К определению временного порядка

4.3. Определение порядка по периоду полураспада

Период полураспада (время полупревращения) $\tau_{1/2}$ — время, в течение которого концентрация реагирующего вещества уменьшается вдвое. Метод применяется, если в реакции участ-

вует один реагент и продукты не влияют на скорость его превращения. Кинетическое уравнение в этом случае:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k \cdot [A]^n.$$

Разделим переменные, проинтегрируем и при $n \neq 1$ получим

$$\frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{[A]_0}{[A]} \right)^{n-1} - 1 \right] = k \cdot [A]_0^{n-1} \cdot \tau.$$

Поскольку $[A]/[A]_0$ – доля непревращенного реагента и равна $(1 - \alpha)$,

$$\frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} \right) - 1 \right] = k \cdot [A]_0^{n-1} \cdot \tau.$$

При $\alpha = 1/2$ получим

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{k(n-1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{(n-1)}},$$

где n – порядок реакции. Таким образом, время полупревращения обратно пропорционально исходной концентрации в степени на единицу меньше, чем порядок реакции. Формула не применима для $n = 1$. Прологарифмируем это выражение и получим уравнение прямой:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{2^{(n-1)} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \ln [A]_0.$$

Из тангенса угла наклона можно определить $(n - 1)$, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат – k . Проводят несколько опытов с разными исходными концентрациями реагента и находят соответствующие $\tau_{1/2}$.

Воспользуемся данными *табл. 5*, построим *рис. 22* и определим соответствующие периоды полураспада.

Результаты заносим в *табл. 9*, строим зависимость в координатах $\ln\tau_{1/2} - \ln[A]_0$ (*рис. 23*) и по тангенсу угла наклона определяем $n - 1 = (2,95 - 1)/2 \approx 1$.

Таблица 9 – Экспериментальные данные к *рис. 22*

$[A]_0$, моль/л	$\ln[A]_0$	$\tau_{1/2}$, мин	$\ln\tau_{1/2}$
5	1,609	4	1,38
3	1,09	6	1,79
2	0,693	10	2,30

Таким образом, $n = 2$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 2,95.

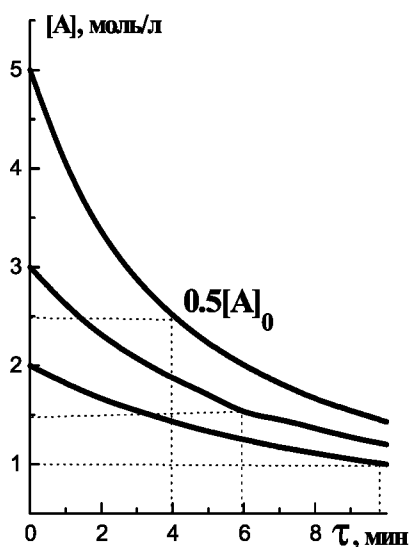


Рис. 22. Определение периода полураспада

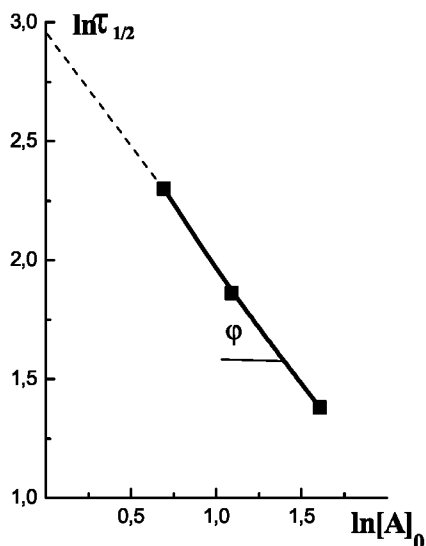


Рис. 23. Определение порядка по периоду полураспада

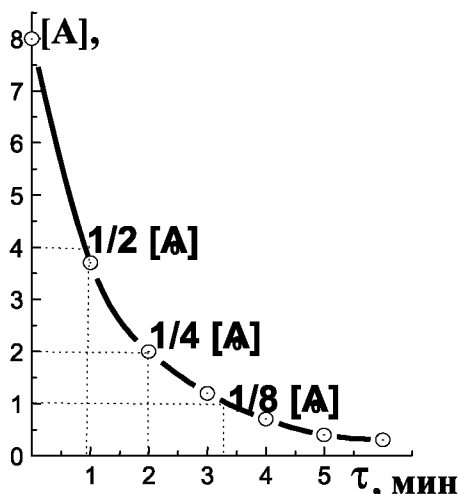


Рис. 24. Последовательные периоды полураспада в одном опыте

принимать за исходную. Тогда по одной кинетической кривой находим несколько последовательных периодов полураспада. Определяем сначала время, когда осталось $1/2[A]_0$, затем $1/4[A]_0$, $1/8[A]_0$ и т. д. (рис. 24).

Однако не всегда за реальное время опыта удаётся зафиксировать несколько периодов именно полураспада на одной кривой. Тогда порядок можно определять по времени превращения исходного вещества на определённую долю (p), например на одну четверть, на одну треть. Соответствующие математические выражения приведены в табл. 10.

Таблица 10 – Выражения для времён превращения на $1/p$ часть

$\tau_{1/4}$	$\tau_{1/2}$	$\tau_{1/3}$
$\frac{\left(\frac{4}{3}\right)^{(n-1)} - 1}{k(n-1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{(n-1)}}$	$\frac{2^{(n-1)} - 1}{k(n-1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{(n-1)}}$	$\frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{(n-1)} - 1}{k(n-1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{(n-1)}}$

Будьте внимательны при определении порядка по нескольким последовательным периодам превращения на одну

Тогда при $n = 2$

$$\ln \frac{2^{(2-1)} - 1}{k(2-1)} = 2,95.$$

Избавляемся от логарифма, $1/k = e^{2,95} = 19,106$. Минуты переводим в секунды и в итоге получаем $k = 8,7 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с.

Аналогично методу Вант-Гоффа можно взять несколько интервалов времени в ходе одного опыта, если концентрацию реагента в начале каждого интервала

треть, на одну четверть! Помните, что если реагент прореагировал на одну четверть, то остались непревращенными три четверти его исходной концентрации! А далее – три четверти от трёх четвертей и т. д.

Легко запутаться и с временем соответствующих превращений. Например, по данным *рис. 24*, время полупревращения до концентрации $8/2 = 4$ моль/л определяется по чертежу без проблем и равно 0,95 мин. Следующей начальной концентрации 4 моль/л соответствует второе время полураспада до $4/2 = 2$ моль/л, оно равно уже разности $2 - 0,95 = 1,05$ мин. Третье, соответственно, $3,3 - 1,05 = 2,25$ мин. Вычисления лучше проводить в табличной форме (*табл. 11*).

В данном примере всё можно вычислить и в уме, однако если концентрации будут дробными, а вычислять придется $\tau_{1/4}$ или $\tau_{1/3}$, проще не держать все в голове, а заносить в таблицу.

Таблица 11 – К расчету нескольких последовательных периодов полураспада по *рис. 24*

$[A]_0$, моль/л	$\tau_{1/2}$, мин
8	0,95
$8 - 0,5 \cdot 8 = 4$	$2 - 0,95 = 1,05$
$4 - 0,5 \cdot 4 = 2$	$3,3 - 1,05 = 2,25$
$2 - 0,5 \cdot 2 = 1$	

Достоинством метода является отсутствие необходимости графического определения скоростей, всегда сопряженного с ошибками.

Недостатки:

- метод неприменим для реакций первого порядка;
- требуется весьма подробная кинетическая кривая с большим количеством точек;
- уже по определению метод связан не с начальным периодом процесса, т. е. истинный механизм (и порядок реакции) может искажаться накопившимися продуктами.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И ПОЛОЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ

Скорость громадного большинства химических реакций быстро увеличивается с повышением температуры. В кинетическом уравнении $W = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$ именно константа скорости, k , изменяется с температурой по закону Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

или в логарифмической форме $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$,

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная (8,31 кДж/моль·град); T – абсолютная температура; E_a – энергия активации.

Реагируют только те частицы, которые сталкиваются. При сближении приходится преодолевать взаимное отталкивание одноименно заряженных электронных оболочек молекул. С другой стороны, каждая частица – молекула, ион, радикал – энергетически более или менее устойчивые образования. Превращение исходных реагентов в продукты происходит с перестройкой – разрывом или ослаблением отдельных связей, на что необходимо затратить энергию. Минимально необходимая для этого энергия и есть энергия активации.

E_a – минимальная энергия, которой должна обладать система сверх своей нулевой энергии, чтобы в ней могло произойти химическое превращение.

Это энергетический барьер, который должна преодолеть система, при переходе из состояния реагентов в состояние продуктов.

Предэкспоненциальный множитель учитывает число соударений, взаимную ориентацию молекул и прочие факторы, не зависящие от температуры.

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель – важнейшие энергетические характеристики реакций и к их определению следует относиться с максимальной аккуратностью. Энергию активации можно определять экспериментально несколькими методами, в том числе:

- по температурной зависимости (или температурному ходу) константы скорости;
- по температурной зависимости начальной скорости;
- по температурной зависимости периода превращения на 1/р часть;
- по температурной зависимости коэффициента трансформации кинетических кривых.

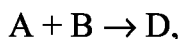
5.1. Температурная зависимость константы скорости

Уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

это прямая в координатах $\ln k - 1/T$. По углу наклона можно определить E_a/R , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат – k_0 .

Таким образом, следует экспериментально получить несколько кинетических кривых, например расходования реагента при различных температурах опыта. Так, изучая бимолекулярную реакцию



все опыты проводят при тех же самых начальных концентрациях реагентов. Полученные результаты приведены в *табл. 12* и на *рис. 25*.

Из *рис. 25* видно, как сильно влияет температура на кинетику реакций. Медленное и плавное течение реакции при 30°C (303 К) сменяется резким срывом концентрации при 80°C. Реакция практически заканчивается в первые 2–3 мин. Методом ка-

сательных определяем начальные скорости реакций при различных температурах.

Таблица 12 – Кинетика расходования реагента при различных температурах

τ , с	Концентрации [A], моль/л, при температурах		
	30°C	50°C	80°C
0	5	5	5
15	4,89	4,54	3
30	4,78	4,16	2,14
45	4,68	3,85	1,66
60	4,58	3,57	1,36
120	4,23	2,78	0,79
180	3,92	2,27	0,55
240	3,66	1,92	0,42
300	3,43	1,66	0,35
360	3,23	1,47	0,29

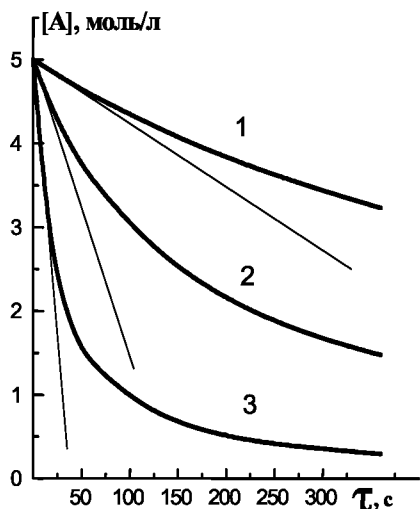


Рис. 25. Кинетические кривые расходования реагента:
температура, °C: 1 – 30; 2 – 50;
3 – 80.

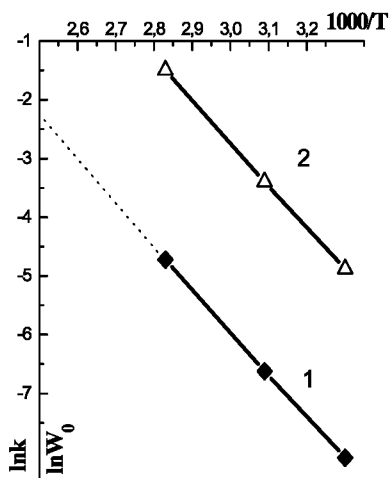


Рис. 26. Графическое определение энергии активации:
1 – по константе скорости;
2 – по начальным скоростям.

Из кинетического уравнения $W = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$, зная оба порядка по реагентам ($n, m = 1$) и $[A]_0 = [B]_0 = 5$ моль/л, вычисляем константы скоростей:

$$k = W_0 / [A] \cdot [B].$$

Заносим вычисления в *табл. 13*.

Таблица 13 – Данные для определения E_a различными методами

Т, К	$10^3/T$	$W_0 \cdot 10^2$, моль/л·с	$k \cdot 10^3$, л/моль·с	$\ln k$	$\ln W_0$	$\tau_{1/3}$, с	$\ln \tau_{1/3}$	χ	$\ln \chi$
303	3,30	0,761	0,304	–8,09	–4,88	330	5,8	1	0
323	3,09	3,33	1,332	–6,62	–3,40	75	4,32	4,4	1,48
353	2,83	22,25	8,902	–4,72	–1,50	11	2,39	30	3,4

Теперь построим зависимость в координатах Аррениуса (*рис. 26*) и определим тангенс угла наклона и умножим на R .

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R} = \frac{-8,1 - (-2,35)}{(3,3 - 2,5) \cdot 10^3} = -7187,5 \quad E_a = 59728,1 \text{ Дж/моль}.$$

Отсекаемый на оси ординат отрезок вычисляем алгебраически: $\ln k_0 = \ln k + E_a/RT = -8,09 + 59728,1/8,31 \cdot 303 = 15,631$.

Предэкспоненциальный множитель

$$k_0 = e^{15,631} = 6,14 \cdot 10^6 \text{ л/моль·с}.$$

Таким образом, температурная зависимость константы скорости выражается уравнением

$$k = 6,14 \cdot 10^6 \exp(-59,73 \cdot 10^3/RT) \text{ л/моль·с}.$$

Уместно еще раз напомнить об особой тщательности при выполнении эксперимента и построении графиков. Необходимо выполнить не менее четырёх (лучше больше) опытов в более широком интервале температур, только тогда можно получить достоверную линейную аппроксимацию (*см. рис. 9*), как графическую, так и компьютерную. График в аррениусовских координатах должен быть большого размера (25×25 см). Тогда можно максимально растянуть масштаб осей и с большей точностью

считывать (и наносить) координаты точек пересечения и т. д. (см. рис. 6).

При работе с графиками в координатах Аррениуса и с другими, где определяется отрезок, отсекаемый на оси ординат, имеется следующая особенность. Небольшая ошибка при построении прямой практически не влияет на тангенс угла наклона, но приводит к существенной ошибке в отсекаемом отрезке. Например, если на графике (рис. 26) провести прямую (1) чуть круче, получим отрезок а – было (8,1–2,35); стало (8,11–2,3), тогда

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R} = \frac{-8,11 - (-2,3)}{(3,3 - 2,5) \cdot 10^{-3}} = -7262,5; \quad E_a = 60,35 \text{ кДж/моль.}$$

По сравнению с прежним значением (59,73 кДж/моль) – это одно и то же (разница $\approx 1\%$). Посмотрим, что стало с предэкспоненциальным множителем: $k_o = 7,69 \cdot 10^6$ л/моль·с.

Предэкспоненциальный множитель изменился на полтора миллиона (разница $\approx 26\%$)! Эксперимент и построения следует выполнять так, чтобы ошибка не превышала 5–10%.

5.2. Температурная зависимость начальной скорости

В некоторых случаях кинетическое уравнение нельзя выразить с использованием только одной элементарной константы скорости. Например, скорость жидкофазного окисления углеводородов описывается так:

$$W = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \cdot [RH] \cdot \sqrt{W_i},$$

а скорость гомогенно-каталитических реакций уравнением

$$W = \frac{k \cdot K_p \cdot [A] \cdot [Kat]}{1 + K_p \cdot [A]}.$$

Не вдаваясь в подробности, скажем только, что часто в кинетическом уравнении задействованы несколько констант скоростей отдельных стадий процесса, константы равновесия и т. д. В этих случаях энергию активации сложной реакции можно определять по температурному ходу (зависимости) начальной скорости реакции. Воспользуемся данными *табл. 12, 13* и *рис. 25*. Скорость данной реакции описывается кинетическим уравнением:

$$W = k \cdot [A] \cdot [B].$$

Константу скорости выразим через уравнение Аррениуса:

$$W = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot [A] \cdot [B]. \text{ Преобразуем и прологарифмируем:}$$

$$\ln W = \ln(k_0 \cdot [A] \cdot [B]) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Снова получили уравнение прямой, уже в координатах $\ln W - 1/T$ (*рис. 26, прямая 2*). Тангенс угла её наклона

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R} = \frac{-4,88 - (-1)}{(3,3 - 2,76) \cdot 10^{-3}} = -7185,18; \quad E_a = 59,71 \text{ кДж/моль.}$$

Значение энергии активации такое же, как и в предыдущем случае, что и должно быть, так как реакция и данные те же самые. Предэкспоненциальный множитель вычислим через уравнение в логарифмической форме.

Для температуры 303 К

$$-4,88 = \ln(k_0[A][B]) - \frac{59710}{8,31 \cdot 303};$$

$$\ln(k_0[A][B]) = 18,834;$$

$$k_0 = \left(\frac{\exp(18,834)}{5 \cdot 5} \right) = 6,05 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{с.}$$

5.3. Определение энергии активации по кинетическим кривым

В тех случаях, когда зависимость скорости реакции от концентрации (кинетическое уравнение) установить не удастся, энергию активации определяют непосредственно из кинетических кривых. Один метод мы уже рассмотрели – это определение E_a по начальным скоростям. Другой приём также основан на сравнении скоростей при различных температурах – по температурному ходу коэффициентов трансформации кинетических кривых.

При полностью идентичных условиях экспериментально получают серию кинетических кривых при различных температурах (табл. 12, рис. 27). Одна из них может быть совмещена с другой путём изменения масштаба этой кривой по оси времени (трансформацией).

Принимаем одну из кривых за стандартную и находим для любой другой кривой коэффициент трансформации:

$$\chi = \frac{\tau_{cm}}{\tau} = \frac{W}{W_{cm}},$$

где τ – время достижения одной и той же концентрации. Отношение этих времён при разных температурах равно отношению соответствующих скоростей (чем больше время, тем меньше скорость). Тогда, как и в предыдущем методе, выразив $W = W_0 \cdot e^{-E_a/RT}$, запишем:

$$\chi = \frac{W}{W_{cm}} = \frac{W_0}{W_{cm}} \cdot e^{-E_a/RT} = \chi_0 \cdot e^{-E_a/RT}.$$

С практической точки зрения коэффициент трансформации по оси абсцисс – отношение абсциссы стандартной кривой к абсциссе трансформируемой кривой при той же ординате. То есть это число, показывающее, во сколько раз нужно изменить абсциссу трансформируемой кривой, чтобы совместить её со стандартной. Прологарифмируем последнее уравнение:

$$\ln \chi = \ln \chi_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

и снова получим уравнение прямой, из тангенса наклона которой в координатах $\ln \chi - 1/T$ можно определить энергию активации.

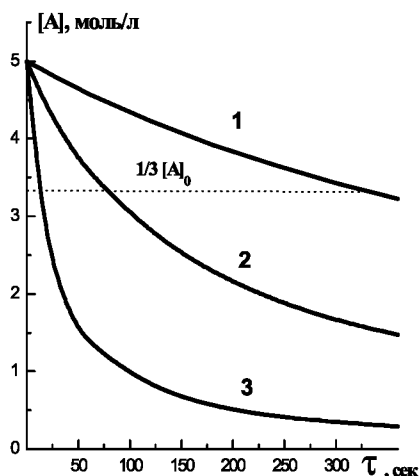


Рис. 27. Определение времени превращения на 1/3 часть: температура, °C: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 80.

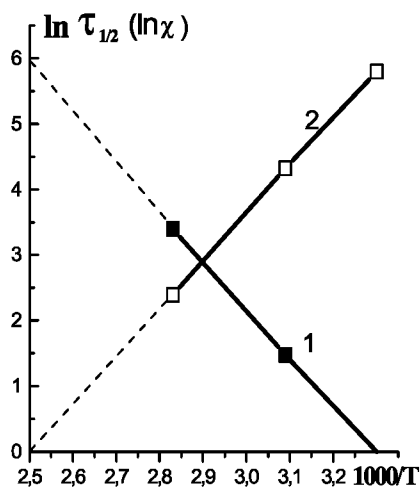


Рис. 28. К определению энергии активации: 1 – по коэффициенту трансформации; 2 – по времени превращения на 1/3 часть.

На рис. 27 кривую 1 принимаем за стандартную. Графически определяем время достижения одной и той же (любой) концентрации, например $2/3[A]_0 = 3,33$ моль/л при различных температурах (табл. 13). Как и следовало ожидать, эта концентрация достигается при 30°C за 329 с, а при 80°C – всего за 11 с. График зависимости $\ln \chi$ от обратной температуры показан на рис. 28. Тангенс угла наклона

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R} = \frac{5,75}{(3,3 - 2,5) \cdot 10^{-3}} = 7187,5; \quad E_a = 59,73 \text{ кДж/моль.}$$

В отрезке, отсекаемом на оси ординат, конечно, скрыт предэкспоненциальный множитель. Однако этот метод, как уже

говорилось, применяется, если не установлены порядки по реагентам или очень сложное кинетическое уравнение. Так что предэкспонент в этом методе мы вычислять не будем. Здесь теряется информация о предэкспоненциальном множителе, что является основным недостатком метода. Достоинства здесь очевидны: не нужно определять значения скоростей, не требуется знать аналитического выражения для кинетической кривой.

Такие же достоинства и у другого метода – определении энергии активации по температурной зависимости времени превращения на $1/p$ часть.

В *табл. 10* приведены выражения для времени превращения на одну четверть, одну треть и т. д. В каждом из них фигурирует константа скорости, которая сильно зависит от температуры, а от неё зависит и это время. Кинетические кривые *рис. 26* позволяют определить только $\tau_{1/4}$ или $\tau_{1/3}$. Остановимся на последнем.

Прологарифмируем выражение для $\tau_{1/3} = \frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1} - 1}{k(n-1) \cdot [A]_0^{n-1}}$, причем надо помнить, что общий порядок реакции равен двум ($n = 2$).

$$\ln \tau_{1/3} = \ln \left(\frac{1}{2[A]_0} \right) - \ln k.$$

Развернём $\ln k$ по Аррениусу, преобразуем и получим:

$$\ln \tau_{1/3} = \ln \left(\frac{1}{2k_0[A]_0} \right) + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Это уравнение прямой в координатах $\ln \tau_{1/3} - 1/T$, из которой обычным способом определяем E_a и k_0 . Данные для построения графика сведены в *табл. 13*. Из *рис. 27* (прямая 2) находим тангенс угла наклона

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{E_a}{R} = \frac{5,8}{(3,3 - 2,5) \cdot 10^{-3}} = 7250; \quad E_a = 60,2 \text{ кДж/моль.}$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат:

$$\ln\left(\frac{1}{2k_0[A]_0}\right) = -18,125.$$

Отсюда $k_0 = 7,44 \cdot 10^6$ л/моль·с.

5.4. Активационные параметры реакции

Закон Аррениуса позволяет вычислить энергию активации для реакции в целом, но не отвечает на вопрос о том, что представляет собой эта энергия, как она связана с механизмом реакции и строением молекул.

Наиболее полно на эти вопросы отвечает теория абсолютных скоростей (ТАС), разработанная М. Поляни и Г. Эйрингом. Термодинамические параметры образования переходного состояния, предшествующего продукту, можно получить, используя уравнение Эйринга:

$$k = \chi \frac{\kappa T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент. Он учитывает долю активных комплексов, которые скатываются с вершины потенциального барьера в долину продуктов реакции. Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице; $\kappa = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – температура, К; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; ΔS^\ddagger , Дж/К·моль – энтропия активации, характеризует конфигурацию переходного состояния, является мерой его упорядоченности; ΔH^\ddagger , Дж/моль – энтальпия активации.

Знаком \neq помечают величины, относящиеся к переходному состоянию.

Сравним с уравнением Аррениуса (с. 49). Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и сомножитель, включающий ΔS^\ddagger в уравнении Эйринга, отражают пространст-

венные требования к переходному состоянию. Теперь мы видим, что предэкспоненциальный множитель все-таки зависит от температуры, однако эта зависимость «всего лишь» линейна и по сравнению с экспоненциальной зависимостью второго сомножителя не вносит существенного вклада.

Прологарифмируем уравнение Эйринга:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln \frac{\kappa}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Получили уравнение прямой, из тангенса угла наклона которой в координатах $\ln(k/T) - 1/T$ можно получить ΔH^\ddagger , а из отсекаемого отрезка – ΔS^\ddagger .

Для определения указанных параметров воспользуемся данными *табл. 13*. Осталось только вычислить логарифм отношения константы скорости к температуре и построить прямую. График здесь приводить не будем, укажем лишь, что тангенс угла наклона, $\Delta H^\ddagger/R = -6,897$, откуда $\Delta H^\ddagger = -57,31$ кДж/моль. На оси ординат отсекается отрезок, $\ln(k/T) + \Delta S^\ddagger/R = 8,95$, следовательно, $\Delta S^\ddagger = -123,07$ Дж/К·моль.

5.5. Уравнение Вант-Гоффа

Константа равновесия является важнейшей характеристикой обратимых реакций. Это отношение констант скоростей прямой и обратной реакции. Поскольку константы скорости реакций зависят от температуры, от неё зависит и отношение констант. Кинетика таких реакций будет рассмотрена ниже, здесь же, в главе, посвященной влиянию температуры, уместно привести методику экспериментального определения энтальпии и энтропии обратимого процесса.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT},$$

где $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ – свободная энергия Гиббса.

Подставим в уравнение и получим уравнение прямой:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Эксперимент проводят, как и при определении энергии активации: определяют константу равновесия при различных температурах, сохраняя остальные параметры неизменными. Далее строим график в координатах $\ln K - 1/T$. Тангенс угла наклона дает ΔH – теплоту (энтальпию) реакции, а из отсекаемого отрезка получим изменение энтропии в результате протекания реакции. Применительно к обратимым реакциям комплексообразования, характерным для окислительно-восстановительного и ферментативного катализа (см. ниже), ΔH характеризует прочность, а ΔS – степень упорядоченности комплекса.

ГЛАВА 6. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика, как и любая наука, появилась и развивалась как инструмент для решения практических проблем. В процессе развития химии и химической технологии потребовалось решать два типа задач, которые называют задачами химической кинетики.

1. Прямая задача химической кинетики.

Известны механизм и константы скорости каждой элементарной стадии простого или сложного процессов. Требуется вычислить концентрацию любого компонента в любой момент времени (кинетические кривые). Это достигается составлением и решением системы дифференциальных уравнений. Тут без компьютеров не обойтись.

Зная кинетические кривые для исходных веществ и продуктов реакции, легко рассчитать скорости отдельных стадий в различные моменты времени, выход продуктов, когда остановить реакцию, чтобы получить максимум промежуточного продукта, и другие важные для технологии показатели.

2. Обратная задача химической кинетики.

Имея набор экспериментально полученных кинетических кривых, проверяют предполагаемую схему (механизм) реакции, определяют порядок и константу скорости каждой из стадий. Эта задача нередко оказывается очень сложной, и её не всегда удаётся решить однозначно.

Из вышесказанного ясно, что, не решив обратную задачу, не решить и прямую. Вот этой, самой главной – обратной задаче химической кинетики посвящены следующие главы. В них рассмотрены ставшие уже классическими методы определения констант скоростей самых разнообразных простых и сложных реакций. Решение этой задачи в основном сводится к построению графиков и работе с ними.

Простая реакция состоит из однотипных элементарных актов, в ходе неё преодолевается только один энергетический барьер. В результате простых химических реакций получается только один ряд продуктов.

Различают простые реакции первого, второго и третьего порядков по числу частиц, участвующих в элементарном акте.

6.1. Реакция первого порядка

В кинетике обратную задачу решают дифференциальным и интегральным методами. Дифференциальный основан на определении наклона кинетических кривых, и отсюда скорости, порядка и константы скорости. Основная трудность этого метода – точное измерение наклона кривой в данной точке.

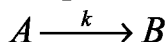
Здесь и далее будем применять интегральный метод, на первом этапе которого находят аналитическое выражение для кинетической кривой, а далее преобразуют его к линейному виду. По тангенсу угла наклона прямой и отсекаемому отрезку находят интересующие нас параметры. Напомним, что графические методы разрабатывались и отлаживались во времена, когда компьютеров не было. Достоинство интегрального метода по сравнению с более ранним дифференциальным состоит в том, что построить прямую и определить тангенс ее наклона намного легче, чем провести касательную к кинетической кривой.

Напомним также, что уравнение кинетической кривой – это не просто любое выражение, более или менее подходящее для аппроксимации экспериментально полученных точек в координатах *концентрация – время*. Это уравнение связывает текущую и исходную концентрации реагента, константу скорости и время в математическом выражении, имеющем ясный физический смысл и справедливо только для конкретного типа химической реакции.

Математические подробности применения интегрального метода для исследования разнообразных реакций можно найти

в любом учебнике по химической кинетике, и эти выводы мы проиллюстрируем только на примере простых реакций первого порядка.

Для реакции первого порядка



в начале реакции, при $\tau = 0$ $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$;

по истечении времени τ $[A] = [A]_0 - X$, $[B] = X$

(X – количество реагента A , прореагировавшего к моменту времени τ).

Скорость образования продукта B зависит от текущей концентрации реагента A :

$$\frac{dX}{d\tau} = k \cdot ([A]_0 - X).$$

Это дифференциальное уравнение реакции 1-го порядка.

Разделим переменные

$$\frac{dX}{[A]_0 - X} = k \cdot d\tau$$

и после интегрирования при начальных условиях $\tau = 0$, $X = 0$ получим:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - X} = k \cdot \tau, \text{ или в виде, разрешенном относительно } k:$$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - X}.$$

Логарифм – величина безразмерная, отсюда размерность константы первого порядка – обратное время, с^{-1} .

Зная, что $[A]_0 - X = [A]$ – текущая концентрация исходного реагента в данный момент времени, определяемая экспериментально, предыдущее выражение можно переписать так:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]}.$$

Можно определять непосредственно $[A]$ по ходу опыта, а можно считать через концентрацию продукта В, так как $X = [B]$ и $[A] = [A]_0 - [B]$.

Избавляемся от логарифма и запишем в экспоненциальной форме:

$$[A] = [A]_0 e^{-k\tau}. \quad (6.1)$$

Получили аналитическое выражение (уравнение) кинетической кривой для исходного реагента.

Продукт накапливается в соответствии с выражением:

$$[B] = [A]_0 (1 - e^{-k\tau}). \quad (6.2)$$

Как видим из уравнения (6.1), концентрация реагента экспоненциально уменьшается во времени от исходной до нуля. Полное исчезновение реагента будет наблюдаться только через бесконечно большое время.

6.1.1. Обратная задача

Для определения константы скорости прологарифмируем уравнение (6.1).

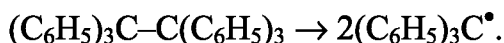
$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k\tau. \quad (6.3)$$

Получим уравнение прямой, из тангенса угла наклона которой легко графически вычислить k . Уравнение (6.3) можно переписать иначе:

$$\ln [A]_0 / [A] = k\tau. \quad (6.4)$$

Это тоже прямая, но выходящая из начала координат, и также используется для определения константы скорости. Уравнения (6.3) и (6.4) называются полулогарифмическими анаморфозами кинетических кривых.

Пример. Реакция распада гексафенилэтана (ГФЭ) на радикалы.



Экспериментальные данные и вспомогательные величины для построения графиков приведены в *табл. 14* и на *рис. 29*. Из прямой 1 (*рис. 29*)

$$k = |tg\phi| = \frac{-3,96 - (2,302)}{12} = 0,138 \text{ мин}^{-1}.$$

Из прямой 2 (*рис. 29*)

$$k = tg\phi' = \frac{1,38}{10} = 0,138 \text{ мин}^{-1}.$$

Таблица 14 – Кинетика распада гексафенилэтана

τ , мин	$[\text{ГФЭ}] \cdot 10^2$, моль/л	$\ln[\text{ГФЭ}]$	$\ln[\text{ГФЭ}]_0 / [\text{ГФЭ}]$	k , мин^{-1}
0	10	-2,30	0	—
0,5	9,34	-2,37	0,068	0,136
1,05	8,67	-2,44	0,143	0,136
2,2	7,33	-2,61	0,31	0,141
3,65	6,0	-2,81	0,51	0,140
5,5	4,65	-3,07	0,76	0,139
7,85	3,34	-3,4	1,09	0,140
9,45	2,65	-3,63	1,33	0,140

Из обеих анаморфоз получили одни и те же значения константы скорости.

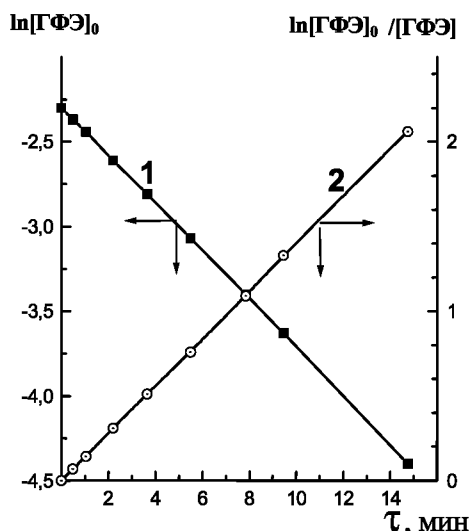


Рис. 29. Полулогарифмические анаморфозы кинетической кривой разложения гексафенилэтана

Какой из анаморфоз пользоваться в дальнейшем? Выберите сами.

Можно не строить график, а вычислить несколько констант из уравнения (6.4), подставляя время и соответствующую ему концентрацию. Получим ряд значений, которые представлены в последнем столбце *табл. 14*.

Если эти значения сохраняют в пределах ошибки опыта удовлетворительное постоянство ($k_{\text{сред}} = 0,138 \text{ мин}^{-1}$), а главное, отсутствует систематическое увеличение или уменьшение (ход), то можно считать k – константой, а процесс – реакцией первого порядка.

6.2. Реакции второго порядка

В реакциях второго порядка можно выделить три варианта.

Например, в реакции участвуют два разных реагента и их начальные концентрации равны



Пропустим промежуточные вычисления и сразу напишем уравнение кинетической кривой:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \cdot k \cdot \tau} . \quad (6.5)$$

Как видим, в данном типе реакций второго порядка экспоненциальная зависимость отсутствует.

6.2.1. Обратная задача

Чтобы графически определить константу скорости, постараемся привести выражение к линейному виду. Перепишем уравнение (6.5):

$$[A] + [A] \cdot [A]_0 k \tau = [A]_0 .$$

В левой части вынесем $[A]$ за скобки и после несложных преобразований получим

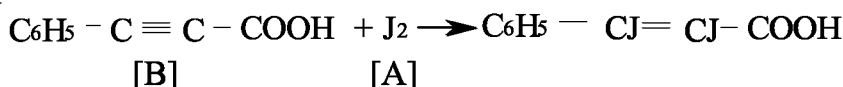
$$\frac{[A]_0}{[A]} = 1 + [A]_0 k\tau.$$

Разделим обе части на $[A]_0$ и окончательно получим

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k\tau, \quad (6.6)$$

т. е. обратная концентрация реагента линейно зависит от времени. Тангенс угла наклона прямой (6.6) – константа скорости реакции второго порядка.

Пример. Рассмотрим реакцию йодирования β -фенилпропиоловой кислоты.



В табл. 15 приведена кинетика расходования йода, причем $[A]_0 = [B]_0 = 25,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

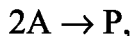
Таблица 15 – Кинетика расходования йода

τ , ч	$[\text{J}_2] \cdot 10^3$, моль/л	$1/[\text{J}_2]$, л/моль
0	25,1	39,84
1,9	21,3	46,95
4,55	17,7	56,49
6,75	15,5	64,51
11,03	12,4	80,64
23,13	7,9	126,58
29,66	6,6	151,51
46,5	4,6	217,39

На рис. 30 приведена кинетическая кривая расходования йода (1) и её анаморфоза в координатах $1/[\text{J}_2] - \tau$ (2). Как видим, зависимость прямолинейна, что позволяет из тангенса угла её наклона определить константу скорости.

Так, $k = \operatorname{tg} \varphi = \frac{140 - 39,8}{1600} = 0,0626 \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$

Если в бимолекулярной реакции участвует одно вещество:



скорость пропорциональна квадрату его концентрации. Стехиометрический коэффициент 2 входит в уравнение кинетической кривой и её линейной анаморфозы:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2[A]_0 k \tau}; \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2k\tau.$$

В этом случае, чтобы определить константу скорости, тангенс угла наклона придется разделить пополам.

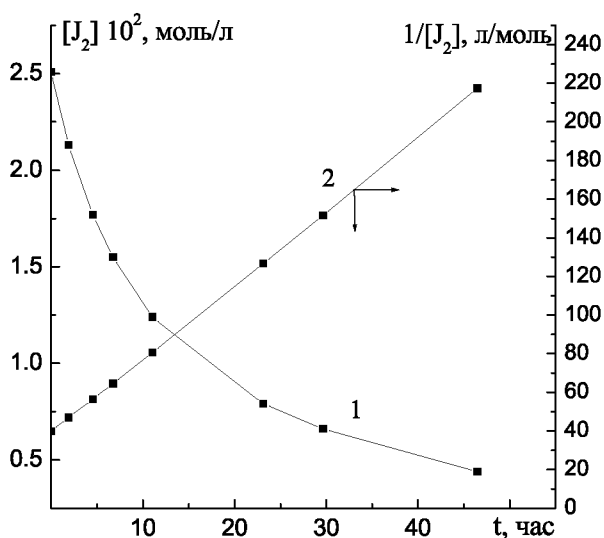


Рис. 30. Кинетика расходования J_2 (1) и её линейная анаморфоза (2)

Более сложные уравнения получаются, если в реакции участвуют два реагента с разными исходными концентрациями.



$$[A]_0 \neq [B]_0.$$

Здесь уравнение скорости

$$\frac{dx}{d\tau} = k([A]_0 - X)([B]_0 - X).$$

После интегрирования и несложных, но утомительных преобразований получим уравнение кинетической кривой для реагента А:

$$[A] = \frac{[A]_0 ([B]_0 - [A]_0)}{[B]_0 e^{k([B]_0 - [A]_0)\tau} - [A]_0}. \quad (6.7)$$

Во всех учебниках по кинетике уравнения кинетических кривых для второго реагента и продукта не выводятся. Скорее всего, потому, что концентрации последних легко вычислить из материального баланса. Так, количество образовавшегося продукта Р равно количеству превращенного реагента А, т. е.

$$[P] = [A]_0 - [A] = [A]_0 - \frac{[A]_0 ([B]_0 - [A]_0)}{[B]_0 e^{k([B]_0 - [A]_0)\tau} - [A]_0}.$$

Окончательно получим:

$$[P] = [A]_0 \left(1 - \frac{[A]_0 ([B]_0 - [A]_0)}{[B]_0 e^{k([B]_0 - [A]_0)\tau} - [A]_0} \right).$$

Второй реагент В реагирует в тех же количествах, что и реагент А, следовательно:

$$[B] = [B]_0 - ([A]_0 - [A]) = [B]_0 - [A]_0 \left(1 - \frac{[B]_0 - [A]_0}{[B]_0 e^{k([B]_0 - [A]_0)\tau} - [A]_0} \right).$$

Учитывая, что $[A]_0 - [A] = [P]$ (см. выше), то $[B] = [B]_0 - [P]$.

Выражение (6.7) получено в предположении, что $X = [A]_0 - [A]$. Поскольку наши вещества реагируют в эквимольных количествах, можно записать, что $X = [B]_0 - [B]$ и получить для В уравнение, похожее на (6.7):

$$[B] = \frac{[B]_0 ([B]_0 - [A]_0)}{[B]_0 - [A]_0 e^{-([B]_0 - [A]_0) k \tau}}.$$

Здесь мы впервые для расчета концентраций применили уравнения материального баланса. В дальнейшем мы будем широко этим пользоваться, особенно при рассмотрении сложных реакций. Использование балансовых уравнений облегчает кинетический эксперимент – позволяет по ходу опыта определять концентрации не всех компонентов системы, а только одного, легко анализируемого вещества. Остальные кинетические кривые просто вычисляются, в том числе и та, по которой будем рассчитывать константу скорости, в данном случае это расходование реагента А.

Для приведения к линейному виду выражение (6.7) перепишем так:

$$\frac{[A]_0 ([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[B]_0 [A]} = e^{k \tau ([B]_0 - [A]_0)};$$

далее прологарифмируем:

$$\ln \frac{[A]_0 ([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[B]_0 [A]} = k \tau ([B]_0 - [A]_0).$$

Логарифм в левой части можно представить суммой логарифмов:

$$\ln \frac{[A]_0}{[B]_0} + \ln \frac{([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[A]} = k \tau ([B]_0 - [A]_0);$$

и, наконец, искомое уравнение прямой:

$$\ln \frac{([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[A]} = \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} + k \tau ([B]_0 - [A]_0). \quad (6.8)$$

Ранее мы получали зависимости, тангенс угла наклона которых сразу равнялся константе. Как видим, в уравнении (6.8) тангенс содержит разность исходных концентраций реагентов.

Пример: Щелочной гидролиз α -бромпропионовой кислоты
 $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{CHBrCOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} + \text{NaBr}$.

[A] [B]

Исходные концентрации $[A]_0 = 1,07$ моль/л; $[B]_0 = 0,2$ моль/л.

За ходом реакции следили по концентрации выделяющегося иона Br^- (NaBr), который накапливается в количествах, равных превращенному количеству NaOH ($[A]_0 - [A]$). Кинетические данные представлены в *табл. 16* и на *рис. 31*.

Текущая концентрация щелочи $[A]$, необходимая для расчета логарифма, в третьем и шестом столбцах *табл. 16* вычислена по разности $[A] = [A]_0 - x$, где $x = [\text{Br}^-] = [A]_0 - [A]$ – количество щелочи, превращенное к моменту времени τ .

Таблица 16 – Кинетика гидролиза α -бромпропионовой кислоты

τ , мин	$[\text{Br}^-] \cdot 10^2$ моль/л ($[A]_0 - [A]$)	$\ln \frac{([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[A]}$	τ , мин	$[\text{Br}^-] \cdot 10^2$ моль/л ($[A]_0 - [A]$)	$\ln \frac{([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[A]}$
1,65	1,2	-1,73	19,5	9,8	-2,28
4,5	3,0	-1,81	31,9	13,3	-2,64
6,17	4,0	-1,86	43,6	15,4	-2,99
8,25	5,0	-1,91	55,2	16,8	-3,34
10,4	6,2	-1,99	69,3	18,0	-3,79
15,7	8,3	-2,13	92,4	19,1	-4,58

Исходя из этого, в уравнении (6.8) левую часть можно переписать так:

$$\ln \frac{([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[A]} = \ln \frac{[B]_0 - x}{[A]_0 - x}.$$

Окончательно получим:

$$\ln \frac{([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[A]} = \ln \frac{[B]_0 - x}{[A]_0 - x} = \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} + k\tau([B]_0 - [A]_0). \quad (6.9)$$

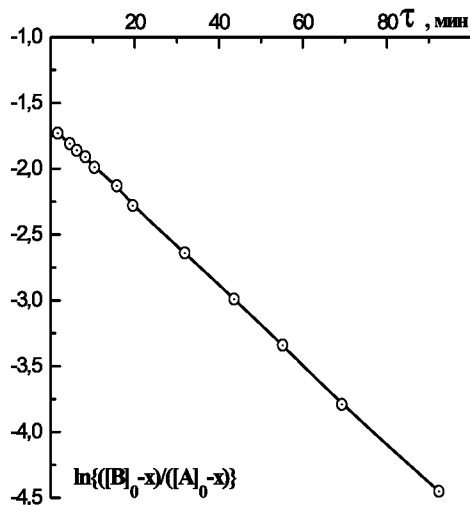


Рис. 31. К определению константы скорости второго порядка при неодинаковых исходных концентрациях реагентов

Следовательно, для решения обратной задачи можно следить за концентрацией продукта ($[\text{Br}^-] = X = [A]_0 - [A]$) или за концентрацией исходного реагента ($[A] = [\text{NaOH}]$).

Из рис. 31 получим $\text{tg} \varphi = \frac{-4,65 - (-1,65)}{100} = -0,03$. Констан-

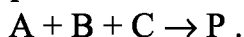
та скорости $k = \frac{\text{tg} \varphi}{([B]_0 - [A]_0)} = \frac{-0,03}{0,2 - 1,07} = 3,45 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$

Интегральные формы кинетических уравнений разнообразных реакций с двумя реагентами приведены в приложении 1.

6.3. Реакции третьего порядка

Имеются несколько вариантов тримолекулярных реакций (реакций третьего порядка).

1. Реагируют три различных вещества:



Исходные концентрации реагентов не равны $[A]_0 \neq [B]_0 \neq [C]_0$ здесь и далее $x = ([A]_0 - [A])$ – количество реагента, превращенное к моменту времени τ .

Уравнение кинетической кривой, разрешенное относительно времени весьма сложно (6.10):

$$k\tau = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)([C]_0 - [A]_0)} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} + \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)([B]_0 - [C]_0)} \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} + \frac{1}{([B]_0 - [C]_0)([C]_0 - [A]_0)} \ln \frac{[C]_0}{[C]_0 - x}. \quad (6.10)$$

2. Если реагируют два вещества и по одному из них второй порядок:



уравнение кинетической кривой:

$$\ln \frac{[A]_0 ([B]_0 - 2x)}{[B]_0 ([A]_0 - x)} + \frac{2(2[A]_0 - [B]_0)x}{[B]_0 ([B]_0 - 2x)} = k\tau (2[A]_0 - [B]_0)^2. \quad (6.11)$$

3. Если какие-либо концентрации совпадают, например $[B]_0 = [C]_0$,

$$\ln \frac{[A]_0 ([B]_0 - x)}{[B]_0 ([A]_0 - x)} + \frac{([A]_0 - [B]_0)x}{[B]_0 ([B]_0 - x)} = k\tau ([A]_0 - [B]_0)^2. \quad (6.12)$$

4. Если все три начальные концентрации одинаковы $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0$ или в реакции участвует одно вещество $3A \rightarrow P$, получим уравнение вида:

$$2k\tau = \frac{1}{([A]_0 - x)^2} - \frac{1}{[A]_0^2}. \quad (6.13)$$

Это единственное уравнение, которое можно разрешить относительно $x = [A]_0 - [A]$.

$$[A] = [A]_0 - [A]_0 \frac{\sqrt{1 + 2k[A]_0^2} - 1}{\sqrt{1 + 2k[A]_0^2} \tau}. \quad (6.14)$$

Как видим, и в этом случае невозможно привести выражение к линейному виду, так что в этом и во всех вышеперечисленных случаях константу скорости находят, подставляя в уравнения (6.10)–(6.14) соответствующие пары значений *концентрация – время*, и решая их относительно k . Полученный ряд значений k проверяется на отсутствие систематического хода.

Порядок реакции – величина, которую нельзя рассчитать теоретически для конкретной реакции, её можно установить только на основании данных, полученных на основании химического эксперимента. Практика показывает, что большинство реакций имеют первый или второй порядок. Реакции третьего порядка крайне редки. Более того, многие реакции с «установленным» третьим порядком при детальном изучении оказываются состоящими из двух реакций (второго и первого порядка).

Элементарный акт химического взаимодействия, приводящий к появлению продуктов реакции, происходит при столкновении реагирующих частиц. Очевидно, что вероятность встречи двух частиц в некоторой точке пространства гораздо более высокая, чем вероятность встречи для трех частиц. По этой причине реакций второго порядка гораздо больше, чем реакций третьего порядка. О возможности протекания реакций более высоких порядков говорить вообще не приходится.

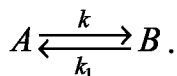
С другой стороны, знание порядка отдельной реакции ещё ничего не говорит о механизме, по которому она протекает. Например, если экспериментально определен первый кинетический порядок реакции, это отнюдь не означает, что реакция является простой. Экспериментально определяемый порядок может быть псевдопорядком или указывать на то, что исследуемая реакция является сложной, а поведение системы определяется

некоторой лимитирующей стадией, которая имеет такой же порядок, который определен опытным путем. Однозначно можно утверждать, что наличие дробного или отрицательного порядка свидетельствует о сложном механизме протекания процесса. Некоторые реакции имеют нулевой порядок. Такой порядок характерен либо для сложных реакций, либо для простых реакций, идущих по особому механизму, обеспечивающему такие энергетические условия протекания процесса, при которых скорость реакции не зависит от концентрации.

6.4. Обратимые реакции первого порядка

Обратимые реакции с точки зрения кинетики занимают промежуточное место между простыми и сложными реакциями. Равновесная реакция обладает признаками простой реакции (в ходе неё преодолевается только один энергетический барьер, в результате получается только один ряд продуктов). Одновременно можно усмотреть и признаки типично сложной реакции (реакций всё-таки две – прямая и обратная, из исходного реагента *последовательно* образуется продукт, снова переходящий в реагент по циклическому маршруту). Поэтому в некоторых учебниках равновесные процессы изучают в разделе простых реакций, в других их относят к сложным.

В обратимых реакциях первого порядка обе стадии, прямая и обратная, протекают по закону первого порядка:



Физическая и химическая сущности обратимых процессов нам уже известны, напомним только, что через некоторое время после начала реакции скорости прямой и обратной реакции уравниваются, т. е. наступает химическое равновесие. Поэтому обратимые реакции никогда не идут до конца. В момент достижения равновесия концентрации компонентов перестают

изменяться. Такие концентрации называются равновесными и помечаются черточкой сверху $[\overline{A}]$. Общая скорость процесса – разность скоростей прямой и обратной реакции. В момент достижения равновесия общая скорость равна нулю.

Важной характеристикой обратимых реакций является константа равновесия, т. е. отношение констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K = \frac{k}{k_1} = \frac{[\overline{B}]}{[\overline{A}]}.$$

В общем случае в исходной смеси могут присутствовать некоторые количества продукта, т. е. $[B]_0 \neq 0$.

Если обозначить через x количество молей реагента A , прореагировавшее к моменту времени τ , т. е.

$$x = [A]_0 - [A] = [B] - [B]_0,$$

затем выразить через x общую скорость процесса ($dx/d\tau$), то после интегрирования получим следующее выражение:

$$x = \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1 + K} \left(1 - e^{-(k+k_1)\tau} \right). \quad (6.15)$$

К моменту достижения равновесия (при $\tau \rightarrow \infty$) прореагирует

$$\overline{x} = ([A]_0 - [\overline{A}]) = \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1 + K}. \quad (6.16)$$

Из уравнения (6.15) можно получить выражение для кинетической кривой расходования реагента A :

$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + K} + \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1 + K} e^{-(k+k_1)\tau}. \quad (6.17)$$

При $\tau \rightarrow \infty$ равновесное значение

$$[\overline{A}] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + K}. \quad (6.18)$$

С учетом (6.16) и (6.18) уравнение кинетической кривой для исходного реагента можно выразить через равновесные концентрации:

$$[A] = \overline{[A]} + ([A]_0 - \overline{[A]}) e^{-(k+k_1)\tau}. \quad (6.19)$$

Аналогично, учитывая, что $x = [B] - [B]_0$, для конечного продукта В получим:

$$[B] = \frac{K}{1+K} ([A]_0 + [B]_0) - \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1+K} e^{-(k+k_1)\tau}; \quad (6.20)$$

$$[B] = \overline{[B]} - (\overline{[B]} - [B]_0) e^{-(k+k_1)\tau}. \quad (6.21)$$

6.4.1. Обратная задача

Обратную задачу решаем в два этапа.

1. Из экспериментальных данных определяем константу равновесия

$$K = \frac{\overline{[B]}}{\overline{[A]}} = \frac{[B]_0 + \bar{x}}{[A]_0 - \bar{x}}.$$

Поскольку $\bar{x} = \overline{[B]} - [B]_0 = [A]_0 - \overline{[A]}$, то

$$K = \frac{\overline{[B]}}{[A]_0 + [B]_0 - \overline{[B]}} = \frac{[B]_0 + [A]_0 - \overline{[A]}}{\overline{[A]}}.$$

Таким образом, достаточно знать только одну равновесную концентрацию. При этом, конечно, нужно довести реакцию до равновесия.

2. Зная текущие и равновесные концентрации, из уравнения (6.19) определяем сумму констант $k + k_1$:

$$[A] - \overline{[A]} = ([A]_0 - \overline{[A]}) e^{-(k+k_1)\tau}.$$

Прологарифмируем

$$\ln([A] - \overline{[A]}) = \ln([A]_0 - \overline{[A]}) - (k + k_1)\tau. \quad (6.22)$$

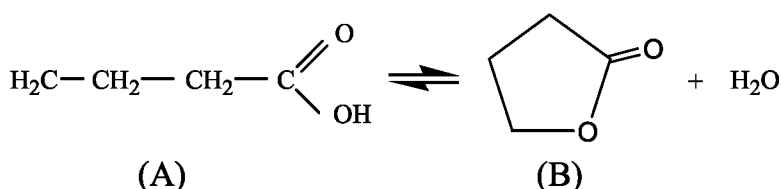
Эта функция линейна во времени. Сумму констант определяем как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln([\overline{A}] - [\overline{A}]) - \tau$. Аналогично, из кинетической кривой для В (6.21), можно получить

$$\ln([\overline{B}] - [B]) = \ln([\overline{B}] - [B]_0) - (k + k_1) \tau. \quad (6.23)$$

Имея отношение констант (K) и сумму ($k + k_1$), нетрудно определить константы порознь:

$$k = \frac{K}{1 + K} (k + k_1); \quad k_1 = \frac{k}{K} = \frac{k + k_1}{1 + K}. \quad (6.24)$$

Пример. Реакция превращения γ -оксимасляной кислоты в лактон.



Исходная концентрация кислоты $[A]_0 = 0,1833$ моль/л. Реакция проводится в водном растворе, так что $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, и можно считать, что обратный процесс также является реакцией первого порядка. За реакцией следили по концентрации лактона (B). Ниже приведена кинетика его накопления (табл. 17, рис. 32).

Таблица 17 – Кинетика накопления лактона γ -оксимасляной кислоты

$\tau, \text{ч}$	0	0,35	0,6	1,08	1,33	2,66	3,66	47	60
$[\text{B}] \cdot 10^2, \text{ моль/л}$	0	2,4	3,7	6,1	7,1	10,3	11,5	13,28	13,28
$\ln([\overline{B}] - [B])$	-2,02	-2,22	-2,35	-2,63	-2,78	-3,15	-4,03	—	—

Равновесная концентрация лактона достигается через двое суток и составляет $\bar{x} = [\bar{B}] = 13.28 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($\bar{x} = [\bar{B}] - [B]_0$).

Определяем константу равновесия:

$$K = \frac{[\bar{B}]}{[\bar{A}]} = \frac{[B]_0 + \bar{x}}{[A]_0 - \bar{x}} = \frac{\bar{x}}{[A]_0 - \bar{x}} = \frac{0,1328}{0,1823 - 0,1328} = 2,68.$$

Построим прямую в координатах уравнения (6.23) (рис. 32).

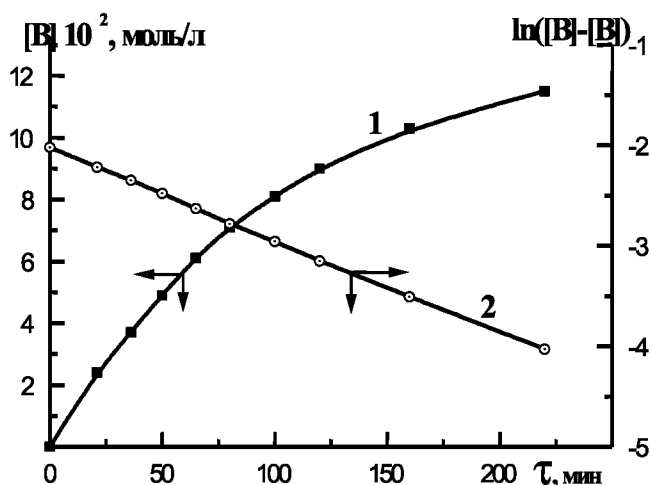


Рис. 32. Кинетическая кривая образования лактона γ-оксимасляной кислоты (1) и её анаморфоза (2) в координатах уравнения (6.23)

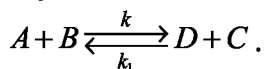
Сумма констант $\text{tg}\varphi = (k + k_1) = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Отсюда, по (6.24):

$$k = \frac{K}{1+K} (k + k_1) = \frac{2,68}{1+2,68} \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

$$k_1 = \frac{(k + k_1)}{1+K} = \frac{1,56 \cdot 10^{-4}}{1+2,68} = 0,42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

6.5. Обратимые реакции второго порядка

Это реакции, в которых, по крайней мере, одна (прямая или обратная реакция) протекает по закону второго порядка. Всего таких реакций восемь типов, и все они в кинетическом отношении аналогичны друг другу. Рассмотрим самый сложный случай, когда скорости обеих реакций пропорциональны произведению концентраций двух веществ.



Константу равновесия выразим через количества реагентов и продуктов, превращенных и образовавшихся к моменту достижения равновесия:

$$K = \frac{([D]_0 + \bar{x})([C]_0 + \bar{x})}{([A]_0 - \bar{x})([B]_0 - \bar{x})}. \quad (6.25)$$

Выражение (6.25) можно записать в виде квадратного уравнения, из которого можно найти величину \bar{x} :

$$(K-1)\bar{x}^2 - \{K([A]_0 + [B]_0) + [D]_0 + [C]_0\}\bar{x} + K[A]_0[B]_0 - [D]_0[C]_0 = 0.$$

Как известно из элементарной алгебры, квадратный полином имеет два корня, второй из которых (\bar{x}'), не имеет физического смысла (отрицательный, или $\bar{x}' > [A]_0$), и его обычно отбрасывают. Однако в данном случае этот корень весьма пригодится при решении обратной задачи. Для этого вспомним одно из свойств квадратных уравнений: *сумма корней квадратного уравнения равна отношению коэффициента при x к коэффициенту при x^2 со знаком минус*. В нашем случае

$$\bar{x} + \bar{x}' = \frac{1}{K-1} \{K([A]_0 + [B]_0) + [D]_0 + [C]_0\}. \quad (6.26)$$

Если, как и в случае реакций первого порядка, выразить скорость процесса и концентрации компонентов с учетом x , а затем проинтегрировать полученное выражение, то решение запишется так:

$$\ln \left(\left| \frac{\bar{x}}{\bar{x}'} \right| \left| \frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right| \right) = (\bar{x}' - \bar{x})(k - k_1) \tau. \quad (6.27)$$

Во всех остальных случаях обратимых реакций второго порядка можно получить во многом аналогичные выражения:

$$\ln \left(\left| \frac{\bar{x}}{\bar{x}'} \right| \left| \frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right| \right) = (\bar{x}' - \bar{x}) q \tau, \quad (6.28)$$

где \bar{x} – равновесное значение x ; q – некоторая функция k и k_1 . Изменяются лишь выражения для \bar{x}' и q . В табл. 18 приведены формулы для определения K и параметров q и $(\bar{x} + \bar{x}')$ для реакций различных типов. Логарифм в левой части уравнения (6.28) представим как сумму логарифмов и произведём некоторые преобразования:

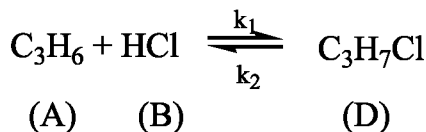
$$\ln \left| \frac{\bar{x}}{\bar{x}'} \right| + \ln \left| \frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right| = (\bar{x}' - \bar{x}) q \tau; \quad \ln \frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} = \ln \frac{\bar{x}'}{\bar{x}} + (\bar{x}' - \bar{x}) q \tau. \quad (6.29)$$

Эта функция линейна во времени.

6.5.1. Обратная задача

Обратная задача решается следующим образом. Величина \bar{x} определяется из опытных данных, если известны состав исходной смеси и состав равновесной смеси. Зная \bar{x} , по (6.25) можно определить K , а по (6.26) – \bar{x}' . После этого из тангенса угла наклона зависимости (6.29) определяют параметр q , связанный с одной или обеими константами скоростей. Зная K и q , легко определить константы скоростей порознь.

Пример. В качестве примера рассмотрим реакцию гидрохлорирования пропилена:



Выражение для скорости $W = k[A][B] - k_1 [D]$. Реакция относится к типу (5), табл. 18, так что константа равновесия

$$K = \frac{[D]_0 + \bar{x}}{([A]_0 - \bar{x})([B]_0 - \bar{x})}.$$

$$\text{Сумма корней } (\bar{x} + \bar{x}') = \frac{K([A]_0 + [B]_0) + 1}{K}, \text{ параметр } q = k.$$

Исходные концентрации пропилена (А) и хлористого водорода (В) равны: $[A]_0 = [B]_0 = 7,42 \cdot 10^{-3}$ моль/л. За реакцией следили по накоплению конечного продукта (табл. 19, рис. 33).

Таблица 18 – Кинетика накопления хлористого изопропила

τ , мин	0	5	10	20	35	60	80	120	140	160
$X = [D] \cdot 10^3$, моль/л	0	0,5	1,0	2,0	3,0	3,6	4,0	4,25	4,3	4,3
$\ln \left \frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right $	1,09	1,17	1,27	1,54	2,02	2,57	3,38	–	–	–

Равновесное значение $\bar{x} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($\bar{x} = [D] - [D]_0$). Вычисляем константу равновесия, помня, что $[D]_0 = 0$.

$$K = \frac{4,3 \cdot 10^{-3}}{(7,42 \cdot 10^{-3} - 4,3 \cdot 10^{-3})^2} = 441,7 \text{ л/моль}.$$

Сумма корней

$$(\bar{x} + \bar{x}') = \frac{441,7(7,42 + 7,42) \cdot 10^{-3} + 1}{441,7} = 17,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Отсюда $\bar{x}' = (17,1 - 4,3) \cdot 10^{-3} = 12,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Построим зависимость в координатах $\ln \left| \frac{(\bar{x}' - x)}{(\bar{x} - x)} \right| - \tau$ (рис. 33).

Из тангенса угла наклона прямой имеем:

$$\operatorname{tg} \varphi = (\bar{x}' - x)q = (\bar{x}' - x)k = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Таблица 19 – Формулы для определения констант равновесия K , параметров \bar{x} и q в уравнении (6.28) для обратимых реакций второго порядка различных типов

№ п/п	Скорость реакции	K	$\frac{\bar{x} + \bar{x}}{(x + \bar{x})}$	q
1	$k[A][B] - k_1[C][D]$	$\frac{([D]_0 + \bar{x})([C]_0 + \bar{x})}{([A]_0 - \bar{x})([B]_0 - \bar{x})}$	$\frac{K([A]_0 + [B]_0) + [C]_0 + [D]_0}{K - 1}$	$k - k_1$
2	$k[A][B] - k_1[C]^2$	$\frac{[C]_0 + 2\bar{x}}{([A]_0 - \bar{x})([B]_0 - \bar{x})}$	$\frac{K([A]_0 + [B]_0) + 4[C]_0}{K - 4}$	$k - 4k_1$
3	$k[A]^2 - k_1[C][D]$	$\frac{([C]_0 + \bar{x})([D]_0 + \bar{x})}{([A]_0 - 2\bar{x})^2}$	$\frac{4K[A]_0 + [C]_0 + [D]_0}{4K - 1}$	$4k - k_1$
4	$k[A]^2 - k_1[C]^2$	$\frac{([C]_0 + 2\bar{x})^2}{([A]_0 - 2\bar{x})^2}$	$\frac{[A]_0 + [C]_0}{K - 1}$	$4(k - k_1)$
5	$k[A][B] - k_1[C]$	$\frac{[C]_0 + \bar{x}}{([A]_0 - \bar{x})([C]_0 - \bar{x})}$	$\frac{K([A]_0 + [B]_0) + 1}{K}$	k
6	$k[A]^2 - k_1[C]$	$\frac{[C]_0 + \bar{x}}{([A]_0 - 2\bar{x})^2}$	$\frac{4K[A]_0 + 1}{4K}$	$4k$
7	$k[A] - k_1[C][D]$	$\frac{([C]_0 + \bar{x})([D]_0 + \bar{x})}{[A]_0 - \bar{x}}$	$K + [C]_0 + [D]_0$	k_1
8	$k[A] - k_1[C]^2$	$\frac{([C]_0 + 2\bar{x})^2}{[A]_0 - \bar{x}}$	$K + 4[C]_0$	$4k_1$

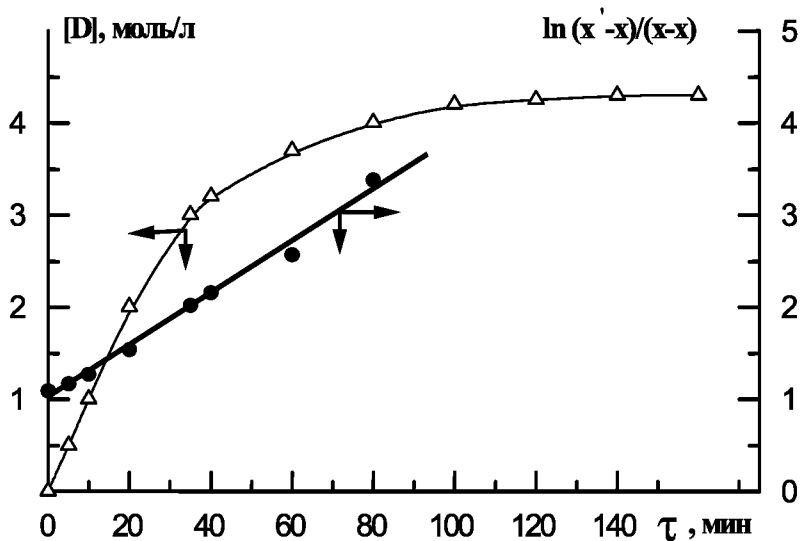


Рис. 33. Кинетика накопления продукта обратимой реакции и её анаморфоза в координатах уравнения (6.29)

Тогда $k = \frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{(12,8 - 4,3) \cdot 10^{-3}} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с};$

$$k_1 = \frac{k}{K} = \frac{5,3 \cdot 10^{-2}}{445} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

ГЛАВА 7. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Сложная реакция состоит из нескольких элементарных стадий, связанных друг с другом через исходные вещества и промежуточные продукты. Различают последовательные, параллельные и последовательно-параллельные сложные реакции. Решение обратной задачи в кинетике подобных реакций нередко оказывается весьма непростым, и её не всегда удается решить однозначно.

С точки зрения механизма, сложная химическая реакция есть определенный набор простых реакций. Сложным реакциям соответствуют системы дифференциальных уравнений химической кинетики, которые в большинстве случаев решить аналитически нельзя. Однако их можно решить численно. Для этого требуется только компьютер и соответствующее программное обеспечение.

Аналитические решения (если их можно получить) предпочтительнее, чем численные, поскольку они позволяют с помощью обычных методов исследовать математические свойства решения и находить константы из экспериментальных кинетических кривых.

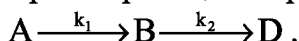
При рассмотрении сложных реакций применяют принцип независимости: «Если в системе протекают несколько реакций, то скорость каждой из них прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ и независима от других реакций». Полное изменение концентрации данного компонента является суммой всех этих независимых изменений. Константа скорости элементарной химической реакции не зависит от того, протекает ли в системе другая реакция. Другими словами, протекающая в системе реакция «не знает», что одновременно идет и другая реакция с тем же исходным реагентом.

Большое значение при кинетическом анализе сложных реакций имеют приближенные методы квазистационарных

и квазиравновесных концентраций, которые будут рассмотрены ниже.

7.1. Последовательные реакции

В последовательных реакциях продукт одной реакции является исходным реагентом в другой и т. д. Конечный продукт в таких реакциях образуется не сразу, а через один или несколько промежуточных продуктов. Рассмотрим простейший случай из двух стадий, обе из которых – реакции первого порядка:



Уравнение кинетической кривой для исходного реагента А, который расходуется по закону первого порядка нам уже известно:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 \tau}. \quad (7.1)$$

Если подставить выражение (7.1) в дифференциальное уравнение скорости накопления промежуточного продукта В и проинтегрировать его, то получим соответствующее уравнение:

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}). \quad (7.2)$$

При $\tau = 0$ и $\tau \rightarrow \infty$ функция обращается в нуль, т. е. кривая проходит через максимум. Из уравнения (7.2) видно, что промежуточный продукт экспоненциально накапливается и одновременно экспоненциально же расходуется.

Уравнение кинетической кривой для конечного продукта D выводится на основании материального баланса процесса

$$[D] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 \tau}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 \tau}}{k_2 - k_1} \right). \quad (7.3)$$

Скорость накопления конечного продукта в любой момент времени пропорциональна концентрации промежуточного продукта В, т. е. растёт с увеличением [В], достигает максимального значения, затем убывает. Следовательно, кинетическая

кривая для $[D]$ представляет собой S-образную кривую (рис. 34, вар. 1). Однако такие «классические» кинетические кривые получаются, только когда константы скоростей обеих стадий – величины одного порядка.

Если скорость накопления промежуточного продукта гораздо выше скорости его расходования ($k_1 \gg k_2$), то аналитически ощутимая концентрация конечного продукта D начинает накапливаться довольно поздно, имеется большой индукционный период. Прервав опыт слишком рано, конечный продукт можно совсем не заметить и неправильно истолковать механизм процесса (похоже на простую реакцию $A \rightarrow B$). Такая ситуация изображена на рис. 34 (вар. 2).

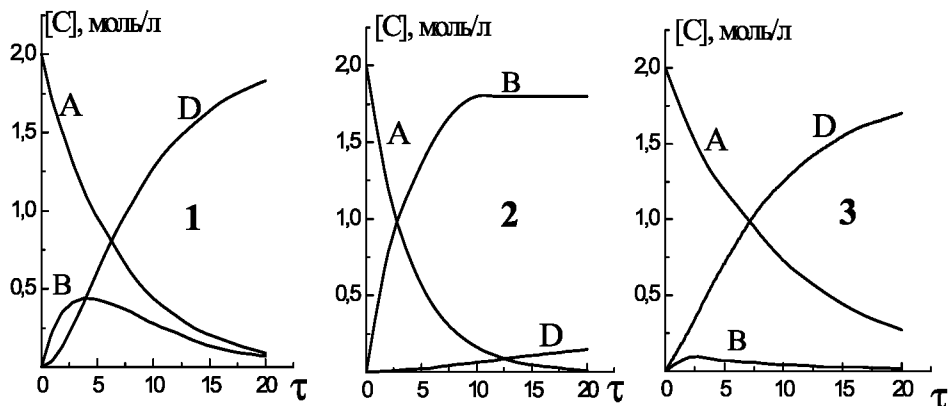


Рис. 34. Вид кинетических кривых при различных соотношениях констант скоростей отдельных стадий: 1 – $k_1 \approx k_2$; 2 – $k_1 \ll k_2$; 3 – $k_1 \gg k_2$

Если же $k_2 \gg k_1$, то промежуточный продукт B , не успев образоваться, тотчас расходуется. Теперь уже промежуточный продукт B можно не заметить и снова неправильно истолковать механизм реакции (имитация простой реакции $A \rightarrow D$). Эта ситуация – на рис. 34 (вар. 3).

Что же делать в этих случаях? Выход есть! Вспомним, что более чувствительны к температуре те реакции, у которых выше энергия активации. В двух последних примерах сильно

различаются константы скоростей отдельных стадий, следовательно, различаются и энергии активации, и, если мы проведем опыт при другой температуре, кинетическая картина изменится. Так, при $k_1 \gg k_2$ (рис. 34 (2)) повышение температуры приведет к ускорению накопления конечного продукта, а при $k_2 \gg k_1$ (рис. 34 (3)) понижение температуры снизит скорость расходования промежуточного продукта В. Таким образом, изменяя условия проведения опыта, можно «вытянуть» кинетическую кривую нужного компонента до приемлемого уровня. Это нужно делать и когда нам доподлинно известно, что реакция последовательная, и, тем более, когда мы впервые беремся за изучение реакции с неизвестным механизмом.

Приведем пример из собственного опыта авторов. Известно, что ароматические кетоны при взаимодействии с диалкилфосфористыми кислотами образуют α -оксифосфонаты, которые далее можно превратить в соответствующие фосфаты. Это известная в фосфорорганической химии «фосфонат – фосфатная перегруппировка». По аналогии с реакциями, описанными в литературе, взаимодействие диметилиндандиона с диэтилфосфористой кислотой проводили в довольно жестких условиях (130–160°C), однако в продуктах находили только фосфат.

Однажды смесь исходных реагентов в запаянной ампуле была оставлена на ночь (в рабочее время отвлеклись на другие дела). Наутро в ампуле были обнаружены великолепные пластинчатые кристаллы долгожданного α -оксифосфоната, который безуспешно пытались получить при высокой температуре.

Здесь реализовались оба случая, изображенные на рис. 34. Неожданная специфика циклических β -дикетонов и заключалась в том, что они образуют α -оксифосфонат уже при комнатной температуре, при этом скорость его расходования резко снижена, фосфата практически нет (рис. 34 (2)). В жестких условиях скорость второй стадии резко повышается, и, в соответст-

вии с рис. 34 (3), вполне закономерно мы видим только конечный продукт – фосфат.

В заключение можно еще раз повторить: *приступая к исследованию, спланируйте работу так, чтобы провести, по крайней мере, первые опыты в возможно более широком интервале температур и времён.* Как видно из вышеизложенного, это полезно не только кинетикам, но и чистым синтетикам и технологам.

А в качестве шутки примите еще один совет: никогда не торопитесь быстрее провести опыт!

В химической технологии очень часто именно промежуточный продукт является целевым, например, гидропероксид при жидкофазном окислении кумола, поэтому важно знать максимальную его концентрацию и время ее достижения. Максимально возможная концентрация промежуточного продукта В определяется отношением констант скоростей отдельных стадий ($q = k_2/k_1$):

$$[B]_{\max} = \frac{[A]_0}{q-1} \left(e^{-\frac{\ln q}{q-1}} - e^{-\frac{q \ln q}{q-1}} \right). \quad (7.4)$$

Ещё одна важная, в том числе и для решения обратной задачи, величина – время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}. \quad (7.5)$$

7.1.1. Обратная задача

В зависимости от того, какими данными располагает исследователь, используют три подхода.

1. Имеется полное экспериментальное описание. Не обязательно определять концентрации всех трёх компонентов. Дос-

таточно следить за концентрациями двух веществ, третью находят из материального баланса:

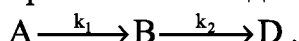
$$[A]_0 - [A] = [B] + [D].$$

Не безразлично, какая из трёх концентраций не измеряется. Например, если $[B]$ невелика, тогда $[A] + [D]$ близки к $[A]_0$, и $[B]$ получается из значений $[A]$, $[D]$ и $[A]_0$ как малая разность больших величин, что сопряжено с серьёзной погрешностью. Если кинетические кривые получены с высокой точностью, допускающей нахождение производных (построение касательных), то константы можно получить из зависимостей скорости от соответствующих концентраций:

константу k_1 из $W_A = -k_1[A]$,

константу k_2 из $W_D = -k_2[B]$.

Пример. Пусть протекает последовательная реакция:



Исходная концентрация реагента $[A]_0 = 0,02$ моль/л. Кинетика расходования реагента и накопления продуктов приведена в табл. 20. На рис. 35 представлены вполне «классические» кинетические кривые, характерные для последовательных реакций.

Таблица 20 – Кинетика протекания последовательной реакции

τ , мин	$[A] \cdot 10^2$, моль/л	$[B] \cdot 10^3$, моль/л	$[D] \cdot 10^2$, моль/л	$\ln([A]_0/[A])$	$W_D \cdot 10^5$, моль/л·с
0	2	0	0	0	0
1	1,7	2,3	0,04	0,162	—
2*	1,48	3,6	0,15	0,301	2,2
3	1,27	4,2	0,29	0,454	—
4*	1,09	4,4	0,45	0,607	2,69
6*	0,84	4,1	0,77	0,868	2,5
8*	0,6	3,5	1,04	1,204	2,1
10*	0,44	2,8	1,27	1,514	1,74
12	0,33	2,2	1,45	1,802	—
14*	0,24	1,6	1,58	2,12	0,986
16	0,18	1,2	1,69	—	—
18	0,13	0,9	1,77	—	—
20	0,09	0,7	1,83	—	—

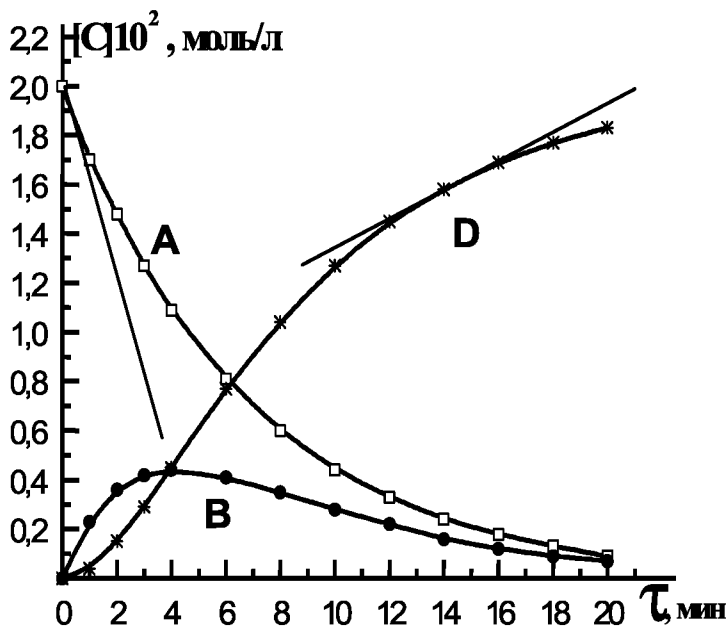


Рис. 35. Кинетика расходования реагента и накопления продуктов в последовательных реакциях

На первом этапе обрабатываем кинетическую кривую для исходного реагента А, как для реакции первого порядка, через полулогарифмическую анаморфозу в координатах $\ln([A]_0/[A]) - \tau$ (рис. 36). Из тангенса угла наклона прямой находим k_1 .

$$k_1 = \operatorname{tg} \varphi = \frac{1,2}{8 \cdot 60} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Эту же константу можно найти непосредственно из кинетической кривой для А. Для этого проводим касательную к кривой в начальной точке. Тангенс угла наклона касательной численно равен начальной скорости расходования реагента.

$$W_A = \operatorname{tg} \varphi = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{7 \cdot 60} = 4,67 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Отсюда
$$k_1 = \frac{W_0}{[A]_0} = \frac{4,67 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Однако этот метод связан с графическим дифференцированием, поэтому менее точен. Легче провести прямую через несколько точек (рис. 36), чем правильно построить касательную.

На следующем этапе определяем скорости накопления конечного продукта D. Для этого придётся построить касательные в нескольких точках кинетической кривой накопления D. Эти точки помечены в табл. 20 звёздочкой. Из тангенсов углов наклона касательных вычисляем скорости W_D , которые приведены в соответствующей графе табл. 20. Скорость накопления W_D в любой момент времени прямо пропорциональна концентрации [B] (рис. 37). Из тангенса угла наклона прямой в координатах $W_D - [B]$ определяем k_2 :

$$k_2 = \operatorname{tg} \varphi = \frac{2,6 \cdot 10^{-5} - 0,9 \cdot 10^{-5}}{4,25 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{2,75 \cdot 10^{-3}} = 6,18 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

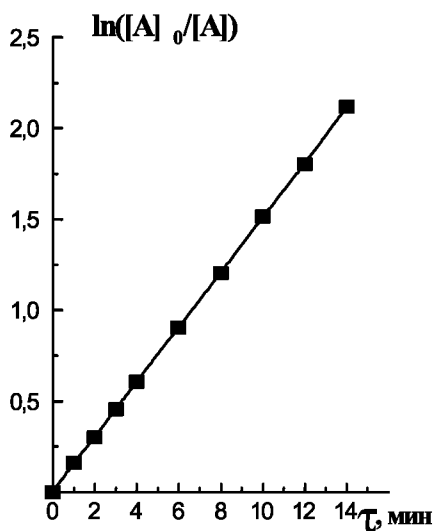


Рис. 36. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой — расходования реагента

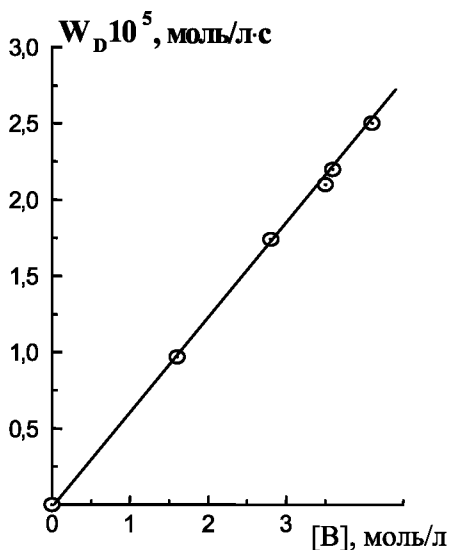


Рис. 37. Зависимость скорости накопления конечного продукта от концентрации промежуточного продукта

Константу k_2 , не строя зависимость (рис. 37), можно определить из максимального значения скорости W_D . На кривой накопления В (рис. 35) находим его максимальную концентрацию – $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Она накопилась к моменту $\tau = 4$ мин. На кривой накопления конечного продукта D находим соответствующую этому времени точку и проводим касательную. Это как раз точка перегиба кривой, и пусть нас не смущает то, что касательная расположена не с одной стороны кривой, а пересекает её. Максимальную скорость накопления ($2,69 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с) определяем по тангенсу угла наклона. Тогда

$$k_2 = \frac{W_{D_{\max}}}{[B]_{\max}} = \frac{2,69 \cdot 10^{-5}}{4,4 \cdot 10^{-3}} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Однако для этого метода нужно исключительно точно экспериментально определить конфигурацию кривой вблизи максимума (поймать максимум), что не всегда возможно.

2. Имеются кинетические кривые для двух компонентов, но из-за малого количества точек или большого разброса данных надёжные значения скорости по касательным получить нельзя. В зависимости от набора данных поступают по-разному.

а) Если есть данные для пары А и В, то из кинетической кривой расходования А находим k_1 . Значение k_1 подставляем в уравнение (7.2) для концентрации [В] и решаем его относительно k_2 . Для надёжности вычисляем k_2 для нескольких пар значений [В] и τ и усредняем.

б) Если есть данные для пары А и D, то k_1 , найденную из кинетической кривой для А, подставляем в уравнение (7.3) для концентрации D и решаем относительно k_2 .

3. Получены кинетические кривые лишь по одному из компонентов. Здесь также два случая.

а) Если имеется кинетическая кривая только для А, то можно найти k_1 и в принципе нельзя определить k_2 .

б) В случае если имеется кривая для [В] (или для [D]), то константы скоростей находят минимизацией соответствующих

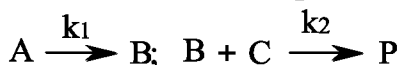
функций отклонений. Например, в случае зависимости $[B]$ от τ минимизируют по k_1 и k_2 сумму

$$S(k_1, k_2) = \sum_{z=1}^z \left\{ [B]_z - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau_z} - e^{-k_2 \tau_z}) \right\}^2.$$

Константы k_1 и k_2 можно найти из величин $[B]_{\max}$ и τ_{\max} чисто вычислительным путём. Например, отношение k_2/k_1 находят решением трансцендентного уравнения (7.4) для $[B]_{\max}$. Не обращая внимания на страшное слово «трансцендентный», в пакете Excel выбираем надстройку «поиск решения». Здесь главное – тщательно, соблюдая все скобки и правила ввести правую часть уравнения. Затем вводим $[B]_{\max} = 0,0044$ моль/л и находим $q = k_2/k_1 = 2,4494$. Подставив его в уравнение (7.5) для τ_{\max} , находим разность $k_2 - k_1 = 3,7327 \cdot 10^{-3}$. Имея отношение констант и их разность, вычисляем константы порознь – $k_1 = 2,575 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 6,308 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Как видим, различные методы дают близкие, но всё-таки разные значения констант.

Даже при наличии всего двух элементарных стадий кинетические уравнения последовательной реакции значительно усложняются, если хотя бы одна из них протекает по закону второго порядка.

Например, в последовательной реакции



образующийся на первой стадии промежуточный продукт B взаимодействует на второй стадии с реагентом C . Общий ход кинетических кривых аналогичен поведению веществ в последовательной реакции первого порядка, добавляется лишь кривая расходования C . Реагент A расходуется экспоненциально (уравнение (7.1)), аналитические выражения для остальных компонентов при условии отсутствия в исходной смеси промежуточных и конечных продуктов приведены ниже:

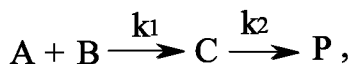
$$\begin{aligned}
[B] &= \frac{\left[(1 - e^{-k_1 \tau}) k_2 [C]_0 \alpha(\tau) - e^{\frac{k_1^2 \tau - k_2 [A]_0}{k_1}} + \beta \right] [A]_0}{k_2 [C]_0 \alpha(\tau) + \beta} - \\
&\quad \frac{k_2 [C]_0^2 \alpha(\tau) + \left[e^{\frac{k_2 [-A]_0 e^{-k_1 \tau} - k_1 ([A]_0 - [C]_0) \tau}{k_1}} - \beta \right] [C]_0}{k_2 [C]_0 \alpha(\tau) + \beta} \\
[C] &= \frac{e^{\frac{-k_2 [A]_0 e^{-k_1 \tau} - k_2 ([A]_0 - [C]_0)}{k_1}}}{k_2 \alpha(\tau) - \frac{\beta}{[C]_0}}.
\end{aligned}$$

Здесь $\beta = e^{\frac{k_2 [A]_0}{k_1}}$. Функция $\alpha(\tau)$ выражается интегралом со вспомогательной переменной U . Независимая переменная τ служит верхним пределом интегрирования:

$$\alpha(\tau) = \int_0^\tau e^{\frac{-k_2}{k_1} [k_1 ([A]_0 - [C]_0) U + [A]_0 e^{-k_1 U}]} dU.$$

Такой интеграл может быть рассчитан только численно.

Если промежуточный продукт образуется при взаимодействии двух различных веществ



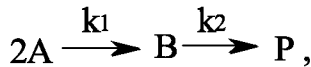
то при $\tau = 0$ $[A] = [A]_0$, $[B] = [B]_0$, $[C] = [P] = 0$ уравнения кинетических кривых для этой схемы:

$$\begin{aligned}
[A] &= [A]_0 \frac{[B]_0 - [A]_0}{[B]_0 e^{k_1 ([B]_0 - [A]_0) \tau} - [A]_0} \\
[B] &= [B]_0 - ([A]_0 - [A]) \\
[C] &= -\frac{[A]_0}{1 + [A]_0 k_1 \tau} + [B]_0 e^{-k_2 \tau} + \left\{ i e^{k_1^{-1} k_2 [A]_0^{-1} + k_2 \tau} - l i e^{k_1^{-1} k_2 [A]_0^{-1}} \right\}
\end{aligned}$$

$$[P] = [C] \cdot (1 - e^{-k_2 \tau}),$$

где $\text{lix} = \int_0^x \frac{dz}{\ln z}$ – интегральный логарифм.

Для реакции, где промежуточный продукт образуется бимолекулярно



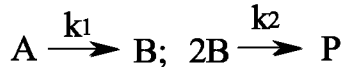
ограничимся кинетической кривой накопления и расходования промежуточного продукта:

$$[B] = \frac{1}{2} [A]_0 \{ e^{-\eta(t-1)} + \eta e^{-\eta t} [E_i(\eta t) - E_i(\eta)] \cdot t^{-1} \}$$

$$[B]_{\max} = \frac{1}{2} \eta t_{\max}^2 [A]_0,$$

где $\eta = \frac{k_2[A]_0}{k_1}$; $t = 1 + [A]_0 k_1 \tau$; E_i – интегральная показательная функция.

Еще более сложные выражения получаются, если промежуточный продукт превращается по закону второго порядка:



$$[B] = [A]_0 \left(\frac{e^{-\eta \tau}}{\eta} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{i J_1 \left[2i(\eta e^{-\eta \tau})^{\frac{1}{2}} \right] - \beta H_1^{(1)} \left[2i(\eta e^{-\eta \tau})^{\frac{1}{2}} \right]}{J_0 \left[2i(\eta e^{-\eta \tau})^{\frac{1}{2}} \right] + \beta H_0^{(1)} \left[2i(\eta e^{-\eta \tau})^{\frac{1}{2}} \right]}$$

$$[B]_{\max} = [A]_0 \left(\frac{e^{-\eta \tau_{\max}}}{\eta} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где $\eta = \frac{[A]_0 k_2}{k_1}$; $\beta = \frac{i J_1(2i\sqrt{\eta})}{H_1^{(1)}(2i\sqrt{\eta})}$; $i = \sqrt{-1}$, $J_0, J_1, H_0^{(1)}, H_1^{(1)}$ – функции Бесселя.

Когда обе стадии протекают бимолекулярно:

$$2A \xrightarrow{k_1} B; 2B \xrightarrow{k_2} P$$

$$[B] = \frac{[A]_0}{2\eta t} \left[(\alpha + 1) - 2\alpha \left(1 + \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \cdot t\alpha \right)^{-1} \right],$$

здесь $\eta = \frac{k_1}{k_2}; t = 1 + [A]_0 k_1 \tau; \alpha = (1 + 2\eta)^{\frac{1}{2}}.$

Такие сложные уравнения, конечно, не пригодны для линеаризации и непосредственного решения обратной задачи. Приведены они здесь для того, чтобы показать, что аналитические выражения кинетических кривых всё же можно получить, применяя специальные математические функции (иногда и тригонометрические). Раньше для этого требовались глубокие познания в высшей математике или приходилось обращаться к специалистам. Теперь математические пакеты Mathcad и Maple позволяют интегрировать дифференциальные уравнения и их системы в символьном виде, что дает возможность получать аналитические выражения для кинетических кривых в более или менее компактном виде.

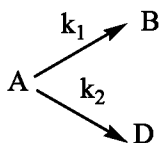
Несмотря на всю сложность приведенных выше уравнений, они вполне пригодны для решения прямой задачи, в том числе с помощью встроенных функций пакетов Mathcad и Maple.

Обратную задачу в этих случаях решают, исследуя отдельные стадии процесса, как показано в разделе, посвященном последовательно-параллельным реакциям.

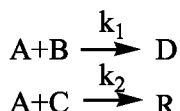
7.2. Параллельные реакции

В таких реакциях одно и то же вещество участвует одновременно в нескольких реакциях, образуя различные продукты. Существуют три типа параллельных реакций.

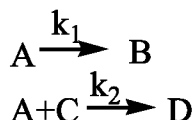
1. Вещество А одновременно распадается по двум направлениям (схема 1).



2. Вещество А само по себе устойчиво и расходуется только в реакциях с двумя или несколькими другими исходными реагентами (схема 2).

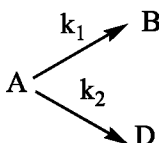


3. Вещество А неустойчиво и, реагируя с другими исходными веществами (веществом), одновременно расходуется само по себе (схема 3).

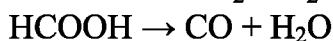
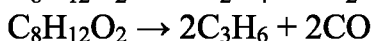
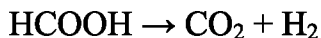


7.2.1. Превращение одного реагента в двух направлениях

Рассмотрим схему 1:



Такие реакции распада довольно многочисленны, например, разложение циклобутанона и муравьиной кислоты приводит к образованию смеси продуктов:



Уравнение кинетической кривой расходования исходного реагента А по форме такое же, как и в реакциях первого порядка, только вместо одной константы – сумма.

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)\tau}. \quad (7.6)$$

Если подставить уравнение (7.6) в дифференциальные уравнения для скорости накопления продуктов В и D и проин-

тегрировать их, то получим уравнения кинетических кривых для продуктов:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}); \quad (7.7)$$

$$[D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}). \quad (7.8)$$

Вид кинетических кривых представлен на *рис. 38*. Из уравнений (7.7) и (7.8) следует, что соотношение концентраций продуктов В и D в любой момент времени постоянно и равно

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

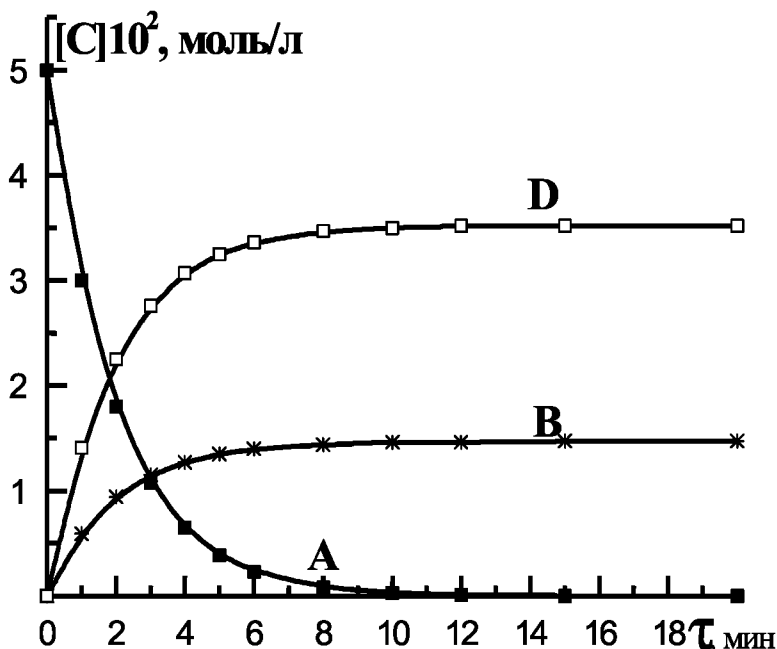


Рис. 38. Кинетика расходования реагента и накопления продуктов в параллельной реакции

7.2.2. Обратная задача

Рассмотрим варианты решения в зависимости от имеющихся экспериментальных данных.

1. Имеется полное экспериментальное описание реакции, протекающей по схеме 1. Кинетика процесса дана в *табл. 21* и на *рис. 38*. Среднее значение $[B]/[D] = 0,416$. Обратная задача решается в два этапа:

а) из соотношения $[B]/[D]$ находим $k_1/k_2 = 0,416$;

б) кинетическую кривую для А обрабатываем как для реакции первого порядка. Из тангенса угла наклона её полулогарифмической анаморфозы (*рис. 39*) находим $k_1 + k_2$.

$$(k_1 + k_2) = \operatorname{tg} \varphi = \frac{4.6}{9 \cdot 60} = 8.52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Теперь можно найти константы порознь:

$$k_2 = \frac{k_1 + k_2}{1 + \frac{k_1}{k_2}} = \frac{8.52 \cdot 10^{-3}}{1 + 0.416} = 6.01 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1};$$

$$k_1 = (k_1 + k_2) - k_2 = (8.52 - 6.01) \cdot 10^{-3};$$

$$k_1 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Таблица 21 – Кинетика протекания параллельной реакции типа 1

τ , мин	$[A] \cdot 10^2$, моль/л	$[B] \cdot 10^2$, моль/л	$[D] \cdot 10^2$, моль/л	$[B]/[D]$	$\ln[A]_0/[A]$
0	5,0	0	0	1	0
1	3,0	0,59	1,41	0,418	0,51
2	1,8	0,94	2,25	0,418	1,02
3	1,08	1,15	2,76	0,416	1,53
4	0,65	1,27	3,07	0,413	2,04
5	0,39	1,35	3,25	0,415	2,55
6	0,23	1,4	3,36	0,416	3,08
8	0,08	1,44	3,47	0,415	4,13
10	0,03	1,46	3,50	0,417	5,11
12	0,01	1,46	3,52	0,415	—
15	0,002	1,47	3,52	0,417	—
20	$1,85 \cdot 10^{-6}$	1,47	3,52	0,417	—

2. Если получены кинетические кривые только для пары А и В (или, что эквивалентно, для А и D), то по кинетической кривой расходования А определяем $k_1 + k_2$. Реакцию придётся довести до конца, до полного израсходования реагента А, чтобы определить предельную концентрацию продукта $[B]_\infty$ (или $[D]_\infty$). Зная, что $[D]_\infty = [A]_0 - [B]_\infty$ (сумма концентраций продуктов не должна превышать исходную концентрацию реагента), определяем k_1/k_2 ($[B]_\infty$ известна из эксперимента).

$$\frac{[B]_\infty}{[D]_\infty} = \frac{[B]_\infty}{[A]_0 - [B]_\infty} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Так, пользуясь данными *табл. 21*, получим:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0,0147}{0,05 - 0,0147} = 0,416.$$

Вообще говоря, реакцию не обязательно доводить до конца, так как сумма концентраций продуктов в любой момент времени равна превращенному количеству исходного реагента $[A]_0 - [A] = [B] + [D]$. Однако, чтобы воспользоваться этим обстоятельством, нужно, чтобы кинетические кривые были получены с очень высокой точностью. Слишком большой разброс экспериментальных точек или их недостаточное количество приводят к неприемлемой ошибке в вычислениях. Так что лучше пользоваться надёжно измеренными предельными концентрациями продуктов. В нашем примере исходный реагент к 20-й минуте опыта израсходовался практически полностью и концентрации $[B] = 1,47 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[D] = 3,52 \cdot 10^{-2}$ моль/л можно считать предельными.

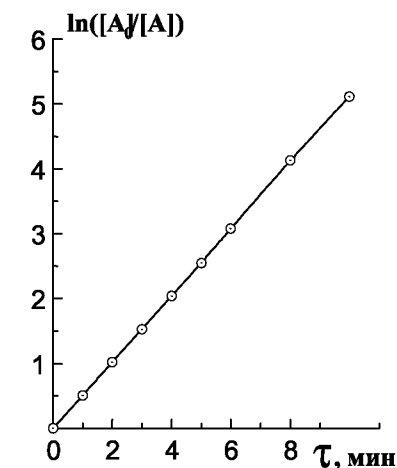


Рис. 39. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой расходования реагента

3. Если получены кинетические кривые для обоих продуктов, то по их соотношению легко определить k_1/k_2 . Затем по уравнению кинетической кривой для любого из продуктов ((7.7) или (7.8)) определяют множитель $1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}$ при соответствующих значениях τ , и далее $-k_1 + k_2$. Например, уравнение для продукта В:

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

При $\tau = 4$ мин $[B] = 1,27 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $k_1/k_2 = 0,416$; $[A]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Выразим $k_1 = 0,416k_2$.

$$1,27 \cdot 10^{-2} = \frac{0,416k_2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{k_2(1 + 0,416)} (1 - e^{-(k_1+k_2)4}),$$

$$1 - e^{-(k_1+k_2)4} = 0,864;$$

логарифмируем $-(k_1 + k_2)4 = \ln 0,135 = -1,999$;

$$(k_1 + k_2) = 0,5 \text{ мин}^{-1} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Всю эту цепочку вычислений можно выразить одной формулой:

$$(k_1 + k_2) = -\frac{1}{\tau} \ln \left[1 - \frac{[B]}{[A]_0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \right]. \quad (7.9)$$

Получили значение суммы, мало отличающееся от вычисленного ранее. Чтобы получить более точный результат, следует произвести аналогичные вычисления для нескольких пар $[B] - \tau$ и усреднить полученные величины.

4. Если известна только зависимость $[A] = f(\tau)$, то можно получить только сумму $k_1 + k_2$.

5. Если известна кинетическая кривая для одного из продуктов, например В, в том числе предельное значение $[B]_\infty$, то отношение констант определяем из материального баланса:

$$[A]_0 - [A] = [B] + [D].$$

В конце реакции $[A] = 0$; $[B] = [B]_{\infty}$; $[D]_{\infty} = [B]_{\infty} \cdot k_2/k_1$. Материальный баланс теперь выглядит так:

$$[A]_0 = [B]_{\infty} + \frac{[B]_{\infty} k_2}{k_1} = [B]_{\infty} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right),$$

а отношение констант

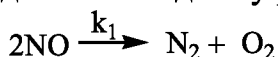
$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[A]_0}{[B]_{\infty}} - 1.$$

Пользуясь данными *табл. 21*, получим:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{1,47 \cdot 10^{-2}} - 1 = 2,401.$$

Обратите внимание на то, что это соотношение обратно тому, что мы получали ранее. Если «перевернуть» его, то получим, как и прежде, $k_1/k_2 = 0,416$. Сумму констант определяют из уравнения (7.9).

Обе параллельные реакции, протекающие по схеме 1, могут иметь второй порядок по исходному реагенту.



В этом случае уравнение кинетической кривой для реагента А записывается аналогично (6.6), только вместо одной константы – сумма $k_1 + k_2$:

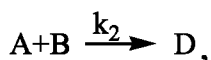
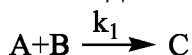
$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \cdot (k_1 + k_2) \cdot \tau}.$$

Тогда сумму констант можно определить из линейной зависимости

$$\frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 [A]} = (k_1 + k_2) \cdot \tau \quad \text{или} \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + (k_1 + k_2) \cdot \tau.$$

Отношение k_1/k_2 находим из соотношения концентраций продуктов.

Если параллельно взаимодействуют два разных реагента



сумму констант определяют из тангенса угла наклона зависимости, аналогичной (6.9):

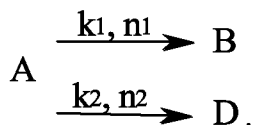
$$\ln \frac{([B]_0 - [A]_0 + [A])}{[A]} = \ln \frac{[B]_0 - x}{[A]_0 - x} = \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} + (k_1 + k_2)\tau([B]_0 - [A]_0),$$

а отношение k_1/k_2 легко найти из соотношения концентраций продуктов в любой момент времени. Таким образом, для решения обратной задачи в последних двух случаях можно пользоваться методикой, разработанной для простых реакций второго порядка.

В этих примерах для определения k_1/k_2 мы использовали соотношение концентраций продуктов в любой момент времени. Однако, если в исходной реакционной смеси уже присутствуют продукты реакции, отношение концентраций продуктов не является постоянной величиной и изменяется со временем. Так, для схемы 1, если при $\tau = 0$ $[A] = [A]_0$, $[B] = [B]_0$, $[D] = [D]_0$,

$$[B] = [B]_0 + \frac{k_1}{k_2}([D] - [D]_0)$$

В некоторых случаях по строению продуктов становится ясно, что одна из стадий параллельного процесса – реакция явно не первого порядка:



В общем случае ($n_1 \neq n_2$) порядки отдельных стадий находят из зависимостей начальных скоростей накопления продуктов $\ln W_B$ и $\ln W_D$ от $\ln[A]_0$.

Если $n_1 = n_2$, то отношение W_B/W_D постоянно в ходе реакции и не зависит от $[A]_0$ и $[A]$. Константы скорости находят из скоростей накопления продуктов:

$$k_1 = \frac{W_{0B}}{[A]_0^{n_1}}, \quad k_2 = \frac{W_{0D}}{[A]_0^{n_2}}.$$

Если измеряется кинетика только одного продукта В и исходного реагента А, то W_D определяют по разности:

$$W_D = W_A - W_B.$$

При $n_1 = n_2 = 1$ мы имеем уже рассмотренный выше «классический» случай (уравнения (7.6)–(7.8)).

При $n_1 = n_2 \neq 1$ $[B]/[D] = k_1/k_2$, $[B]/[A] = k_1/(k_1 + k_2)$. Сумму констант определяем по линейной зависимости:

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (k_1 + k_2)[A]_0^{n-1} \tau.$$

Если $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, исходный реагент расходуется со скоростью $-d[A]/d\tau = k_1[A] + k_2[A]^2$, следовательно, константы k_1 и k_2 можно измерить в опытах, меняя концентрацию исходного реагента:

$$\frac{W_{0A}}{[A]_0} = k_1 + k_2[A]_0.$$

Тангенс угла наклона этой зависимости равен k_2 , а на оси ординат отсекается k_1 .

Следует иметь в виду, что по одной кривой расходования А трудно установить наличие параллельного протекания двух реакций. Если $[A]_0$ в опыте таково, что $k_1 > k_2[A]_0$, то

$$-d[A]/d\tau = k_1[A] + k_2[A]^2 \approx (k_1 + k_2[A]_0)[A]$$

и

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_{\text{эксн}} \tau, \quad k_{\text{эксн}} = k_1 + k_2[A]_0,$$

т. е. происходит имитация мономолекулярного превращения реагента А.

Наоборот, если $k_1 < k_2[A]_0$

$$-d[A]/d\tau = k_1[A] + k_2[A]^2 \approx (k_1/[A]_0 + k_2)[A]^2$$

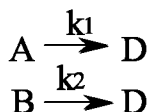
и имитируется второй порядок:

$$1/[A] - 1/[A]_0 = k_{\text{эксп}}[A]_0\tau; \quad k_{\text{эксп}} \approx k_1/[A]_0 + k_2.$$

Для того чтобы выяснить, нет ли в системе параллельной реакции с другим порядком, необходимо провести серию опытов с разными исходными концентрациями реагента и установить, не зависит ли $k_{\text{эксп}}$ от $[A]_0$. Чем шире диапазон концентраций, тем надежнее результат.

При определении порядка по зависимости $\ln W = f(\ln[A]_0)$ может случиться так, что в определенном интервале концентраций $[A]_0$ зависимость $W = k_1[A]_0 + k_2[A]_0^2$ может описываться формулой $W \approx k_1[A]^n$, $1 < n < 2$. Поэтому можно спутать случай параллельных реакций со случаем дробного порядка. Для того чтобы выяснить истину, следует провести опыты, меняя $[A]_0$ в возможно более широком интервале и строить график в координатах $W_0/[A]_0 - [A]_0$. В случае параллельных реакций 1-го и 2-го порядка $\Delta(W_0/[A]_0) \sim \Delta[A]_0$, а при дробном порядке (например, 3/2) $\Delta(W_0/[A]_0) / \Delta[A]_0$ будет меняться с увеличением $[A]_0$.

Реакции, в которых один и тот же продукт образуется из различных исходных веществ, также являются параллельными.



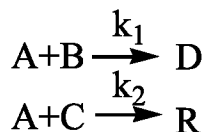
Здесь продукт образуется в двух реакциях первого порядка:

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

Константы скорости проще найти из опытов с реагентами А и В, взятыми по отдельности.

7.2.3. Две независимые реакции с общим реагентом

Рассмотрим параллельные реакции, протекающие по схеме 2.



Если провести несложные алгебраические преобразования с дифференциальными уравнениями для скоростей расходования реагентов В и С, затем проинтегрировать их, имея в виду, что $[C] = [C]_0$ при $[B] = [B]_0$, то получим любопытное соотношение:

$$\frac{[C]}{[C]_0} = \left(\frac{[B]}{[B]_0} \right)^{k_2/k_1}. \quad (7.10)$$

Материальный баланс по основным компонентам описывается следующими уравнениями:

$$[R] = [C]_0 - [C]$$

$$[D] = [B]_0 - [B]$$

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] + [C]_0 - [C].$$

Вещество В оказывается ключевым компонентом в системе. Через его концентрацию можно выразить концентрации всех других компонентов. Для этого используем соотношение (7.10) и соответствующие уравнения материального баланса.

$$[C] = [C]_0 \left(\frac{[B]}{[B]_0} \right)^{k_2/k_1}; \quad (7.11)$$

$$[R] = [C]_0 \left\{ 1 - \left(\frac{[B]}{[B]_0} \right)^{k_2/k_1} \right\}; \quad (7.12)$$

$$[D] = [B]_0 - [B]; \quad (7.13)$$

$$[A] = [A]_0 - ([B]_0 - [B]) - [C]_0 \left\{ 1 - \left(\frac{[B]}{[B]_0} \right)^{k_2/k_1} \right\}. \quad (7.14)$$

Таким образом, достаточно экспериментально определять концентрацию только одного компонента В, а все остальные кинетические кривые просто вычислить.

Однако уравнение кинетической кривой для самого ключевого компонента В не удаётся выразить в элементарных функциях. Поэтому оно записывается в виде определённого интеграла с переменным нижним пределом.

$$k_1 \tau = \int_{[B]}^{[B]_0} \frac{d[U]}{[U] \cdot \left([A]_0 - [B]_0 - [C]_0 + [U] + [C]_0 [B]_0^{\frac{-k_2}{k_1}} \cdot [U]^{\frac{k_2}{k_1}} \right)}. \quad (7.15)$$

(U – переменная, по которой ведётся интегрирование.) Интеграл является функцией переменной [B], а также параметров $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ и k_2/k_1 . Нижнему пределу [B] соответствует время τ .

Это и есть уравнение кинетической кривой для реагента В, разрешенное относительно τ .

Зная [B] как функцию времени, можно, пользуясь соотношениями (7.11)–(7.14) и уравнениями материального баланса, рассчитать кинетические кривые всех остальных компонентов. Однако мы получим только численные значения концентраций в соответствующий момент времени и сможем построить кинетические кривые, но аналитического выражения, имеющего ясный физический смысл, получить не удастся.

Если общий реагент взят в избытке $[A]_0 \gg [B]_0 + [C]_0$, то в конечном итоге происходит полное превращение В и С в продукты. Если А взято в недостатке, то оно будет полностью израсходовано, а В и С останутся непревращёнными.

Итак, при $\tau \rightarrow \infty$ общего реагента в смеси не останется, $[A] = 0$, подставим в уравнение (7.14)

$$[B]_0 + [C]_0 - [A]_0 = [B]_{\infty} + [C]_0 \left(\frac{[B]_{\infty}}{[B]_0} \right)^{\frac{k_2}{k_1}}.$$

Предельный выход продукта D (знаком « ∞ » пометим конечные концентрации реагентов и продуктов)

$$\xi_{\infty} = \frac{[D]_{\infty}}{[B]_{\infty}},$$

выход – отношение количества фактически полученного продукта к теоретически возможному. Мы получили в конце реакции $[D]_{\infty}$, а могли получить не больше, чем $[B]_0$. Отсюда

$$[D]_{\infty} = \xi_{\infty}[B]_0 \quad \text{и} \quad [B]_{\infty} = [B]_0(1 - \xi_{\infty}).$$

Подставим в предыдущее уравнение и, после несложных преобразований, получим:

$$[C]_0(1 - \xi_{\infty})^{\frac{k_2}{k_1}} = [C]_0 + [B]_0\xi_{\infty} - [A]_0.$$

Это выражение пригодится для решения обратной задачи.

7.2.4. Обратная задача

1. Если имеются экспериментальные кинетические кривые для пары независимых реагентов В и С (или, что эквивалентно, для продуктов D и R), отношение констант скоростей можно определить при помощи соотношения (7.10). Прологарифмируем и получим:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)}{\ln\left(\frac{[B]}{[B]_0}\right)} \quad \text{или} \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln\left(1 - \frac{[R]}{[C]_0}\right)}{\ln\left(1 - \frac{[D]}{[B]_0}\right)}.$$

Зная отношение k_2/k_1 и концентрацию $[B]$, отвечающую определенному моменту времени, можно вычислить интеграл (7.15) для любого значения $[B]$ и, следовательно, константу k_1 . Имея значения k_1 и k_2/k_1 легко получить k_2 .

2. Если экспериментально получены кинетические кривые для пары А и В (А и D), отношение констант скоростей можно определить при помощи соотношения (7.14). После его логарифмирования получим:

$$\ln\left(\frac{[A]-[A]_0+[B]_0-[B]+[C]_0}{[C]_0}\right)=\frac{k_2}{k_1}\ln\frac{[B]}{[B]_0}.$$

Разрешаем относительно k_2/k_1 . Чтобы не писать многоэтажные дроби, логарифмы в обеих частях выражения разобьем на два логарифма:

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{\ln([A]-[A]_0+[B]_0-[B]+[C]_0)-\ln[C]_0}{\ln[B]-\ln[B]_0}.$$

Далее поступаем, как описано выше – вычисляем интеграл (7.15) для любого значения $[B]$, затем константу k_1 , и, наконец, константу скорости k_2 .

3. Если по каким-либо причинам мы можем по ходу реакции анализировать только реагент В, или, что то же, D, нужно провести реакцию до конца, до полного израсходования реагента А и зафиксировать предельную концентрацию $[D]_\infty$. Определить отношение констант k_2/k_1 можно через выражение, включающее предельный выход ξ_∞ .

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{\ln([C]_0+[B]_0\xi_\infty-[A]_0)-\ln[C]_0}{\ln(1-\xi_\infty)}.$$

Затем снова придется работать с интегралом (7.15), как описано выше.

Все эти утомительные операции не кажутся слишком привлекательными, поэтому обратную задачу в этом случае можно решить намного проще.

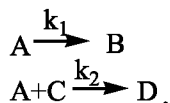
Взгляните ещё раз на схему 2 (с. 97). Это две совершенно разные и не связанные между собой реакции. Никто не заставляет нас вводить в реактор оба реагента В и С одновременно! Поэтому константы k_1 и k_2 легко находят из экспериментов с компонентами В и С, взятыми по отдельности, т. е. в каждом случае решается обратная задача для одной реакции второго порядка. И если в нашем распоряжении имеется хотя бы одна кинетическая кривая, полученная для реального процесса, протекающего по данной параллельной схеме, мы можем вычислить все ос-

тальные кинетические кривые. Крайне желательно, чтобы эта единственная кинетическая кривая была получена с возможно большей точностью, иначе все «ошибки опыта» при пересчете автоматически перейдут на четыре другие кривые.

Тем не менее встречаются (и, к сожалению, довольно часто) случаи, когда так просто обратную задачу не решить. Например, когда реагенты В и С – трудноразделимая смесь природных веществ (ферменты, гормоны, алкалоиды и т. д.) или С – малая примесь к реагенту В, которую слишком дорого отделять. Тогда придётся воспользоваться методами, описанными выше.

7.2.5. Конкурирующие параллельные реакции

Рассмотрим схему 3 конкурирующих параллельных реакций:



Здесь неустойчивый реагент А самопроизвольно превращается в продукт В и одновременно реагирует с конкурирующим реагентом С. В этом случае ключевым компонентом является реагент С. Концентрации общего реагента А и других компонентов можно вычислить по уравнениям:

$$[A] = [A]_0 - ([C]_0 - [C]) - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[C]_0}{[C]}; \quad (7.16)$$

$$[D] = [C]_0 - [C]; \quad (7.17)$$

$$[B] = [A]_0 - [A] - [C]_0 + [C]. \quad (7.18)$$

Как и в предыдущем случае, уравнение кинетической кривой для С записывается в виде определённого интеграла.

$$k_2 \tau = \int_{[C]}^{[C]_0} \frac{d[U]}{[U] \left([A]_0 - [C]_0 + [U] - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[C]_0}{[U]} \right)}. \quad (7.19)$$

Здесь U – переменная, по которой ведется интегрирование. Интеграл является функцией переменной [C], а также пара-

метров $[A]_0$, $[C]_0$ и k_2/k_1 . Нижнему пределу $[C]$ соответствует время τ .

Даже при избытке $[A]_0 > [C]_0$ реагент С полностью не расходуется, так как общий реагент А одновременно реагирует еще и по независимому пути. Предельная концентрация $[C]_\infty$, которая останется не превращенной к концу реакции ($\tau \rightarrow \infty$ и $[A] \rightarrow 0$), вычисляется из трансцендентного уравнения:

$$[A]_0 = [C]_0 - [C]_\infty + \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[C]_0}{[C]_\infty}. \quad (7.20)$$

Предельный выход продукта D:

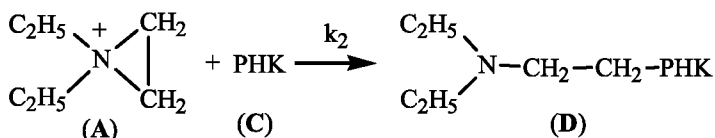
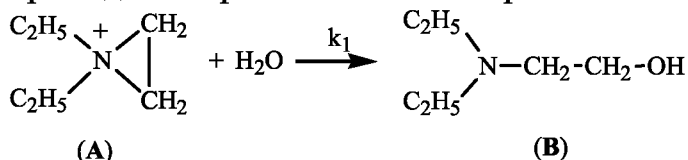
$$\gamma_\infty = \frac{[D]_\infty}{[C]_0}.$$

В уравнение (7.20) подставим $[C]_\infty = [C]_0 - [D]_\infty$ и после несложных преобразований получим

$$\frac{[A]_0}{[C]_0} = \gamma_\infty - \frac{k_1}{k_2 [C]_0} \ln(1 - \gamma_\infty). \quad (7.21)$$

7.2.6. Обратная задача

Все варианты решения рассмотрим на примере реакции N,N-диэтилэтиленаммониевого катиона (А) с транспортной РНК (С), которая идёт с образованием алкилированной РНК (D).



$$[A]_0 = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } [C]_0 = 20 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Параллельно А реагирует с молекулой воды с образованием оксиэтиламина (В). Поскольку процесс идёт в водном рас-

творе, вторую реакцию можно рассматривать как реакцию первого порядка и весь процесс описывается схемой 3.

1. Экспериментальное описание является полным, т. е. определены кинетические кривые для двух независимых компонентов А и С. Кинетические данные приведены на *рис. 40* и в *табл. 22*.

Как и в предыдущем случае, константу k_1 проще определить в отдельном эксперименте в отсутствие реагента С. А вот константу k_2 так определить не получится, так как мы никак не сможем подавить самопроизвольное протекание первой реакции.

В отдельных опытах в отсутствие С получена кинетика расходования А. Из тангенса угла наклона полулогарифмической анаморфозы кинетической кривой получено значение $k_1 = 5,22 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$. Как видим из *табл. 22* и *рис. 40*, в присутствии С реагент А расходуется заметно быстрее.

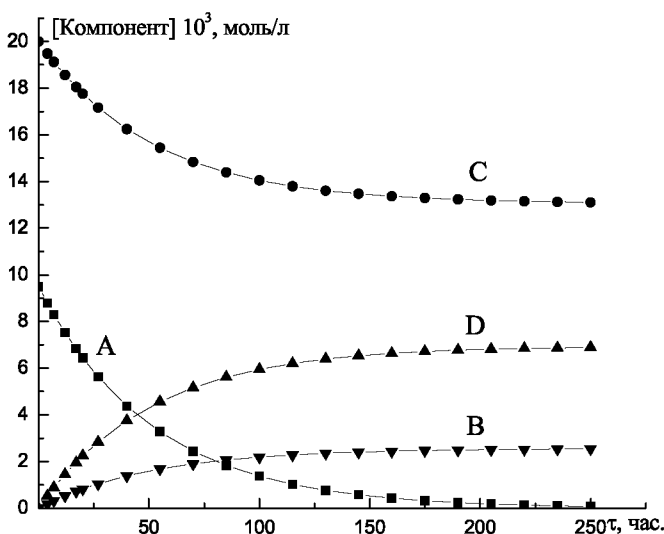


Рис. 40. Кинетика расходования реагента и накопления продуктов в конкурирующей параллельной реакции

Таблица 22 – Кинетика протекания конкурирующей параллельной реакции

τ , ч	$[A] \cdot 10^3$, моль/л без С	$[A] \cdot 10^3$, моль/л в присут- ствии С	$[C] \cdot 10^3$, моль/л (экспе- римент)	$\int_0^\tau [A](\tau) d\tau$, моль·ч/л	$[C] \cdot 10^3$, моль/л (расчет)	k_2 , л/моль·ч
0	9,5	9,5	20	—	20	—
4	9,3	8,791	19,48	0,037	19,39	0,7067
7	9,15	8,294	19,12	0,062	19,0	0,728
12	8,92	7,527	18,56	0,101	18,44	0,739
17	8,67	6,831	18,05	0,138	17,96	0,712
20	8,58	6,445	17,76	0,157	17,77	0,720
27	8,25	5,627	17,17	0,2	17,27	0,703

Проинтегрируем выражение для скорости расходования второго реагента С.

$$-\frac{d[C]}{d\tau} = k_2[A][C];$$

$$\ln \frac{[C]_0}{[C]} = k_2 \int_0^\tau [A](\tau) d\tau, \quad (7.22)$$

где $[A](\tau)$ – зависимость концентрации А от времени. Интеграл в правой части уравнения (7.22) – площадь под кинетической кривой расходования А в присутствии С.

Для обработки выберем начальный участок кинетической кривой до $\tau = 27$ ч. Этот отрезок хорошо (с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,998$) аппроксимируется экспоненциальной функцией $[A](\tau) = 9,5 \cdot 10^{-3} e^{-0,0194\tau}$.

Интегрируем это выражение по времени в пределах от $\tau = 0$ до τ . Удобно пользоваться отрезками времени, указанными в табл. 22. Соответствующие значения интегралов приведены в той же таблице. На рис. 41 один из интегралов отмечен в виде площади S, которая соответствует 12 часам от начала опыта.

$$\int_0^{12} 9,5 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-0,0194\tau} d\tau = 9,5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{e^{-0,0194\tau}}{-0,0194} \Big|_0^{12} = 0,101 \text{ моль·ч/л.}$$

Полученное значение интеграла подставляем в уравнение (7.22) и решаем его относительно k_2 .

$$k_2 = \frac{\ln 0,02 - \ln 0,1856}{0,101} = 0,739 \text{ л/моль}\cdot\text{ч.}$$

Получилось довольно близко к значению, вычисленному интегрированием экспоненты. Разница образовалась за счет того, что треугольник захватывает лишнюю площадь над кинетической кривой. Ошибку можно уменьшить, если взять меньшие интервалы времени (треугольник меньше). Именно так, разбив временной интервал на множество (бесконечное число) частей, компьютер вычисляет определённый интеграл методом трапеций.

Усредняем все вычисленные значения константы и окончательно получим $k_2 = 0,718 \text{ л/моль ч.}$

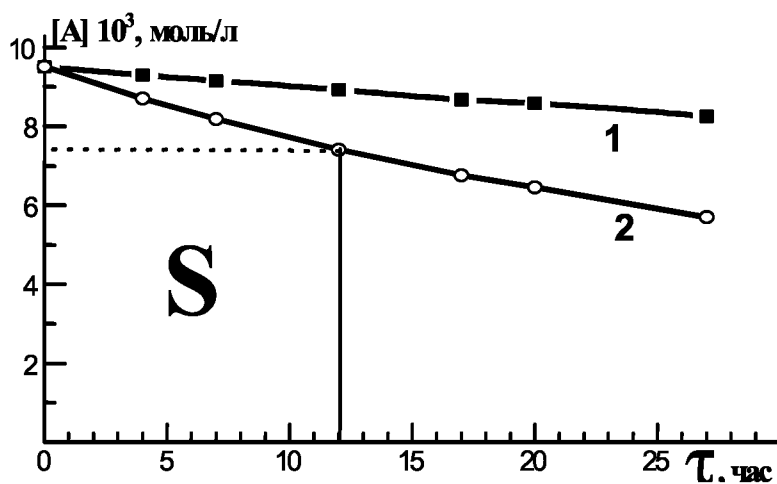


Рис. 41. Кинетика расходования реагента А в конкурирующей параллельной реакции:

1 – в отсутствие реагента С; 2 – в присутствии реагента С.

Этот же интеграл можно вычислить и графически, не аппроксимируя кривую. Разобьем площадь S на прямоугольник и треугольник, затем сложим их площади:

$$S = 7,527 \cdot 10^{-3} \cdot 12 + \frac{1}{2}(9,5 - 7,527) \cdot 10^{-3} \cdot 12 = 0,102 \frac{\text{моль} \cdot \text{ч}}{\text{л}}.$$

2. Если экспериментальное описание неполное, т. е. имеется только одна кинетическая кривая, то поступают следующим образом.

Например, по некоторым причинам мы можем получить только кинетическую кривую для общего реагента А. Необходимо получить две кривые. Из одной в отсутствие С определяем k_1 . Это реакция первого порядка, и константу мы уже вычисляли: $k_1 = 5,22 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$. Затем, проведя опыты в присутствии С, рассчитываем кинетическую кривую для С. Для этого отметим, что общая скорость расходования реагента А складывается из двух скоростей:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A] + k_2[A][C].$$

С другой стороны, $k_2[A][C] = -d[C]/d\tau$, следовательно:

$$\frac{d[C]}{d\tau} - \frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A].$$

Проинтегрируем и получим:

$$([C] - [C]_0) - ([A] - [A]_0) = k_1 \int_0^{\tau} [A](\tau) d\tau. \quad (7.23)$$

Уравнение кинетической кривой расходования С выглядит так:

$$[C] = [C]_0 + [A] - [A]_0 + k_1 \int_0^{\tau} [A](\tau) d\tau, \quad (7.24)$$

где $[A](\tau)$ – зависимость концентрации А от времени.

Для обработки снова выберем начальный участок кинетической кривой до $\tau = 27$ ч. Этот отрезок, как мы уже установили, аппроксимируется экспоненциальной функцией $[A](\tau) = 9,5 \cdot 10^{-3} e^{-0,0194\tau}$. Вычисленные интегралы приведены на *рис. 41* и в *табл. 22*.

Подставляем значения интегралов в уравнение (7.24) и вычисляем кинетическую кривую для С. Для точки $\tau = 12$ ч концентрация реагента С:

$$[C] = 20 \cdot 10^{-3} + 7,527 \cdot 10^{-3} - 9,5 \cdot 10^{-3} + 0,101 \cdot 5,22 \cdot 10^{-3} = 18,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Как видим, вычисленные значения близки к экспериментальным данным, приведенным в *табл. 22*.

Значения $[C]$, экспериментально найденные $[A]$ и k_1 подставляем в уравнение (7.16):

$$[A] = [A]_0 - ([C]_0 - [C]) - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[C]_0}{[C]}$$

и решаем его относительно k_2 :

$$k_2 = \frac{k_1 \ln \left(\frac{[C]_0}{[C]} \right)}{[A]_0 - [A] + [C] - [C]_0}. \quad (7.25)$$

Значения k_2 , полученные для нескольких моментов времени, усредняем. Далее остаётся только соответствующие величины подставить в уравнение (7.25) и вычислить k_2 .

$$k_2 = \frac{5,22 \cdot 10^{-3} \ln \left(\frac{20 \cdot 10^{-3}}{18,55 \cdot 10^{-3}} \right)}{9,5 \cdot 10^{-3} - 7,527 \cdot 10^{-3} + 18,55 \cdot 10^{-3} - 20 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,393 \cdot 10^{-3}}{0,523 \cdot 10^{-3}} = 0,751 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{ч}}.$$

Усредняем все вычисленные значения константы и окончательно получим (время – в секундах), $k_2 = 2,15 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с.

3. Имеется возможность получить зависимость $[C]$ от τ или $[D]$ от τ . В этом случае реакцию ведут до конца – до полного израсходования общего реагента А, чтобы иметь возможность определить предельный выход D (γ_∞).

В конце реакции образуется $6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л продукта D.

Предельный выход продукта D:

$$\gamma_{\infty} = \frac{[D]_{\infty}}{[C]_0} = \frac{0,0069}{0,02} = 0,3465.$$

Тогда из уравнения (7.21) легко найти отношение k_1/k_2 :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\left(\gamma_{\infty} - \frac{[A]_0}{[C]_0}\right)[C]_0}{\ln(1 - \gamma_{\infty})} = \frac{\left(0,3465 - \frac{0,0095}{0,02}\right) \cdot 0,02}{-0,425} = 6,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Это соотношение позволяет вычислить значение интеграла в правой части уравнения кинетической кривой для С (7.19) при различных значениях [С], отвечающих определённым моментам времени. Так, для момента $\tau = 12$ ч значение интеграла равно 8,78 л/моль.

Из уравнения (7.19) $k_2 = 8,78/12 = 0,731$ л/моль ч. После этого остаётся только усреднить несколько полученных значений k_2 .

Завершая этот раздел, отметим, что кинетическая кривая расходования А в присутствии С на протяжении 27 часов хорошо аппроксимируется не только экспонентой, но и квадратным полиномом вида $[A](\tau) = 2,141 \cdot 10^{-6} \tau^2 - 1,978 \cdot 10^{-4} \tau + 9,5 \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0,995$), а еще лучше ($R^2 = 1,0$) полиномом четвертой степени

$$[A](\tau) = -8,69 \cdot 10^{-9} \tau^4 + 4,102 \cdot 10^{-7} \tau^3 - 3,229 \cdot 10^{-6} \tau^2 - 1,891 \cdot 10^{-4} \tau + 9,5 \cdot 10^{-3}.$$

Интегрирование этих выражений по времени в пределах от $\tau = 0$ до 12 также дает близкие значения. Можно найти еще не менее полудюжины разнообразных функций, которые адекватно опишут этот **короткий** начальный участок реальной кинетической кривой. Заметим, что чем меньше точек обрабатывается, тем больше аппроксимирующих функций можно подобрать и тем проще будет их вид. Например, три первые точки кинетической кривой, включая исходную, прекрасно описываются уравнением прямой $-1,736 \cdot 10^{-4} \tau + 0,0095$ ($R^2 = 0,996$).

Однако вне обработанного диапазона поведение этих функций может быть совершенно различным (рис. 42). Так, парабола, как и положено, уходит выше, а полином четвертой степени «проваливается» в область отрицательных концентраций. И только экспонента на всем протяжении не отклоняется от реальной кинетической кривой.

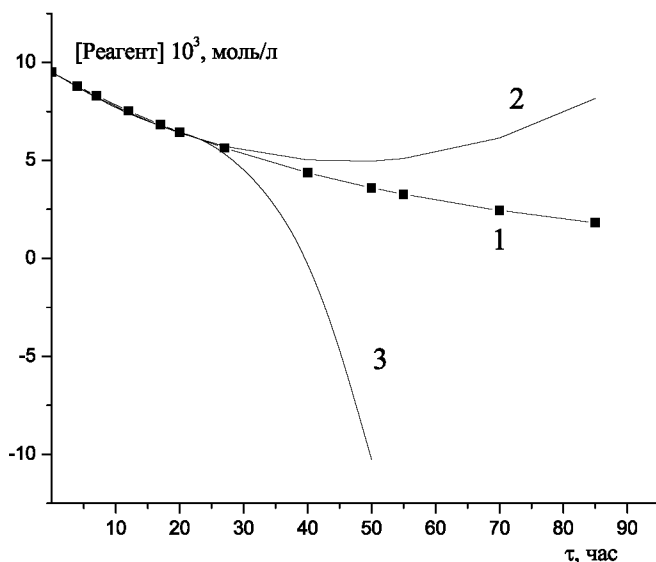


Рис. 42. Экстраполяция различных функций, адекватно описывающих начальный участок кинетической кривой:

1 – экспонента; 2 – квадратный полином; 3 – полином 4-й степени.

Реакция $A + B \rightarrow D$ протекает по закону второго порядка с неравными исходными концентрациями реагентов. В этом случае в уравнение кинетической кривой (6.7) для реагента А входит экспонента. На этот же процесс накладывается чисто экспоненциальное расхождение А по независимому пути, что и определяет адекватность аппроксимирующей экспоненты, которая близка по физическому смыслу.

При решении обратной задачи, особенно при компьютерной обработке данных часто приходится аппроксимировать кривые подходящей функцией. На основании выше изложенного можно заключить, что, по крайней мере, в простейших случаях, лучше всего подобрать функцию, по виду близкую к уравнению кинетической кривой, и вид выбранной функции не сильно повлияет на точность расчетов.

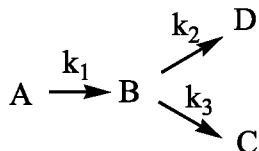
Но для того чтобы воспользоваться этим обстоятельством, кинетическая кривая (да и любая другая экспериментальная функция) должна иметь достаточное количество точек в возможно большем интервале изменений аргумента. Именно в широком интервале, потому что даже множество точек, полученных в узком диапазоне, могут привести к неверным выводам. Об этом мы уже говорили при исследовании последовательных реакций.

Другой пример – зависимость скорости от концентрации реагента в узком интервале малых концентраций может быть линейна (делаем ошибочный вывод о первом порядке по реагенту). При увеличении концентрации порядок может уменьшиться до нуля, что характерно для гомогенного окислительно-восстановительного катализа.

Обращаем ваше внимание на то, что полиномы высших степеней стремятся пройти через все экспериментальные точки – получается волнистая линия. Для описания кинетических кривых они не годятся, однако прекрасно подходят для хранения в памяти компьютера инфракрасных спектров, хроматограмм и прочих зависимостей с многочисленными пиками. Так, хроматограмма бензиновой фракции, имеющая до сотни пиков различной интенсивности, адекватно описывается полиномом 99-й степени, который в памяти занимает намного меньше места по сравнению с оригинальной хроматограммой. Превратить же этот полином снова в график уже не составляет проблему.

7.3. Последовательно-параллельные реакции

Если реакции являются параллельными относительно одного и последовательными относительно другого участвующего в этих реакциях вещества, процесс относится к последовательно-параллельным реакциям. Рассмотрим некоторые из них.



Процесс, протекающий по этой схеме, напоминает обычную последовательную реакцию, только промежуточный продукт В параллельно распадается в двух направлениях.

Исходный реагент расходуется по закону первого порядка:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 \tau}. \quad (7.26)$$

В кинетическое уравнение для В добавляется константа k_3 , описывающая второе направление расходования промежуточного продукта:

$$[\dot{A}] = \frac{k_1 [A]_0}{(k_2 + k_3) - k_1} \{e^{-k_1 \tau} - e^{-(k_2 + k_3) \tau}\}. \quad (7.27)$$

При $\tau = 0$ и $\tau \rightarrow \infty$ функция обращается в нуль, т. е. кривая проходит через максимум. Очевидно, что в этом случае максимум достигается быстрее, и величина его намного меньше, чем в обычной последовательной реакции, поскольку расходуется промежуточный продукт намного быстрее. Если $k_1 \ll (k_2 + k_3)$, то промежуточного В можно совсем не заметить, и считать, что протекает обычная параллельная реакция, при которой из исходного А сразу образуются продукты С и D.

Конечные продукты накапливаются последовательно относительно промежуточного продукта, уравнения кинетических кривых получаем из материального баланса

$$[A]_0 = [A] + [B] + [D] + [C].$$

Поскольку В расходуется параллельно, мы можем концентрацию каждого из продуктов выразить через концентрацию другого и соотношение констант:

$$[D] = \frac{[C] \cdot k_2}{k_3}, \quad [C] = \frac{[D] \cdot k_3}{k_2};$$

$$[D] = \left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) [A]_0 \left(1 - \frac{(k_2 + k_3)e^{-k_1\tau}}{(k_2 + k_3) - k_1} + \frac{k_1 e^{-(k_2 + k_3)\tau}}{(k_2 + k_3) - k_1}\right); \quad (7.28)$$

$$[C] = \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) [A]_0 \left(1 - \frac{(k_2 + k_3)e^{-k_1\tau}}{(k_2 + k_3) - k_1} + \frac{k_1 e^{-(k_2 + k_3)\tau}}{(k_2 + k_3) - k_1}\right). \quad (7.29)$$

Конечные продукты образуются параллельно, поэтому аналитические выражения для изменения их концентраций во времени можно получить из уравнений (7.7) и (7.8) для чисто параллельных реакций, например:

$$[D] = \frac{k_2 [B]}{k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_2 + k_3)\tau}),$$

подставив вместо [B] правую часть уравнения (7.27).

$$[D] = \left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) \frac{[A]_0}{(k_2 + k_3) - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-(k_2 + k_3)\tau}) (1 - e^{-(k_2 + k_3)\tau}); \quad (7.30)$$

$$[C] = \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) \frac{[A]_0}{(k_2 + k_3) - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-(k_2 + k_3)\tau}) (1 - e^{-(k_2 + k_3)\tau}). \quad (7.31)$$

Уравнения (7.28), (7.29) и (7.30), (7.31) совершенно разные по виду, но они описывают один и тот же процесс – накопление конечных продуктов. Как видим, выражения получились весьма сложные, привести их к линейному виду для решения обратной задачи вряд ли возможно. Тем не менее уравнения (7.26)–(7.31) вполне можно использовать для решения прямой задачи – вычисления концентраций всех компонентов в любой момент времени (при известных константах скоростей).

Поскольку реакция протекает как последовательно, так и параллельно, то обратную задачу решаем с помощью специфици-

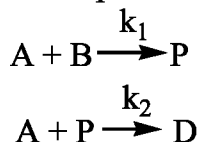
ческих приемов, которые применяются при рассмотрении этих систем.

По расходу исходного реагента А определяем k_1 , отношение k_2/k_3 находим из соотношения концентраций продуктов. Разрешив уравнения (7.28), (7.29) или (7.30), (7.31) относительно $(k_2 + k_3)$, получим сумму констант.

В тех случаях, когда мы ясно представляем себе механизм сложного процесса, обратную задачу проще решать «по частям». Во многих случаях промежуточный продукт последовательных реакций достаточно устойчив, по крайней мере, при низких температурах. Это дает возможность изучить дальнейшие превращения синтезированного по другим методикам продукта в отдельных опытах в отсутствие исходного реагента. Таким образом, в обычных двухстадийных последовательных процессах рассматриваем ещё одну реакцию первого порядка, а в последовательно-параллельных – отдельно параллельную реакцию, обратная задача для которой решается проще.

По мнению авторов, такой метод является универсальным при рассмотрении сложных многостадийных процессов, к тому же тщательное изучение отдельных стадий позволяет не только получить более достоверные значения кинетических параметров, но и подтвердить правильность предложенного механизма реакции.

Более сложно решается прямая и обратная задача в случае последовательно-параллельных реакций, где продукт реакции реагирует с одним из исходных реагентов:



Реакция параллельна по реагенту А, а последовательность состоит из реакций $B \rightarrow P \rightarrow D$.

Такие процессы встречаются довольно часто, и некоторые из них воплощены в промышленности. Так, при хлорировании метана (В) сначала образуется CH_3Cl (P_1), который снова

реагирует с хлором (А) с образованием CH_2Cl_2 (P_2) далее образуются CHCl_3 (P_3) и, наконец, CCl_4 (D). Как видим, реакций и промежуточных продуктов может быть достаточно много, мы же для простоты ограничимся двумя реакциями с одним промежуточным продуктом.

Для дальнейших рассуждений заменим $[P]$ на выход γ относительно исходного вещества В, вместо концентрации В введём долю ξ непрореагировавшего В, отношение констант скоростей обозначим через ν :

$$\frac{[P]}{[B]_0} = \gamma; \quad \frac{[B]}{[B]_0} = \xi; \quad \frac{k_2}{k_1} = \nu.$$

Максимальная концентрация промежуточного продукта Р (а в многостадийных реакциях и всех P_i) определяется только отношениями констант скоростей k_i/k_1 .

$$\gamma_{\max} = \nu^{\frac{\nu}{1-\nu}}$$

К моменту достижения максимального выхода Р доля оставшегося в реакционной смеси реагента В определяется выражением

$$\xi_{\max} = \nu^{\frac{1}{1-\nu}}.$$

Таким образом, максимальные выходы всех промежуточных продуктов могут быть найдены без помощи уравнений кинетических кривых.

Чтобы получить уравнения кинетических кривых, воспользуемся уравнениями материального баланса:

$$[B]_0 = [B] + [P] + [D]; \quad (7.32)$$

$$[A]_0 = [A] + [P] + 2[D] \quad (7.33)$$

(последнее следует из того, что на образование Р расходуется одна молекула А, а на образование D – уже две). С помощью (7.32) исключим из (7.33) концентрацию конечного D и выразим $[A]$ через $[B]$ и $[P]$:

$$[A] = [A]_0 - 2[B]_0 + [B]_0 \left(\frac{2\nu-1}{\nu-1} \xi - \frac{1}{\nu-1} \xi^\nu \right) \quad (7.34)$$

Мы получили текущую концентрацию $[A]$ в виде некоторой функции $a(\xi)$, которую подставим в кинетическое уравнение для В:

$$-\frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A][B] = k_1[B]a(\xi)$$

и проинтегрируем. Решение (уравнение кинетической кривой для В) записывается в виде определенного интеграла с переменным нижним пределом:

$$k_1\tau = \int_{\xi}^1 \frac{dU}{([A]_0 - 2[B]_0)U + [B]_0 \frac{2\nu-1}{\nu-1} U^2 - \frac{[B]_0}{\nu-1} U^{\nu+1}}. \quad (7.35)$$

Обратим внимание на то, что в нижнем пределе не концентрация, как в предыдущих случаях, а доля реагента В, непрореагировавшего к моменту времени τ .

Если вещество А взято в количестве, достаточном для полного превращения В в конечный продукт D, то в конце реакции в реакционной смеси не останется ни исходного реагента А, ни промежуточных продуктов P_i . Если же А взято в недостатке, то превращение В не пройдет до конца и в конечной реакционной смеси не останется А.

При известных значениях констант скоростей или, точнее, при известных значениях отношений констант k_i/k_1 можно подобрать такой состав исходной смеси, чтобы А израсходовалось к моменту достижения максимального выхода определенного промежуточного продукта P_i , что немаловажно для технологов.

$$\frac{[A]_0}{[B]_0} = n - \gamma_{n-1}(\xi_{\max}^{(i)}) - \dots - (n-1)\gamma_1(\xi_{\max}^{(i)}) - n\xi_{\max}^{(i)},$$

где n – число независимых стадий, $i = 2 \dots (n-1)$.

В случае двух последовательно-параллельных реакций это соотношение должно быть равно

$$\frac{[A]_0}{[B]_0} = 2 - \nu^{\frac{\nu}{1-\nu}} - 2\nu^{\frac{1}{1-\nu}}. \quad (7.36)$$

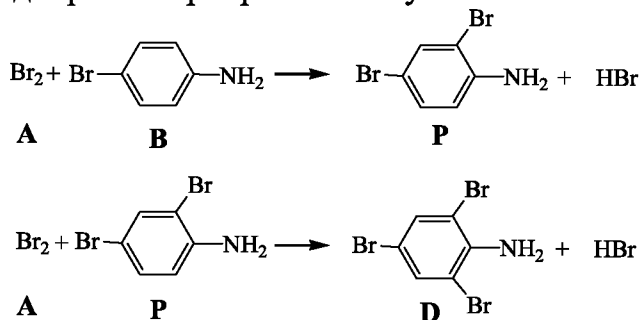
При решении обратной задачи сначала определяется соотношение констант скорости путем проведения реакции при недостатке компонента А. После окончания реакции в системе остаются непрореагировавшие В и Р. Соотношение между концентрациями [В] и [Р] в конце процесса, т. е. соотношение между выходом γ и долей ξ непрореагировавшего В, на протяжении всего процесса, а следовательно, и в конце определяется выражением

$$\gamma_{\infty} = \frac{1}{\nu - 1} (\xi_{\infty} - \xi_{\infty}^{\nu}). \quad (7.37)$$

Решением этого трансцендентного уравнения при известных γ_{∞} и ξ_{∞} можно найти $\nu = k_i/k_1$. Далее находим функцию $a(\xi)$, описывающую зависимость концентрации компонента А от доли непревращенного В (7.34), а с её помощью можно рассчитать интеграл в правой части уравнения кинетической кривой для В (7.35) для произвольного значения ξ .

Константу k_1 можно найти, если получена кинетическая кривая [В] (τ). Значения [В], а следовательно, и ξ , соответствуют определенным временам превращения τ . Так что, зная время и значение интеграла, из (7.35) легко определить k_1 .

Пример. Бромирование п-броманилина последовательно приводит к дибром- и триброманилину.



Эксперимент проводился при соотношении брома и п-броманилина $[A]_0/[B]_0 = 1,25$. Предельный выход триброманилина D в расчете на броманилин составил $\gamma_{D\infty} = [D]_\infty/[B]_0 = 0,518$. Поскольку бром взят в недостатке, то в конце реакции $[A]_\infty = 0$.

Если согласно уравнению материального баланса (7.33)

$$[A]_0 = [A] + [P] + 2[D], \text{ то } [P]_\infty = [A]_0 - 2[D]_\infty$$

или

$$\gamma_{P\infty} = \frac{[P]_\infty}{[B]_0} = \frac{[A]_0}{[B]_0} - \frac{2[D]_\infty}{[B]_0} = \frac{[A]_0}{[B]_0} - 2\gamma_{D\infty} = 1,25 - 2 \cdot 0,518 = 0,214,$$

доля не превратившегося к концу реакции исходного B

$$\xi_\infty = 1 - \gamma_{D\infty} - \gamma_{P\infty} = 1 - 0,518 - 0,214 = 0,268.$$

Следовательно, ν , согласно (7.37), должно удовлетворять уравнению

$$0,214 = \frac{1}{\nu - 1} (0,268 - 0,268^\nu),$$

решение которого дает $\nu = k_1/k_2 = 1,84$. Алгоритм дальнейших операций описан выше и поиск константы k_1 не представляет проблемы.

Воспользуемся только что полученным соотношением констант и найдем максимальный выход диброманилина P и соотношение $[Br_2]/[BrC_6H_4NH_2]_0$, при котором предельный выход диброманилина будет равен максимальному.

Ко времени накопления максимального выхода P, равного

$$\gamma_{\max} = \nu^{\frac{\nu}{1-\nu}} = 1,84^{\frac{1,84}{1-1,84}} = 0,262 \quad (26,2\%),$$

в реакционной смеси останется непревращенного броманилина

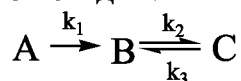
$$\xi_{\max} = \nu^{\frac{1}{1-\nu}} = 1,84^{\frac{1}{1-1,84}} = 0,484 \quad (48,4\%),$$

следовательно, исходные вещества надо взять в соотношении (7.36):

$$\frac{[Br_2]_0}{[BrC_6H_4NH_2]_0} = 2 - 0,262 - 2 \cdot 0,484 = 0,77.$$

7.4. Последовательно-параллельные реакции с обратимыми стадиями

Не менее сложно решаются прямая и обратная задачи, если в сложной реакции имеются обратимые стадии. Рассмотрим в качестве примера двухстадийную последовательную реакцию с обратимостью в последней стадии.



Исходный реагент расходуется, как и в необратимой последовательной реакции, экспоненциально. Когда он израсходуется практически полностью, в системе устанавливается равновесие второй и третьей (k_3) стадий, поэтому концентрации промежуточного и конечного продуктов стабилизируются (рис. 43).

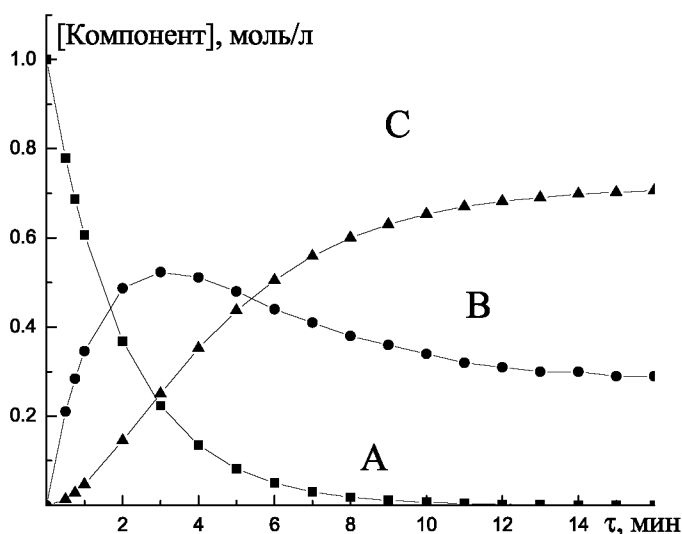


Рис. 43. Кинетика двухстадийной последовательной реакции с обратимостью во второй стадии

Как и в необратимой последовательной реакции, концентрация промежуточного продукта проходит через максимум, однако время достижения максимума определяется уже соотношением констант всех трех элементарных стадий:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1 - k_3}{k_2}\right)}{k_1 - k_2 - k_3}.$$

Уравнения кинетических кривых могут быть получены при интегрировании выражений для скоростей отдельных стадий с применением прямого и обратного преобразований Лапласа:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 \tau};$$

$$[B] = k_1 [A]_0 \left[\frac{k_1}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{(\gamma_2 - k_3)e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} + \frac{(k_3 - \gamma_1)e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} \right];$$

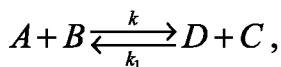
$$[C] = k_1 k_2 [A]_0 \left[\frac{1}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} + \frac{e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} \right],$$

где $\gamma_1 \gamma_2 = k_1(k_2 + k_3)$, $\gamma_1 + \gamma_2 = k_1 + k_2 + k_3$.

Новые константы γ_1 и γ_2 введены с целью получения более компактных выражений.

В приложении 3 приведены уравнения кинетических кривых для некоторых вариантов сложных реакций с обратимыми стадиями, по которым при условии известных значений констант можно решать прямую задачу.

Как видим, с усложнением механизма реакции сильно усложняются и уравнения кинетических кривых. При желании, используя современные системы компьютерной математики Mathcad, Maple, можно получить кинетические уравнения для реакции почти любой сложности. В них могут быть задействованы не только интегралы с переменными пределами, но и двойные интегралы, специальные функции Бесселя, и даже, на первый взгляд, неуместные в кинетическом уравнении тригонометрические функции. Например, для обратимой реакции второго порядка, рассмотренной нами выше:



количество исходного реагента А, превращенное к моменту времени τ записывается так:

$$X = 2tg\left(\frac{\lambda}{2}\tau\right) \frac{\delta}{\lambda + \gamma \cdot tg\left(\frac{\lambda}{2}\tau\right)},$$

где $\lambda = \sqrt{4\beta\delta - \gamma^2}$, $\gamma = k_1([A]_0 + [B]_0) + k_2([C]_0 + [D]_0)$, $\delta = k_1[A]_0[B]_0 - k_2[C]_0[D]_0$; $\beta = k_1 - k_2$.

7.5. Методы кинетического исследования сложных реакций

В главах 6 и 7 мы познакомились с кинетикой простых и сложных реакций и теперь можем сформулировать их отличительные признаки (табл. 23), по которым после первых, «пристрелочных» опытов можно определить, к какому классу относится исследуемый процесс.

Сложные реакции, описанные в главе 7, на самом деле весьма просты. На практике приходится иметь дело с множеством действительно сложных реакций, в том числе нашедшими промышленное воплощение, при рассмотрении которых описанные выше приемы решения обратной задачи недостаточны.

Таблица 23 – Кинетические различия между простой и сложной реакциями

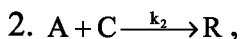
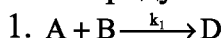
ПРОСТАЯ	СЛОЖНАЯ
1. Состав продуктов прост и не зависит от условий протекания.	1. Состав продуктов может изменяться в зависимости от исходных концентраций, температуры, времени.
2. Порядок реакции только целочисленный $n = 1, 2, 3$.	2. Порядок может быть целочисленным, дробным, переменным и отрицательным.
3. Порядок и стехиометрический коэффициент всегда совпадают.	3. Порядок и стехиометрический коэффициент могут различаться.

ПРОСТАЯ	СЛОЖНАЯ
4. Скорость реакции не зависит от материала и размера реактора.	4. Материал и размеры реактора влияют на скорость реакции (катализ, обрыв цепей на стенке).
5. Энергия активации всегда положительна, за исключением быстрых тримолекулярных реакций.	5. Энергия активации может быть положительной, отрицательной и переменной.
6. При изменении условий проведения реакции (давление, температура, концентрация) скорость реакции меняется плавно, пропорционально изменению условий.	6. В сложных реакциях могут наблюдаться критические явления, когда при незначительном изменении условий скорость изменяется очень сильно. Процесс переходит во взрыв или, наоборот, останавливается.
7. Добавки веществ, не меняющих свойств среды, не влияют на скорость реакции.	7. Небольшие добавки некоторых веществ могут ускорить (катализаторы, инициаторы) или замедлить протекание реакций.

Для таких случаев разработаны приближенные методы рассмотрения, которые мы будем применять в следующих главах.

Начнем с более простого метода. В сложных реакциях не всегда очевидно, последовательно или параллельно и в какой последовательности образуются продукты. В некоторых случаях задачу можно решить, сопоставляя скорости накопления продуктов.

Если продукты образуются параллельно:

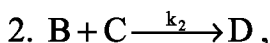
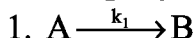


отношение скоростей накопления продуктов:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{k_2[A][C]}{k_1[A][B]} = \frac{k_2[C]}{k_1[B]}.$$

Концентрации В и С и само соотношение могут сложным образом меняться по ходу процесса. Но при $\tau \rightarrow 0$ отношение скоростей стремится к постоянной величине, отличной от нуля.

Если продукты образуются последовательно:



отношение скоростей:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{k_2[B][C]}{k_1[A]}.$$

Поскольку при $\tau \rightarrow 0$ концентрация промежуточного В равна нулю, то и отношение скоростей так же стремится к нулю.

Пример. При окислении н-декана образуются гидропероксид (ГПД), кетон и спирт. Обозначим скорости накопления кетонов – W_1 , спиртов – W_2 , гидропероксида – W_3 .

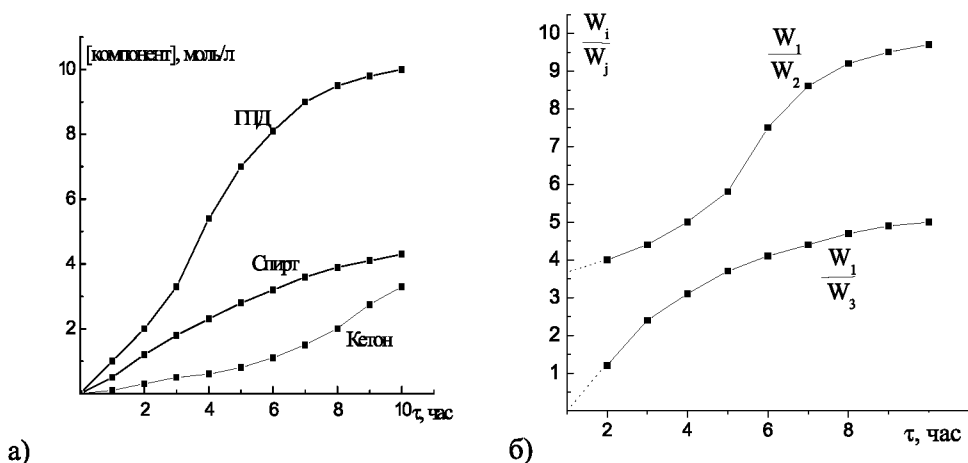
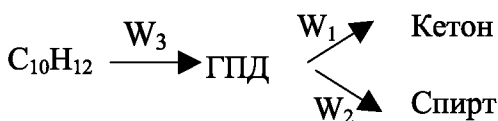


Рис. 44. Кинетика накопления продуктов окисления (а), отношения скорости накопления кетона к скоростям накопления спиртов и гидропероксидов (б)

Из рис. 44б видно, что отношение W_1/W_2 стремится к постоянной величине, а отношение W_1/W_3 стремится к нулю. Вывод: кетон и спирт образуются параллельно, а образование гидропероксида предшествует образованию кетонов.



Приближенные методы химической кинетики

Для кинетического описания даже простейшей двухстадийной мономолекулярной реакции требуется составлять и решать систему дифференциальных уравнений. Если число стадий превышает две и некоторые из них являются бимолекулярными, то математические соотношения усложняются и решение нельзя получить в аналитическом виде. Решение таких задач возможно только методами численного интегрирования.

Вывод кинетических уравнений возможен, если искать решение приближенными методами квазиравновесных и квазистационарных концентраций.

Квазистационарное приближение применяют в том случае, когда в ходе реакции образуются неустойчивые активные, коротко живущие промежуточные продукты, концентрацию которых невозможно определить аналитически. Если скорость распада этих веществ намного превышает скорость их образования, то их концентрация в любой момент времени мала. Раз мала концентрация, то мала и скорость ее изменения.

Квазиравновесное приближение применяют в том случае, когда одна реакция обратимая, причем равновесие быстро устанавливается и медленно нарушается.

Таким образом, если скорости образования и расходования всех промежуточных веществ равны в течение всего времени протекания процесса в стационарном режиме, то

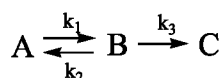
$$[C]_i = \text{const}; \quad \frac{d[C]}{d\tau} = 0,$$

где $[C]_i$ – концентрация промежуточного соединения в момент времени τ .

При установившемся стационарном течении процесса концентрации промежуточных частиц остаются постоянными во времени.

Метод квазистационарных и квазиравновесных концентраций, разработанный Боденштейном и развитый Семеновым, позволяет исключить из рассмотрения промежуточные продукты и тем самым свести систему дифференциальных уравнений к алгебраическим кинетическим уравнениям.

Рассмотрим применение этих методов на примере кинетической схемы:



Соответствующая система уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{d\tau} = -k_1[A] + k_2[B] \\ \frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[B] \\ \frac{d[C]}{d\tau} = k_3[B] \end{cases}$$

1. Если $k_3 \gg k_1$, т. е. промежуточный В по мере образования немедленно превращается в конечный продукт и равновесие сильно сдвинуто вправо. Следовательно, В – неустойчивое промежуточное вещество, концентрацию которого можно считать квазистационарной:

$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[B] = 0.$$

Теперь концентрацию неустойчивого В можно выразить через концентрацию вполне устойчивого, легко анализируемого реагента А:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} \cdot [A].$$

Скорость образования продукта описывается всего лишь одним уравнением:

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_3[B] = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} [A] = k_{\phi} [A].$$

Таким образом, не решая систему дифференциальных уравнений, мы установили порядок реакции (первый) и избежали необходимости аналитически определять неустойчивый промежуточный продукт.

2. В квазиравновесном приближении рассматриваемый процесс должен удовлетворять условию $k_3 \ll k_2$ (равновесие сдвинуто в сторону исходного реагента). Поэтому в любой момент времени процесс перехода А в В является равновесным и характеризуется константой равновесия:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{[A]}, \quad \text{отсюда} \quad [B] = \frac{k_1}{k_2} \cdot [A].$$

Концентрацию В выразили через устойчивый А, поэтому скорость образования продукта и в этот раз описывается всего лишь одним уравнением:

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_3[B] = \frac{k_3 k_1}{k_2} [A] = k_{\phi} [A].$$

Заметим, что в обоих случаях скорость удалось описать через концентрацию исходного реагента А, который во второй стадии не участвует.

Заметим также, что квазистационарное и квазиравновесное приближения в некотором смысле противоположны друг другу: первое применяется, когда промежуточное вещество превращается в продукт быстро, а второе – когда медленно.

Таким образом, оба приближения позволяют облегчить решение как прямой, так и обратной задачи, однако при этом теряется информация о равновесной стадии, поскольку из кинетики накопления продукта нельзя получить k_1 и k_2 .

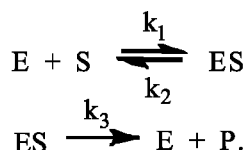
ГЛАВА 8. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

8.1. Формально-кинетическая схема

Катализ – это явление селективного ускорения химической реакции благодаря введению в реагирующую систему или образованию в ней веществ, называемых катализаторами.

Катализатор – вещество, которое ускоряет процесс, вступая в промежуточные реакции, но регенерируется к моменту образования конечных продуктов. Катализ, особенно гетерогенный – явление весьма сложное, и в этом пособии мы покажем только решение обратной задачи для гомогенного окислительно-восстановительного, ферментативного, кислотно-основного катализа и автокатализа.

Окислительно-восстановительные и ферментативные каталитические реакции идут с образованием промежуточного комплекса:



По традиции, принятой в ферментативном катализе, исходный реагент называют *субстратом* (S). Катализатор обозначают буквой E (от энзим).

Для кинетического анализа вышеприведённой схемы воспользуемся квазиравновесным приближением: скорость установления равновесия велика, так что расхождение комплекса не нарушает равновесия. Концентрация промежуточного комплекса

$$[\text{ES}] = K[\text{E}]_{\text{св}}[\text{S}]_{\text{св}},$$

где $[\text{E}]_{\text{св}}$ и $[\text{S}]_{\text{св}}$ – свободные, не связанные в комплексе концентрации катализатора и субстрата. Новые количества комплекса

формируются только из свободных молекул. Обычно в опытах катализатор берут в очень малых (каталитических) количествах, так что $[S]_0 \gg [E]_0$. Образование комплекса незначительно снижает концентрацию субстрата, и можно считать, что $[S]_{св} = [S]_0$. Свободную концентрацию катализатора определим из материального баланса

$$[E]_0 = [E]_{св} + [ES].$$

После несложных преобразований получим

$$[E]_{св} = \frac{[E]_0}{1 + K \cdot [S]_0}.$$

Скорость образования продукта пропорциональна концентрации комплекса

$$W = k_3[ES] = \frac{k_3 K [E]_0 [S]_0}{1 + K [S]_0}. \quad (8.1)$$

Мы получили уравнение типа *Михаэлиса – Ментен*, в соответствии с которым скорость возрастает по гиперболическому закону, стремясь к предельному значению. При высоких концентрациях субстрата, когда $K[S]_0 \gg 1$, уравнение (8.1) переходит в $W_{\max} = k_3[E]_0$, т. е. перестаёт зависеть от концентрации исходного реагента. Говорят: зависимость выходит на плато. Такое отклонение от привычного для нас закона действия масс является первым признаком того, что реакция идёт через образование промежуточного комплекса.

Если в реакции участвуют несколько (n) молекул реагента, то

$$W = \frac{k_3 K [E]_0 [S]_0^n}{1 + K [S]_0^n}.$$

Ферментативный катализ, протекающий по той же формально-кинетической схеме, традиционно рассматривают в квазистационарном приближении.

Приравняем скорости образования и расходования комплекса ES. Тогда его концентрацию можно выразить через кон-

центрации устойчивых, легко анализируемых веществ. Опуская утомительные выводы, запишем

$$[ES] = \frac{k_1[S]_0[E]_0}{(k_2 + k_3) + k_1[S]_0}.$$

Скорость образования продуктов

$$W = k_3[ES] = \frac{k_1 k_3 [S]_0 [E]_0}{k_1 [S]_0 + (k_2 + k_3)} = \frac{k_3 [S]_0 [E]_0}{[S]_0 + \frac{k_2 + k_3}{k_1}}.$$

Обозначим $\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_M$ – константа Михаэлиса и окончательно получим

$$W = \frac{k_3 [S]_0 [E]_0}{K_M + [S]_0} = \frac{k_3 [E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}}. \quad (8.2)$$

Мы вывели уравнение Михаэлиса. При $[S]_0 \gg K_M$ зависимость выходит на плато и $W_{\max} = k_3[E]_0$.

Отметим, что если $k_2 \gg k_3$, т. е. фермент-субстратный комплекс быстрее диссоциирует на исходные, чем реагирует далее, то

$$K_M \approx \frac{1}{K},$$

тогда кинетические данные можно обработать в обоих приближениях и получить константы порознь:

$$\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_M = \frac{1}{K} = \frac{k_2}{k_1}.$$

В условиях $[E]_0 \gg [S]_0$ (избыток катализатора) выражение для скорости реакции является симметричным классическому уравнению Михаэлиса – Ментен (Михаэлиса) относительно реагентов:

$$W = \frac{k_3 K [E]_0 [S]_0}{1 + K [E]_0}, \quad W = \frac{k_3 [S]_0 [E]_0}{K_M + [E]_0}.$$

В этом случае зависимость скорости выходит на плато при высоких концентрациях катализатора (фермента). Такое случается, например, если субстрат очень плохо растворяется в реакционной среде или имеет большую молекулярную массу, так что высокую его концентрацию создать невозможно.

8.1.1. Обратная задача

Для решения обратной задачи следует привести зависимость (8.1) к линейному виду. Разработано несколько методов.

1. Метод Лайнуивера – Бёрка.

Перепишем уравнение (8.1) в «перевёрнутом» виде:

$$\frac{1}{W} = \frac{1 + K[S]_0^n}{k_3 K[E]_0 [S]_0^n} = \frac{1}{k_3 K[E]_0 [S]_0^n} + \frac{K[S]_0^n}{k_3 K[E]_0 [S]_0^n}.$$

Имея в виду, что $k_3[E]_0 = W_{\max}$, преобразуем

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{1}{KW_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0^n}. \quad (8.3)$$

Получили уравнение прямой в координатах $1/W - 1/[S]_0^n$. Такое преобразование называют также методом двойных обратных координат. Из тангенса угла наклона определяем K – константу равновесия, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат – W_{\max} .

2. Метод Иди.

Перепишем уравнение (8.1) по-другому:

$$W(1 + K[S]_0^n) = k_3 K[E]_0 [S]_0^n.$$

Раскроем скобки, все части разделим на $K[S]_0^n$ и после несложных преобразований получим

$$W = W_{\max} - \frac{1}{K} \cdot \frac{W}{[S]_0^n}. \quad (8.4)$$

Тангенс угла наклона этой прямой равен $1/K$, а на оси ординат отсекается значение W_{\max} .

3. Метод Вульфа – Хейнса.

Снова перевернем уравнение Михаэлиса – Ментен:

$$\frac{1}{W} = \frac{1 + K[S]_0^n}{k_3 K[E]_0 [S]_0^n}.$$

Умножим обе части на $[S]_0^n$, преобразуем и получим

$$\frac{[S]_0^n}{W} = \frac{1}{K \cdot W_{\max}} + \frac{1}{W_{\max}} \cdot [S]_0^n. \quad (8.5)$$

Как видим, это тоже прямая с тангенсом угла наклона $1/W_{\max}$, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно определить константу равновесия K .

Методы линеаризации уравнения Михаэлиса (8.2) такие же:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{K_M}{W_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} \quad (\text{метод Лайнуивера – Бёрка});$$

$$W = W_{\max} - K_M \frac{W}{[S]_0} \quad (\text{метод Иди});$$

$$\frac{[S]_0^n}{W} = \frac{K_M}{W_{\max}} + \frac{1}{W_{\max}} \cdot [S]_0^n \quad (\text{метод Вульфа – Хейнса}).$$

В этих методах не обязательно доводить серию опытов до выхода зависимости (8.1), (8.2) на плато. Максимальную скорость, а через неё и константу скорости k_3 , можно вычислить графически.

Существует метод, позволяющий определить и стехиометрию комплекса, т. е. число молекул исходного реагента, связанных в комплекс. Метод основан на следующих рассуждениях. Разность обратной скорости и обратной максимальной скорости

$$\frac{1}{W} - \frac{1}{W_{\max}} = \frac{1 + K[S]_0^n}{k_3 K[E]_0 [S]_0^n} - \frac{1}{k_3 [E]_0} = \frac{1}{k_3 K[E]_0 [S]_0^n}.$$

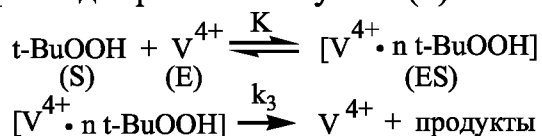
Прологарифмируем, не забывая, что $k_3[E]_0 = W_{\max}$:

$$\ln\left(\frac{1}{W} - \frac{1}{W_{\max}}\right) = \ln\left(\frac{1}{K \cdot W_{\max}}\right) - n \cdot \ln[S]_0. \quad (8.6)$$

Тангенс угла наклона этой зависимости равен n – числу молекул субстрата в промежуточном комплексе, а из отрезка,

отсекаемого на оси ординат, можно определить константу равновесия. В этом методе W_{\max} следует точно определить экспериментально.

Пример. Ацетилацетонат ванадила (E) катализирует разложение гидропероксида третичного бутила (S).



Исходная концентрация катализатора $[E]_0 = 0,003$ моль/л.

Зависимость скорости разложения от концентрации субстрата и прочие параметры приведены в *табл. 24*.

Таблица 24 – Кинетические параметры гомогенно-каталитической реакции

$[S]_0 \cdot 10^2$, моль/л	$W_0 \cdot 10^5$, моль/л·с	$\frac{1}{[S]_0}$ л/моль	$\frac{1}{W_0} \cdot 10^{-4}$	$\ln[S]_0$	$\frac{W_0}{[S]_0} \cdot 10^4$	$\ln\left(\frac{1}{W_0} - \frac{1}{W_{\max}}\right)$
1	1	100	10	-4,6	10	10,68
2	1,29	50	7,75	-3,91	6,45	9,95
3	1,41	33,3	7,09	-3,51	4,7	9,58
4	1,49	25,0	6,71	-3,22	3,73	9,27
5	1,54	20,0	6,49	-3,0	3,08	9,04
6	1,57	16,7	6,37	-2,81	2,62	8,88
7	1,59	14,3	6,29	-2,66	2,27	8,76
10	1,64	10,0	6,09	-2,3	1,64	—
20	1,7	5,0	5,9	-1,61	0,85	—

Из *рис. 45* видно, что с увеличением концентрации гидропероксида скорость его разложения вначале растет, затем выходит на плато, что явно указывает на образование промежуточного комплекса. По графику можно оценить максимальную скорость $W_{\max} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

В начале определяем, сколько молекул t-BuOOH входит в комплекс. Для этого вычислим необходимые величины и построим зависимость (8.6) (*рис. 46*). Из тангенса угла наклона находим $n = 1$.

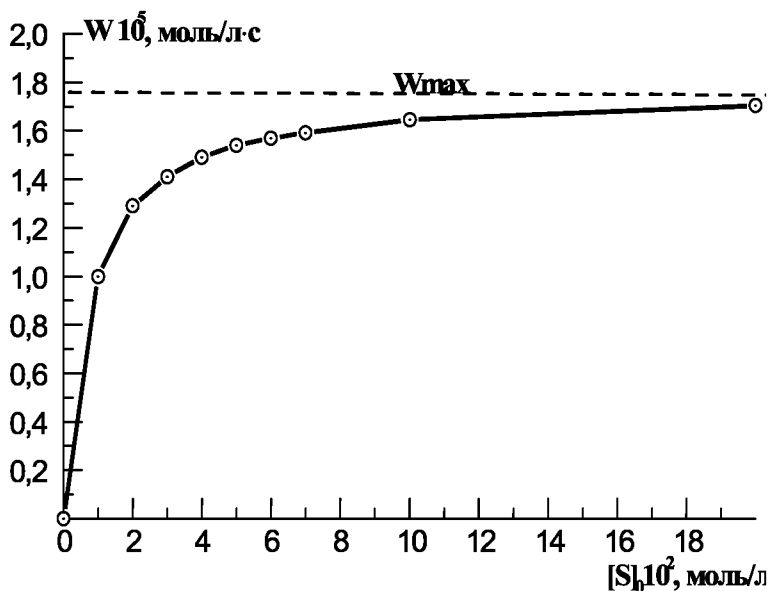


Рис. 45. Зависимость скорости гомогенно-каталитической реакции от концентрации исходного реагента

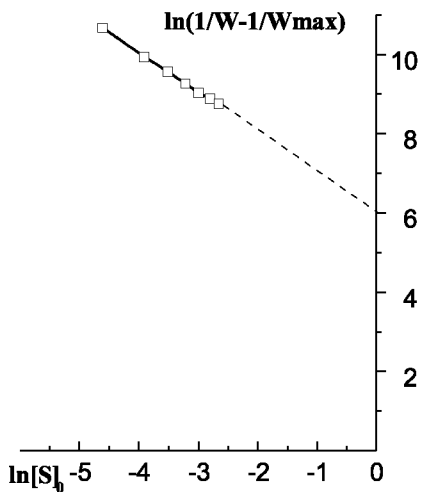


Рис. 46. К определению стехиометрии каталитического комплекса

Таким образом, в комплекс входит только одна молекула гидропероксида, и во все последующие уравнения можно с уве-

ренностью включать концентрацию субстрата в первой степени. Точное значение максимальной скорости и константы равновесия можно вычислить двумя путями.

По методу *Лайнуивера – Бёрка* строим зависимость в двойных обратных координатах $1/W - 1/[S]_0^n$ (рис. 47). При $n = 1$ зависимость хорошо спрямляется. На оси ординат отсекается $1/W_{\max} = 5,649 \cdot 10^4$ л·с/моль – обратное значение максимальной скорости, откуда $W_{\max} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с. Поделим это значение на концентрацию катализатора и получим константу скорости $k_3 = 1,77 \cdot 10^{-5} / 3 \cdot 10^{-3} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Тангенс угла наклона прямой равен $\text{tg}\varphi = 1/K \cdot W_{\max} = 431,868 \text{ с}$ (размерность – секунды). Используя полученное из этой же зависимости значение максимальной скорости, легко получить $K = 130 \text{ л/моль}$.

По методу *Иди* построим зависимость в координатах $W - W/[S]_0^n$ (рис. 48). Здесь на оси ординат отсекается непосредственно значение максимальной скорости $W_{\max} = 1,768 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, $k_3 = 5,89 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Тангенс угла наклона равен обратной константе равновесия $\text{tg}\varphi = 1/K = 7,598 \cdot 10^{-3}$, откуда $K = 131,6 \text{ л/моль}$.

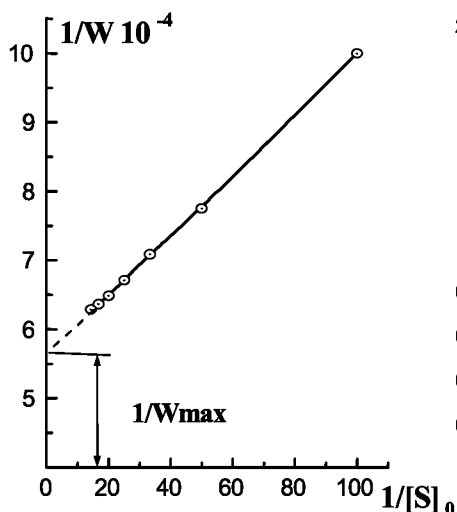


Рис. 47. Зависимость в координатах Лайнуивера – Бёрка

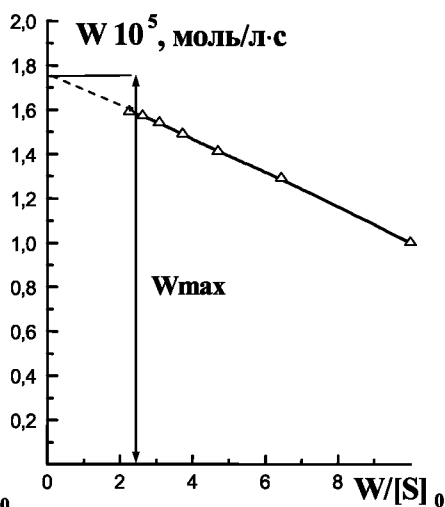


Рис. 48. Зависимость в координатах Иди

По методу Вульфа – Хейнса строим зависимость в координатах $[S]_0^n/W_0 - [S]_0^n$ (рис. 49).

Для построения воспользуемся обратными значениями величин, вычисленных для метода Иди (табл. 23, столбец б). Тангенс угла наклона дает обратную максимальную скорость $1/W_{\max} = 5,675 \cdot 10^4$ л·с/моль, тогда $W_{\max} = 1,763 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с и $k_3 = 5,88 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Из отсекаемого отрезка $1/KW_{\max} = 422,32$ с (размерность – секунды) получим $K = 134,3$ л/моль.

Тремя методами получены весьма близкие значения максимальной скорости, константы скорости и константы равновесия. Все три метода равноправны, и можно пользоваться любым из них. Тем не менее опыт авторов свидетельствует о том, что одни и те же экспериментальные данные прекрасно спрямляются, например, в координатах Иди, а по Лайнуиверу – Бёрку отсекаемый отрезок недостоверно отличается от нуля, или зависимость не спрямляется вовсе! (Бывает и наоборот.) Это связано с тем, что эти методы имеют разную чувствительность к точности экспериментальных данных в различных диапазонах концентраций субстрата. Один из методов усиливает разброс точек при малых $[S]_0$, другой – при высоких, когда зависимость выходит на плато.

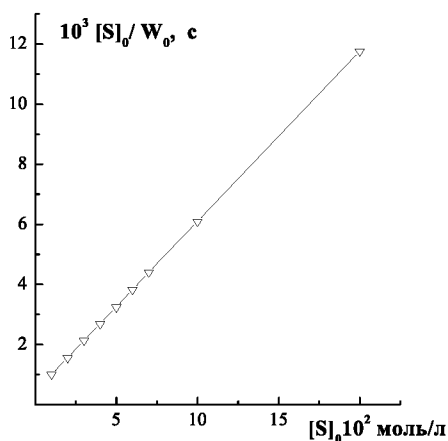


Рис. 49. Зависимость в координатах Вульфа – Хейнса

Обращаем внимание читателей на то, что вышеперечисленными методами мы действительно решили обратную задачу – определили K и k_3 . Причем работали не с кинетической кривой, как при рассмотрении простых и сложных реакций, а с зависимостью скорости от концентрации исходного реагента.

Правда, совсем без кинетических кривых не обошлось – как раз по ним и определяется начальная скорость расходования субстрата.

Для гомогенно-каталитических и ферментативных реакций разработан метод решения обратной задачи, позволяющий получить кинетические параметры из единственной кинетической кривой.

Уравнение Михаэлиса – Ментен (8.1) – зависимость скорости процесса от концентрации, и если его проинтегрировать при начальных условиях $[S] = [S]_0$ при $\tau = 0$, получим уравнение кинетической кривой для расходования исходного реагента.

$$[S] = [S]_0 + W_{\max} \tau - \frac{1}{K} \ln \frac{[S]_0}{[S]} \quad (8.7)$$

Поскольку в реакции один моль продукта получается из одного моля субстрата, тогда $[S] = [S]_0 - [P]$, и

$$[P] = W_{\max} \tau - \frac{1}{K} \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]} \quad (8.8)$$

– кинетическая кривая накопления продукта.

Как видим, легко вычислить концентрации реагента и продукта не получится: неизвестные S и P находятся в обеих частях уравнения, к тому же под знаком логарифма. Вычислять их значения придется с помощью математических пакетов, например в надстройках Excel «подбор параметра» или «поиск решения». Рассчитать концентрации S и P в зависимости от времени вручную можно, зная все три константы k_1 , k_2 , k_3 по уравнениям, приведенным в приложении 3.

Тем не менее уравнения (8.7) и (8.8) позволяют по экспериментальной кинетической кривой решить обратную задачу, не

вычисляя скорости процесса. Для этого метода хватит всего одной кинетической кривой, но она должна иметь достаточно много точек с минимальным разбросом.

Преобразуем уравнение расходования субстрата (8.7) к виду:

$$\frac{[S]_0 - [S]}{\tau} = W_{\max} - \frac{1}{K\tau} \ln \frac{[S]_0}{[S]}. \quad (8.9)$$

Получили уравнение прямой, тангенс угла наклона которой равен $1/K$, а на оси ординат отсекается значение W_{\max} . Если взять уравнение накопления продукта (8.8), получим аналогичное выражение:

$$\frac{[P]}{\tau} = W_{\max} - \frac{1}{K\tau} \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]}. \quad (8.10)$$

Такое преобразование называется методом Уокера – Шмидта.

Напомним, что уравнения (8.7)–(8.10) получены исходя из квазиравновесного приближения. В квазистационарном приближении константа равновесия K заменяется на константу Михаэлиса K_M :

$$K_M = \frac{1}{K}.$$

Для демонстрации метода Уокера – Шмидта воспользуемся предыдущим примером. Обработаем кинетическую кривую расходования гидропероксида третичного бутила в присутствии ацетилацетоната ванадила при $[S]_0 = 2$ моль/л. Расчеты сведем в табл. 25, в которую из соображений экономии места включены лишь некоторые точки кинетической кривой.

По табличным данным построим график в координатах Уокера – Шмидта (рис. 50).

На оси ординат отсекается значение максимальной скорости $W_{\max} = 1,760 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, откуда $k_3 = 1,760 \cdot 10^{-5} / 3 \cdot 10^{-3} = 5,87 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Тангенс угла наклона равен **обратной** константе равновесия $\text{tg}\varphi = 1/K = 7,612 \cdot 10^{-3}$, отсюда $K = 131,3$ л/моль.

Таблица 25 – Обработка кинетической кривой по Уокеру – Шмидту

τ , мин	$[S] \cdot 10^2$, моль/л	$[P] \cdot 10^2$, моль/л	$10^4 \frac{1}{\tau} \ln \frac{[S]_0}{[S]}, \text{с}^{-1}$	$10^5 \frac{[S]_0 - [S]}{\tau}$, моль/л · с
0	2	0	—	—
14	1,02	0,98	8,049	1,17
21	0,66	1,34	8,772	1,062
26	0,45	1,54	9,468	0,989
33	0,23	1,76	10,840	0,892
47	0,04	1,96	14,060	0,700
50	0,026	1,97	14,368	0,658
55	0,013	1,99	15,320	0,553

Как и следовало ожидать, значения кинетических констант получились весьма близки к найденным из зависимости скорости от концентрации исходного реагента. Таким образом, мы имеем экономный с точки зрения объема эксперимента метод решения обратной задачи по одной кинетической кривой.

Метод Уокера – Шмидта не единственный способ линеаризации интегральных уравнений (8.7) и (8.8). В приложении 3 приведены еще несколько вариантов с указанием параметров, извлекаемых из тангенса угла наклона и отсекаемого отрезка.

Эти способы, как и в случае линеаризации уравнения Михаэлиса – Ментен (8.1), различаются чувствительностью к точности экспериментальных данных, но уже не по диапазону исходных концентраций субстрата, а по интервалу времени, поскольку обрабатывается одна кинетическая кривая. Перечисленные в приложении 3 методы не удостоились носить имя автора, тем не менее, широко применяются на практике.

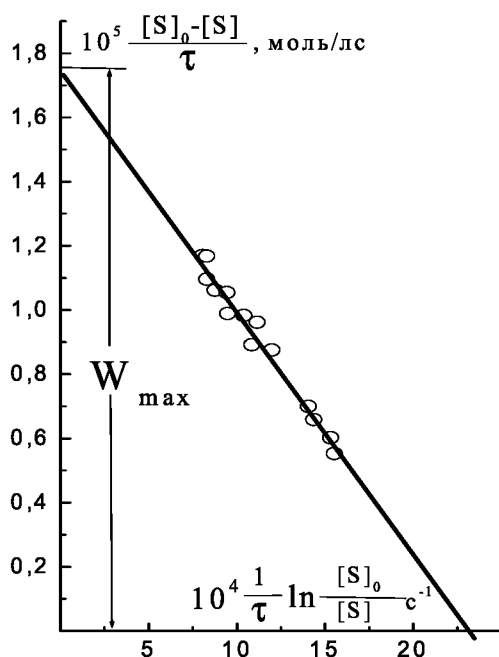
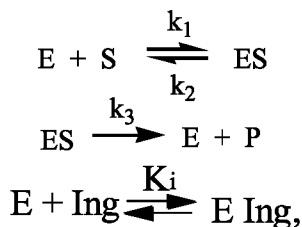


Рис. 50. Зависимость в координатах Уокера – Шмидта

8.1.2. Ингибирование каталитических реакций

Обсуждая реакции, протекающие в присутствии катализаторов и ферментов, нельзя обойти вниманием интересное и часто встречающееся явление, которое называется ингибированием (замедлением скорости реакции). Некоторые вещества, по структуре похожие на субстрат реакции, обратимо образуют комплекс с катализатором (ферментом). Действующая концентрация катализатора становится меньше, уменьшается и скорость реакции. Чаще всего встречается именно этот вариант, который называется конкурентным ингибированием.

Формально-кинетическую схему процесса дополним еще одним равновесием:



где K_i – константа равновесия образования комплекса «катализатор – ингибитор». Рассуждая так же, как и при выводе уравнения Михаэлиса – Ментен, при условиях $[\text{S}]_0 \gg [\text{E}]_0$, $[\text{In}]_0 \gg [\text{E}]_0$ получим выражение для скорости процесса:

$$W = \frac{k_3 K [\text{E}]_0 [\text{S}]_0}{1 + K [\text{S}]_0 + K_i [\text{Ing}]_0}. \quad (8.11)$$

По сравнению с уравнением (8.1) в знаменателе добавилось еще одно слагаемое, и чисто математически видно, что чем больше $K_i [\text{Ing}]_0$ (или один из этих сомножителей), тем меньше скорость.

Величина K_i количественно характеризует эффективность ингибитора и для ее определения к уравнению (8.11) применим преобразование Иди:

$$W = W_{\max} - \left(\frac{1 + K_i [\text{Ing}]_0}{K} \right) \frac{W}{[\text{S}]_0}. \quad (8.12)$$

Это уравнение прямой, на оси ординат отсекается значение максимальной скорости, а из тангенса угла наклона легко определить константу ингибирования. Обычную константу равновесия K определяем из опытов в отсутствии ингибитора. Для этой же цели можно преобразовать уравнение (8.11) и по методам Лайнуивера – Бёрка и Вульфа – Хейнса.

Снова воспользуемся предыдущим примером разложения гидропероксида третичного бутила. Мы провели серию опытов без ингибитора и, как показано выше, определили $K = 130$ л/моль, $W_{\max} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ и $k_3 = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

В присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л метанола реакция сильно замедляется (рис. 51).

Обработка данных в координатах Иди (рис. 52), дает тангенс угла наклона прямой $2,335 \cdot 10^{-2}$, откуда

$$K_i = \frac{K \cdot \operatorname{tg} \varphi - 1}{[\operatorname{Ing}]_0} = \frac{130 \cdot 2,335 \cdot 10^{-2} - 1}{0,005} = 407,1 \text{ л/моль.}$$

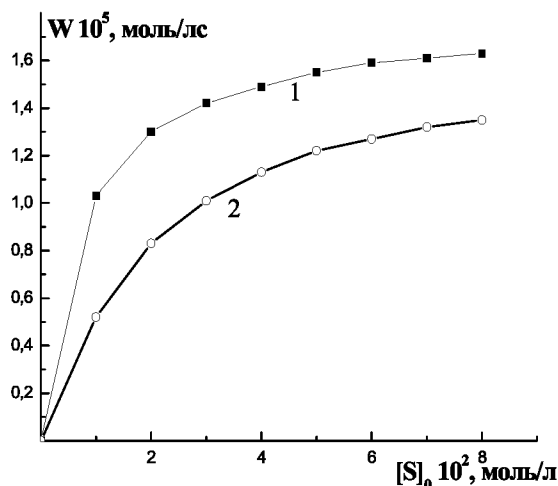


Рис. 51. Зависимость скорости каталитического разложения гидропероксида третичного бутила от концентрации исходного реагента:
1 – без добавок; 2 – в присутствии 0,005 моль/л метанола.

Как видим, немалая доля катализатора с высокой константой равновесия связана в неактивный комплекс с метанолом. На оси ординат отсекаются одинаковые значения, так как W_{\max} не зависит от присутствия ингибитора, просто максимальная скорость по вполне понятным причинам достигается при много больших концентрациях субстрата, когда $K[S]_0 \gg 1 + K_i[\operatorname{Ing}]_0$. Так что при высоких K_i мы можем и не достичь выхода зависимости на плато, поскольку концентрация субстрата, необходимая для выполнения вышеприведенного неравенства может превысить реально достижимую. Это в первую очередь касается субстратов с высокой молекулярной массой и плохо растворимых веществ.

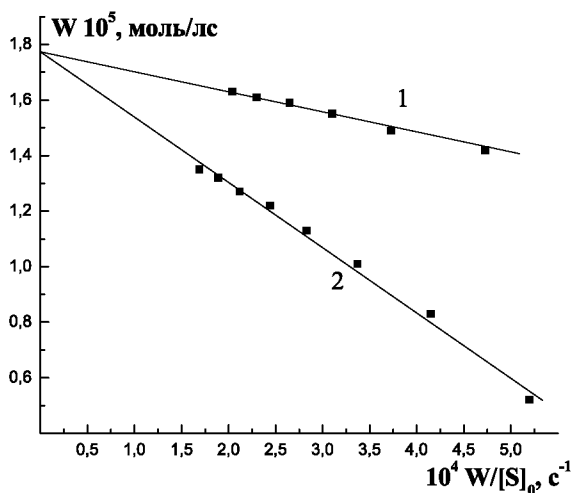


Рис. 52. Обработка данных рисунка 51 в координатах Иди:
1 – без добавок; 2 – в присутствии 0,005 моль/л метанола.

Для более детального исследования и точного определения параметров ингибирования следует провести несколько серий опытов при различных исходных концентрациях ингибитора, сохраняя остальные условия постоянными. В координатах Иди получим пучок прямых, пересекающихся на оси ординат с наклоном, зависящим от концентрации ингибитора. Если в уравнении (8.12) заменить

$$\left(\frac{1 + K_i [Ing]_0}{K} \right) = K_{\text{каж}}$$

и отложить данные в координатах $(K_{\text{каж}}, [Ing]_0)$, то из тангенса угла наклона этой прямой можно получить константу конкурентного ингибирования K_i .

По методу Диксона строят график в координатах $(1/W, [Ing]_0)$. В этом случае пучок прямых пересекается на оси абсцисс, в точке $-K_i$.

Кроме рассмотренного случая имеется еще несколько типов ингибирования, в том числе:

1. Внеконкурентное – ингибитор образует неактивный комплекс с субстратом.
2. Конкурентное ингибирование продуктом.
3. Неконкурентное – ингибитор присоединяется к ферменту вне активного центра с образованием неактивной формы.
4. Неконкурентное ингибирование субстратом – вторая молекула субстрата образует неактивный комплекс.
5. Необратимая дезактивация.

Рассмотрение этих интересных и важных случаев выходит за рамки данного пособия. Читателей, заинтересованных в данной проблеме, отсылаем к книге И. В. Березина и К. Мартиника [8], где эти типы ингибирования подробно рассмотрены с точки зрения и прямой и обратной задачи химической кинетики.

8.1.3. Автокаталитические реакции

В предыдущих главах пособия мы неоднократно обращали ваше внимание на то, что в развившемся процессе накопившиеся продукты могут повлиять на скорость реакции. С замедлением скорости – ингибированием мы познакомились в разделе 8.1.2, однако продукты могут и сильно ускорить реакцию, это явление называется *автокатализом*.

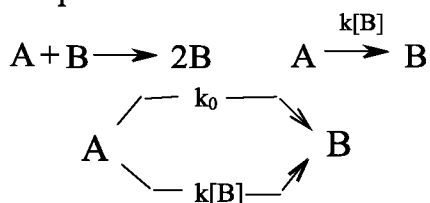
Особенностью таких реакций является то, что до определенного момента времени скорость реакции не убывает по мере расходования реагента, а возрастает. И только на глубоких стадиях процесса начинает уменьшаться. Это приводит к S-образному виду кинетических кривых расходования исходного реагента и накопления продукта (*рис. 53*).

Вообще говоря, S-образность кинетических кривых не есть специфика только автокаталитических реакций. Например, так накапливается конечный продукт двух последовательных реакций первого порядка (*рис. 35*).

Такой же вид имеет кинетическая кривая расходования реагента в последовательных реакциях, если исходное вещество и промежуточный продукт аналитически определяются как одно вещество (например, оба кислоты и определяются титрованием щелочью). Отличить последний тип от автокатализа можно трансформацией (совмещением кинетических кривых в серии опытов путем изменения масштаба этих кривых по соответствующей оси координат [9]). Такую обработку еще называют методом инвариантов.

Следует иметь в виду, что автокаталитическая реакция развивается либо если одновременно с автокаталитическим превращением исходного А в продукт, протекает и некаталитическое превращение А в В, либо если в начальный момент в системе уже присутствует небольшое количество продукта реакции (первоначальная затравка).

Для автокатализа затруднительно записать адекватное стехиометрическое уравнение. Поэтому у разных авторов встречаются следующие варианты:



Тем не менее дифференциальные уравнения скорости получаются всего двух видов – с затравкой и без нее.

Аналитическое выражение для кинетической кривой расходования исходного реагента (реакция без затравки):

$$[A] = [A]_0 - \frac{k_0 \{ e^{(k_0 + k[A]_0)\tau} - 1 \}}{k[A]_0 + k_0 e^{(k_0 + k[A]_0)\tau}}. \quad (8.13)$$

При введении затравки некаталитической реакцией можно пренебречь и уравнение упрощается:

$$[A] = [A]_0 - \frac{[B]_0 \{e^{([A]_0 + [B]_0)\tau} - 1\}}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} e^{([A]_0 + [B]_0)\tau}}. \quad (8.14)$$

Можно объединить эти два случая в одном уравнении:

$$[A] = \frac{([A]_0 + q) \cdot [A]_0}{[A]_0 + q e^{k([A]_0 + q)\tau}}, \quad (8.15)$$

где $q = [B]_0$ для опытов с затравкой и $q = k_0/k$ – без затравки.

Накопление продукта описывается зеркально – симметричной кривой, например:

$$[B] = [B]_0 + \frac{k_0 \{e^{(k_0 + k[A]_0)\tau} - 1\}}{k[A]_0 + k_0 e^{(k_0 + k[A]_0)\tau}}. \quad (8.16)$$

На кинетических кривых имеется характерная точка перегиба – важный кинетический параметр, который может быть использован при решении обратной задачи.

$$\tau_{nep} = \frac{\ln \frac{k[A]_0}{k_0}}{k_0 + k[A]_0} \quad (\text{без затравки}); \quad (8.17)$$

$$\tau_{nep} = k[A]_0 \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (\text{с затравкой}). \quad (8.18)$$

В точке перегиба концентрации веществ А и В равны и составляют $[A]_0/2$, причем в этой точке достигается максимальная скорость реакции.

$$W_{max} = k \left(\frac{[A]_0 + q}{2} \right)^2 \quad (8.19)$$

Обратную задачу легче решать, если кинетический материал получен в присутствии начальной затравки – небольшого количества продукта – катализатора. Обычно продукт уже присутствует в исходной смеси, поскольку некаталитическая реакция с константой k_0 может частично самопроизвольно протекать уже в момент синтеза исходного А, при его перегонке, переكري-

сталлизации и т. д. Если имеются сомнения, лучше сразу добавить в исходную смесь точно известную его концентрацию. При введении определенной концентрации продукта полностью исчезает характерный индукционный период, в течение которого концентрация реагента практически не меняется, а продукт не накапливается.

Воспользуемся уравнением (8.14) и приведем его к линейному виду, для чего обозначим:

$$\frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \gamma - \text{выход продукта, и } \frac{[B]_0}{[A]_0} = \gamma_0.$$

Исходное уравнение принимает вид

$$\gamma = \frac{\gamma_0 \left[e^{k[A]_0(1+\gamma_0)\tau} - 1 \right]}{1 + \gamma_0 e^{k[A]_0(1+\gamma_0)\tau}}. \quad (8.20)$$

Если $[B]_0 \ll [A]_0$, то в показателе экспоненты можно пренебречь γ_0 по сравнению с единицей. При больших значениях τ уже сама экспонента становится гораздо больше единицы, и можно записать

$$\ln \frac{\gamma}{1 - \gamma} = \ln \gamma_0 + k[A]_0 \tau. \quad (8.21)$$

Получили уравнение прямой, из наклона которой можно найти константу скорости автокаталитической реакции, а из отсекаемого отрезка – исходную концентрацию продукта – катализатора, если его не вносили заранее сами.

Обратимся к уравнению (8.15). При больших значениях τ экспонента в знаменателе становится много больше $[A]_0$, тогда можно записать:

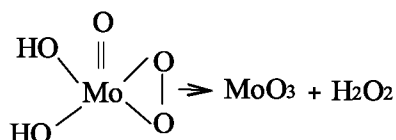
$$[A] = \frac{[A]_0 ([A]_0 + q) e^{-k([A]_0 + q)\tau}}{q}.$$

После логарифмирования получим уравнение прямой:

$$\ln[A] = \ln \frac{[A]_0 ([A]_0 + q)}{q} - k([A]_0 + q)\tau. \quad (8.22)$$

Отсекаемый отрезок дает параметр q , а из тангенса угла наклона получаем константу k .

Пример. Оксо-пероксо-соединения молибдена (VI) в растворах при повышенных температурах разлагаются с образованием нерастворимого оксида молибдена.



Концентрация растворенного молибдена, $[\text{Mo}]$, определяемая ванадатометрически, уменьшается по кривой, имеющей S-образный вид (рис. 53). Реакция протекает на постоянно увеличивающейся поверхности оксида молибдена, поэтому можно считать, что процесс идет автокаталитически.

Экспериментальные данные и расчеты, необходимые для построений, показаны в табл. 26.

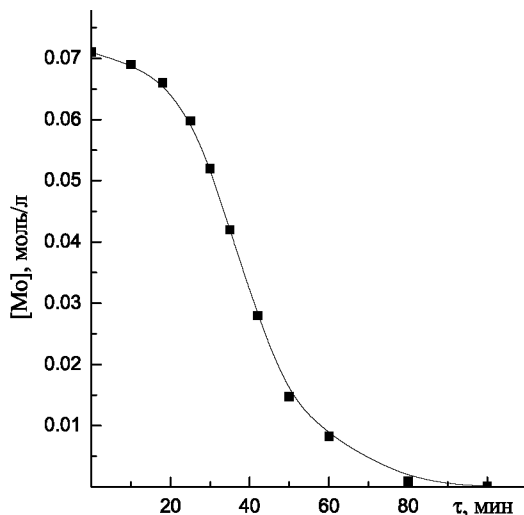


Рис. 53. Кинетика расходования реагента в автокаталитической реакции

Таблица 26 – Кинетические параметры автокаталитической реакции

τ , мин	$[\text{Mo}] \cdot 10^2$, моль/л	$\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$	$\ln[\text{Mo}]$
0	7,10	—	-2,645
10	6,90	-3,541	-2,673
18	6,66	-2,580	-2,718
25	5,98	-1,671	-2,818
30	5,20	-1,006	-2,956
35	4,20	-0,37	-2,956
42	2,8	0,429	-3,575
50	1,47	1,343	-4,220
60	0,71	2,193	-4,944
80	0,08	4,474	-7,130
100	0,01	6,563	-9,210

Построим прямую (рис. 54) в координатах уравнения (8.21).

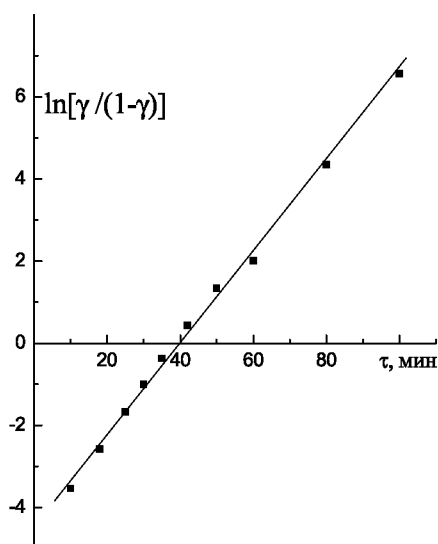


Рис. 54. Зависимость в координатах уравнения (8.20)

Тангенс угла наклона равен $1,843 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, отсюда $k = 1,843 \cdot 10^{-3} / 0,071 = 2,59 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$. На оси ординат отсекается $\ln \gamma_0 = -4,423$, т. е. $\gamma_0 = 1,199 \cdot 10^{-2}$ и $[B]_0 = 1,199 \cdot 10^{-2} \cdot 0,071 = 8,52 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Как видим, γ_0 действительно мала по сравнению с единицей, и мы правильно воспользовались упрощенным уравнением (8.21). В противном случае придется решать трансцендентное относительно γ_0 уравнение (8.20).

Теперь построим график в координатах $\ln[Mo]$, τ (уравнение (8.22)).

Здесь мы впервые сталкиваемся с тем, что математически безупречная линейная функция (8.22) не спрямляется во всем интервале времени протекания процесса. Как видно на *рис. 55*, зависимость представляет собой кривую, переходящую в прямую с отрицательным угловым коэффициентом. И это легко понять, потому, что уравнение (8.15) упрощается до линейной функции (8.22) только при больших временах превращения.

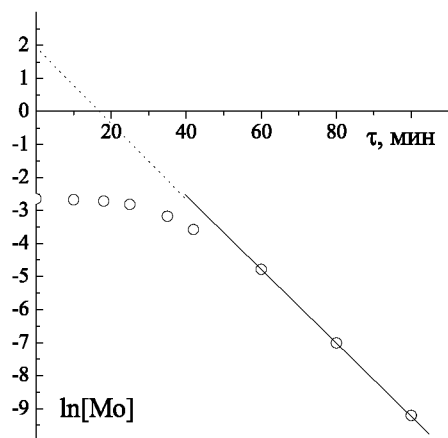


Рис. 55. Зависимость в координатах уравнения (8.22)

Здесь уместно сказать, что полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых реакций первого порядка ((6.3) и

(6.4)) часто спрямляются только на начальных участках, но уже по другой причине – на глубоких стадиях процесса накапливаются продукты, так или иначе влияющие на скорость реакции.

Отсюда следует, что, если график, который должен быть линейным, не спрямляется, это еще не значит, что вы ошиблись в расчетах или в построении.

Вернемся к *рис. 55*. На оси ординат отсекается отрезок, равный 1,843, таким образом,

$$\frac{[Mo]_0 ([Mo]_0 + q)}{q} = 6,315 \text{ моль/л, отсюда}$$

$$q = [B]_0 = \frac{0,071^2}{6,315 - 0,071} = 8,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Получили значение концентрации начальной затравки, близкое к величине, вычисленной из *рис. 54*. На конец эксперимента приходится всего 3 точки, ошибка эксперимента сильно влияет именно на отсекаемый отрезок, что и дало неполное совпадение.

Из тангенса угла наклона, равного $1,843 \cdot 10^{-3}$ л/с (совпадение значащих цифр случайно), зная q , получим $k = 2,56 \cdot 10^{-2}$ л/моль с.

Угловой коэффициент в уравнении (8.22) линейно зависит от $[A]_0$, потому что на последних стадиях реакции продукта накапливается тем больше, чем больше была концентрация исходного реагента. Это обстоятельство можно использовать для того, чтобы отличить одну схему от другой. Так, если реакция чисто автокаталитическая, прямая проходит через начало координат, с наклоном, равным k . Если имеется и некаталитическая реакция, на ординате отсекается отрезок, равный k_0 , тангенс угла наклона при этом также равен k .

ГЛАВА 9. ОФОРМЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Проделав трудную и интересную работу, описанную в предыдущих главах, исследователь приступает к оформлению и публикации полученных результатов.

Уровень научной статьи, конечно, зависит от таланта автора (в том числе литературного). Не секрет, что даже самые неожиданные, граничащие с открытием факты можно изложить так непонятно и скучно, что они останутся незамеченными. И наоборот, обычную серию данных, полученных в каком-то большом исследовании, можно подать элегантно и интересно.

Однако независимо от таланта автор должен соблюдать некоторые правила оформления и подачи кинетического материала. По крайней мере, для того чтобы ваши коллеги, читая статью, поняли цели и задачи исследования, а также смогли оценить результаты и качество работы, а если потребуется, то и воспроизвести ваши данные.

Эти правила сформулированы и сведены в книге Е. Т. Денисова «Кинетика гомогенных химических реакций» (М.: Высшая школа, 1978), здесь приводятся те из них, которые авторам данного пособия показались наиболее важными.

Экспериментальная часть

Вещества. Следует подробно описать реагенты, катализаторы, растворители и т. д., которые использовались в работе. Названия соединений приводите в общепринятой номенклатуре. Там, где это важно, приведите брутто и структурную формулы веществ.

При первом упоминании реагента с длинным названием укажите его аббревиатуру: гидропероксид третичного бутила (ГПТБ). Дальше пользуйтесь этим сокращением.

Укажите способ получения, очистки и хранения реагентов и растворителей, приведите результаты анализов и известные примеси. Это действительно важно, так как иногда малая примесь к реагенту, на которую не обратили внимания, может

катализировать или ингибировать процесс и приведет к неправильной интерпретации результатов.

Аппаратура. При описании ваших опытов обязательно укажите:

1. Материал реактора, с которым контактируют реагенты и продукты (термостойкое или кварцевое стекло, марку нержавеющей стали и т. д.).

2. Конструкцию реакционного сосуда, в том числе геометрическую форму реактора, наличие рубашки, мешалки, барботера, термометра, пробоотборника. Укажите методы защиты от действия внешней среды (гидрозатворы, герметичный сухой бокс, запаянные ампулы и т. д.).

3. Способ перемешивания (лопастная мешалка, встряхивание вибратором, барботаж инертного газа и т. д.).

4. Точность ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) и способ поддержания заданной температуры.

5. Если применялась сложная оригинальная аппаратура типа манометрической установки для измерения выделения или поглощения газов, следует дать ее схематический чертеж и описание принципа работы.

Описание проведения эксперимента. Здесь следует указать следующее.

1. Последовательность операций при смешении и введении реагентов, чем инициировали процесс.

2. Важно указать момент начала отсчета времени кинетического эксперимента (это может быть момент вбрасывания инициатора или катализатора, смешение двух реагентов, находящихся в разных коленах реакционного сосуда и т. д.).

3. Как следили за ходом реакции (по расходу реагентов, по накоплению продуктов). Дать ссылки на применяемые аналитические методики. Подробно описать сделанные вами изменения и усовершенствования известных методик, и тем более разработанную вами новую методику.

4. Способ отбора проб (пробоотборник у реакционного сосуда, пипеткой из реактора, ампульный метод).

5. Какое свойство пробы измерялось – непосредственно концентрация вещества или физическое свойство (оптическая плотность, электропроводность и т. д.). Укажите, как эти свойства связаны с концентрацией. Для спектрофотометрических методов следует указать, выполняется ли закон Бугера – Ламберта – Бера в области интересующих вас концентраций.

6. Указать тип и фирму изготовителя ИК-, УФ- и ЯМР-спектрометров. Если применялся метод ГЖХ, укажите тип и длину колонки, носитель и неподвижную фазу, газ-носитель и тип детектора.

Изложение результатов

Под результатами мы понимаем не показания измерительных приборов, а собственно кинетические данные – скорость реакции, стехиометрию, зависимость скорости от концентрации, константы скорости и равновесия и их зависимость от температуры.

Общие положения

1. Необходимо пояснить, скорость какого процесса определяется. Этот процесс следует представить в виде химического уравнения (если это возможно). Неопределенность может возникнуть в реакциях с участием нескольких реагентов, где их стехиометрические коэффициенты отличаются от единицы. Например, для реакции:

$$\nu_A + \nu_B + \dots \rightarrow \nu_U + \nu_V + \dots$$
$$W = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{d\tau} = \frac{1}{\nu_U} \frac{d[U]}{d\tau}.$$

2. Обязательно следует привести формулы и описать способы вычисления основных кинетических характеристик реакции. Если метод тривиален, достаточно кратко описать его и сослаться на первоисточник. Например, порядок определяли по тангенсу угла наклона зависимости в координатах $\ln W - \ln[A]$, или константу равновесия нашли методом Вульфа – Хейнса.

Если это ваш оригинальный метод или модификация известного способа, нужно дать его подробное описание.

3. Наряду с графиками в статьях весьма полезно приводить таблицы с точными кинетическими данными, особенно для опытов, где меняются несколько параметров. Именно табличные данные позволяют читателям точно оценить и пересчитать ваши результаты. В шапке каждой таблицы и в подрисуночных надписях следует дать все необходимые пояснения.

4. К каждому значению скорости или константы должен быть приведен полный перечень условий измерения (температура, давление, концентрация).

Константы скорости и величины, вычисляемые из них.

1. Все константы скорости необходимо определять, приводя точное математическое выражение для скорости реакции.

2. Определить лимитирующую стадию часто достаточно трудно, поэтому желательно, чтобы константы скоростей и сами скорости вычислялись, основываясь на концентрациях реагентов в их основной форме. Во всяком случае, следует привести константу скорости брутто-реакции.

3. Часто константу скорости вычисляют (подбирают) путем сопоставления экспериментальных данных с расчетом, полученным на основе гипотетической схемы, которая содержит несколько констант, одни из которых известны, другие нет. Задача решается в каком-нибудь математическом пакете минимизацией суммы квадратов отклонений экспериментальных точек от расчета.

Авторы данного пособия на собственном опыте убедились в том, что результат итерационных методов поиска минимума функции очень сильно зависит от шага итерации и от начального приближения, которое требуют задать некоторые программы. Существует реальная возможность найти локальный минимум и пропустить минимум глобальный, который и дает подлинные значения констант. Чем больше неизвестных констант одновременно подбирается, тем больше риск получить неверный результат.

Чтобы этого избежать, нужно:

а) по возможности определить большинство неизвестных параметров обычными кинетическими методами;

б) убедиться, что при других исходных концентрациях реагентов или при другом начальном приближении расчет дает те же значения констант;

в) оценить реальность значений расчетных констант, т. е. слишком большие или слишком малые константы, скорее всего, неверны, несмотря на то что они, казалось бы, адекватно описывают процесс. Здесь поможет опыт и чутье, подкрепленные поиском литературных данных для аналогичных и похожих реакций.

Помните, что нельзя целиком полагаться на непогрешимость компьютерных расчетов: компьютер не думает за вас, а только быстро выполняет ваше задание. И как будет поставлена задача, таков и будет результат.

4. Для аррениусовских зависимостей констант от температуры рекомендуется использовать следующие выражения:

$$k = 16,8 \cdot 10^8 e^{\frac{-87,5 \cdot 10^3}{RT}}; \quad k = 16,8 \cdot 10^8 \exp(-87,5 \cdot 10^3/RT);$$
$$\ln k = 21,2 - 87,5 \cdot 10^3/RT.$$

5. Результаты часто приводятся в виде параметров переходного состояния, например ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger . При этом:

а) важно четко указать процесс и стандартное состояние, к которым относятся данные параметры. Ясно укажите, относятся ли ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger ко всему процессу в целом, к лимитирующей стадии или к некоторой комбинации констант скоростей, включая константы равновесия;

б) наряду с параметрами переходного состояния желательно привести параметры уравнения Аррениуса.

Ошибки.

1. Всегда желательно указывать степень точности экспериментально определяемых величин. Случайные ошибки должны быть определены по стандартной методике. Труднее выявить

другие источники ошибок, и это очень важно, поскольку расхождение между данными, полученными разными исследователями, часто больше величины случайных ошибок.

2. Везде, где это возможно, следует привести анализ различных источников ошибок: неточность в измерении, допущения, сделанные в процессе расчетов, и т. д.

3. Если данные приведены в виде графика, размеры точек должны отражать ошибку измерения.

Единицы. Для всех физических величин должны быть приведены единицы, в которых они выражены. На осях координат графиков и графах таблиц должна быть указана размерность. Результаты следует приводить в системе единиц СИ.

Обращаем ваше внимание на то, что *калория* – несистемная единица, вся научная литература уже давно использует для измерения энергии *джоуль*.

На графиках кинетических кривых размерность оси времени может быть любая: секунды, минуты и даже часы – для особо медленных реакций. Однако размерность соответствующих скоростей и констант должна выражаться только в секундах – моль/л·с, л/моль·с.

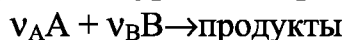
Для концентраций рекомендуются следующие единицы: моль/л, моль/дм³, моль/см³. Константы скорости можно приводить в любой комбинации этих единиц, тем не менее желательно там, где это возможно, пересчитать все объемы к литру.

Вы познакомились с некоторыми простейшими случаями решения обратной задачи химической кинетики. В научной работе приходится иметь дело с намного более сложными объектами и уже самому разрабатывать стратегию и тактику подхода к решению. Знание изложенных в данном пособии стандартных методов поможет вам в этой трудной, а поэтому очень интересной работе.

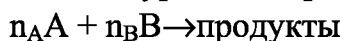
ПРИЛОЖЕНИЯ

Интегральная форма кинетических уравнений

Стехиометрическое уравнение реакции



Кинетическое уравнение реакции



$$x = \frac{[A]}{[A]_0} \quad \beta = \frac{[B]_0 \cdot \nu_A}{[A]_0 \cdot \nu_B} \quad r = \frac{\nu_B}{\nu_A}$$

n_A	n_B	$-d[A]/d\tau$	Уравнение
0	0	k	$1 - x = k \cdot [A]_0^{-1} \cdot \tau$
$1/2$	0	$k[A]^{1/2}$	$1 - x^{1/2} = \frac{1}{2} k [A]_0^{-1/2} \tau$
1	0	$k[A]$	$-\ln x = k\tau$
$3/2$	0	$k[A]^{3/2}$	$x^{1/2} - 1 = \frac{1}{2} k [A]_0^{1/2} \tau$
0	0	$k[A]^2$	$x^{-1} - 1 = k[A]_0 \tau$
0	$1/2$	$k[B]^{1/2}$	$(1 + \beta)^{1/2} - (x + \beta)^{1/2} = \frac{1}{2} k [A]_0^{-1/2} \cdot r^{1/2} \cdot \tau$
0	1	$k[B]$	$\ln \left(\frac{1 + \beta}{x + \beta} \right) = k [A]_0 \tau$
0	$3/2$	$k[B]^{3/2}$	$(x + \beta)^{-1/2} - (1 + \beta)^{-1/2} = \frac{1}{2} k [A]_0^{1/2} \cdot r^{3/2} \cdot \tau$
0	2	$k[B]^2$	$(x + \beta)^{-1} - (1 + \beta)^{-1} = k [A]_0 r^2 \tau$
1	1	$k[A][B]$	$\beta \neq 0 \quad \ln \left\{ \frac{x + \beta}{x(1 + \beta)} \right\} = k\beta [A]_0 r \tau$ $\beta = 0 \quad x^{-1} - 1 = k [A]_0 r \tau$

**Уравнения кинетических кривых последовательных
и последовательно-параллельных реакций
с обратимыми стадиями**

(при $\tau = 0$ $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$, $[C] = 0$)

1. Последовательная реакция с обратимостью во второй стадии

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} C$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 \tau}$$

$$[B] = k_1 [A]_0 \left[\frac{k_1}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{(\gamma_2 - k_3) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} + \frac{(k_3 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} \right]$$

$$[C] = k_1 k_2 [A]_0 \left[\frac{1}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} + \frac{e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} \right]$$

где $\gamma_1 \gamma_2 = k_1 (k_2 + k_3)$, $\gamma_1 + \gamma_2 = k_1 + k_2 + k_3$

2. Последовательная реакция с обратимостью в первой стадии

$$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightarrow{k_3} C$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{\gamma_2 - \gamma_1} \left[(k_2 + k_3 + \gamma_1) e^{-\gamma_1 \tau} - (k_2 + k_3 + \gamma_2) e^{-\gamma_2 \tau} \right]$$

$$[B] = \frac{[A]_0 k_1}{\gamma_2 - \gamma_1} (e^{-\gamma_1 \tau} - e^{-\gamma_2 \tau})$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 + \frac{k_1 k_3 e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} + \frac{k_1 k_3 e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)} \right]$$

где $\gamma_1 \gamma_2 = k_1 k_3$, $\gamma_1 + \gamma_2 = k_1 + k_2 + k_3$

3. Параллельная реакция с обратимостью в одной стадии

$$\begin{array}{l}
 \text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B} \\
 \downarrow k_3 \\
 \text{C}
 \end{array}
 \quad
 \begin{aligned}
 [A] &= [A]_0 \left(\frac{k_2 - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} e^{-\gamma_1 \tau} - \frac{k_2 - \gamma_2}{\gamma_2 - \gamma_1} e^{-\gamma_2 \tau} \right) \\
 [B] &= \frac{[A]_0 k_1}{\gamma_2 - \gamma_1} (e^{-\gamma_1 \tau} - e^{-\gamma_2 \tau}) \\
 [C] &= [A]_0 \left[1 + \frac{k_3 (k_2 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} + \frac{k_3 (k_2 - \gamma_2) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)} \right]
 \end{aligned}$$

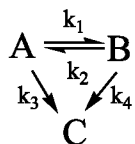
где $\gamma_1 \gamma_2 = k_2 k_3$, $\gamma_1 + \gamma_2 = k_1 + k_2 + k_3$

4. Последовательная реакция с обратимостью в обеих стадиях

$$\begin{array}{l}
 \text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B} \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \text{C}
 \end{array}
 \quad
 \begin{aligned}
 [A] &= [A]_0 \frac{k_2 k_4}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{k_1 (\gamma_1 - k_3 - k_4) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_2 - \gamma_1)} + \frac{k_1 (k_3 + k_4 - \gamma_2) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)} \\
 [B] &= k_1 [A]_0 \left[\frac{k_4}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{(k_4 - \gamma_1) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_2 - \gamma_1)} + \frac{(k_4 - \gamma_2) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)} \right] \\
 [C] &= k_1 k_3 [A]_0 \left[\frac{1}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_2 - \gamma_1)} + \frac{e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)} \right]
 \end{aligned}$$

где $\gamma_1 \gamma_2 = k_2 k_4 + k_1 k_3 + k_1 k_4$, $\gamma_1 + \gamma_2 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$

5. Последовательно-параллельная реакция с обратимостью в одной стадии



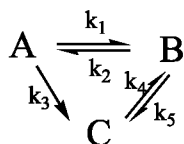
$$[A] = \frac{[A]_0}{\gamma_2 - \gamma_1} \left[(k_2 + k_3 - \gamma_1) e^{-\gamma_1 \tau} - (k_2 + k_3 - \gamma_2) e^{-\gamma_2 \tau} \right]$$

$$[B] = \frac{[A]_0 k_1}{\gamma_2 - \gamma_1} (e^{-\gamma_1 \tau} - e^{-\gamma_2 \tau})$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 - \frac{(\gamma_2 - k_4) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_2 - \gamma_1} - \frac{(\gamma_1 + k_4) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_1 - \gamma_2} \right]$$

$$\text{где } \gamma_1 \gamma_2 = k_1 k_3 + k_2 k_4 + k_3 k_4, \quad \gamma_1 + \gamma_2 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$$

6. Последовательно-параллельная реакция с обратимостью в двух стадиях



$$[A] = [A]_0 \left[\frac{k_2 k_5}{\gamma_1 \gamma_2} - \frac{\gamma_2^2 - \varepsilon \gamma_2 + k_2 k_5 e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_2 (\gamma_1 - \gamma_2)} - \frac{k_1 (k_3 + k_4 - \gamma_2) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_2 - \gamma_1)} \right]$$

$$[B] = [A]_0 \left[\frac{\eta}{\gamma_1 \gamma_2} - \frac{(k_1 \gamma_2 - \eta) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)} - \frac{(k_1 \gamma_1 - \eta) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} \right]$$

$$[C] = [A]_0 \left[\frac{\delta}{\gamma_1 \gamma_2} - \frac{(k_3 \gamma_2 - \delta) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)} - \frac{(k_3 \gamma_1 - \delta) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_1 (\gamma_1 - \gamma_2)} \right]$$

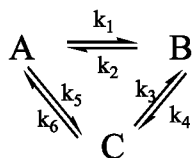
$$\text{где } \gamma_1 + \gamma_2 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4, \quad \varepsilon = \gamma_1 + \gamma_2 - k_1 - k_3$$

$$\gamma_1 \gamma_2 = k_2 k_3 + k_2 k_5 + k_1 k_4 + k_3 k_5 + k_3 k_4 + k_1 k_5$$

$$\delta = \gamma_1 \gamma_2 - k_2 k_5 - k_3 k_5 - k_1 k_5$$

$$\eta = \gamma_1 \gamma_2 - k_2 k_3 - k_1 k_4 - k_2 k_5 - k_3 k_4$$

7. Последовательно-параллельная реакция с обратимостью в трех стадиях



$$[A] = [A]_0 \left[\frac{\beta}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{(\alpha \gamma_1 - \gamma_1^2 - \beta) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_2 - \gamma_1} + \frac{(\gamma_2^2 - \alpha \gamma_2 + \beta) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_2 - \gamma_1} \right]$$

$$[B] = [A]_0 \left[\frac{\varepsilon}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{(k_1 \gamma_2 - \varepsilon) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_2 - \gamma_1} + \frac{(\varepsilon - k_1 \gamma_2) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_2 - \gamma_1} \right]$$

$$[C] = [A]_0 \left[\frac{\delta}{\gamma_1 \gamma_2} + \frac{(k_5 \gamma_1 - \delta) e^{-\gamma_1 \tau}}{\gamma_2 - \gamma_1} + \frac{(\delta - k_5 \gamma_2) e^{-\gamma_2 \tau}}{\gamma_2 - \gamma_1} \right]$$

где $\gamma_1 + \gamma_2 = \alpha + k_1 + k_5$, $\alpha = k_2 + k_3 + k_6$

$\varepsilon = k_1 k_4 + k_1 k_6 + k_4 k_5$, $\delta = k_1 k_3 + k_2 k_5 + k_3 k_5$

**Способы линеаризации интегральной формы уравнения
Михаэлиса – Ментен**

Абсцисса	Ордината	Отрезок, отсекаемый на оси ординат	Тангенс угла наклона
$\frac{1}{\tau} \ln \frac{[S]_0}{[S]}$	$\frac{[S]_0 - [S]}{\tau}$	W_{\max}	$\frac{1}{K}$
$\frac{1}{\tau} \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]}$	$\frac{[P]}{\tau}$	W_{\max}	$\frac{1}{K}$
$\frac{1}{[P]} \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]}$	$\frac{\tau}{[P]}$	$\frac{1}{W_{\max}}$	$\frac{1}{W_{\max} K}$
$\frac{[P]}{\ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]}}$	$\frac{\tau}{\ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]}}$	$\frac{1}{W_{\max} K}$	$\frac{1}{W_{\max}}$
$[S]_0 - [P]$	$\frac{\int_0^{\tau} [S]_0 d\tau}{[P]}$	$\frac{1}{W_{\max}} \left(\frac{1}{K} + \frac{[S]_0}{2} \right)$	$\frac{1}{2W_{\max}}$

$\left(\int_0^{\tau} [S]_0 d\tau \right)$ – площадь под кинетической кривой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Эмануэль, Н. М.* Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М. : Высш. шк., 1984. – 403 с.
2. *Рыбасенко, В. Д.* Элементарные функции: Формулы, таблицы, графики / В. Д. Рыбасенко, И. Д. Рыбасенко. – М. : Наука, 1987. – 416 с.
3. *Графики функций* / А. М. Дороднов, И. Н. Острецов, В. А. Петросов [и др.]. – М. : Высш. шк., 1972. – 104 с.
4. *Коробов, В. И.* Химическая кинетика: введение с Mathcad/Maple/MCS / В. И. Коробов, В. Ф. Очков. – М. : Горячая линия – Телеком, 2009. – 384 с.
5. *Ерёмин, Е. Н.* Основы химической кинетики. – М. : Высш. шк., 1976. – 374 с.
6. *Панченков, Г. М.* Химическая кинетика и катализ / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М. : МГУ, 1961. – 551 с.
7. *Ерофеев, Б. В.* Кинетика гомогенного катализа / Б. В. Ерофеев, В. А. Тулупов. – Минск : Наука и техника, 1977. – 318 с.
8. *Денисов, Е. Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. – М. : Высш. шк., 1978. – 368 с.
9. *Эмануэль, Н. М.* Экспериментальные методы химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Г. Б. Сергеев. – М. : Высш. шк., 1980. – 375 с.
10. *Березин, И. В.* Основы физической химии ферментативного катализа / И. В. Березин, К. Мартинек. – М. : Высш. шк., 1977. – 280 с.
11. *Шмид, Р.* Неформальная кинетика / Р. Шмид, В. Н. Сапунов. – М. : Мир, 1985. – 264 с.
12. *Колпакова, Н. А.* Сборник задач по химической кинетике / Н. А. Колпакова, С. В. Романенко, В. А. Колпаков. – Томск : Изд-во Томского политех. ун-та, 2008. – 280 с.
13. *Пурмаль, А. П.* А, Б, В... химической кинетики. – М. : Академкнига, 2004. – 277 с.
14. *Романовский, Б. В.* Основы химической кинетики. – М. : Экзамен, 2006. – 415 с.

*Николай Николаевич БАТЫРШИН,
Харламбий Эвклидович ХАРЛАМПИДИ,
Наталья Михайловна НУРУЛЛИНА*

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА РЕШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ

Учебное пособие

Издание второе,
исправленное и дополненное

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Корректор *Т. А. Иванкова*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 10.07.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 9,24. Тираж 50 экз.

Заказ № 189-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.