

## Лекция 14

### ПОНЯТИЕ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. НАЧАЛА ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ.

Уравнение изотермы химической реакции в самом общем виде записывается следующим образом:

$$dG_{\text{сист.}} = \Delta G_{\text{реакц.}} d\xi ; \quad (1)$$

Здесь  $dG_{\text{сист.}}$  - элементарное изменение энергии Гиббса системы;  $\Delta G_{\text{реакц.}}$  - изменение энергии Гиббса реакции;  $d\xi$  - элементарное изменение координаты реакции.

Величина  $d\xi$  — это элементарное изменение числа молей молекул продуктов или реагентов. Если протекает некоторая реакция



то можно записать

$$d\xi = dn_{A_2B} = -dn_B = -\frac{1}{2} dn_A . \quad (3)$$

А как быстро происходят эти изменения числа молей молекул? Это тот же вопрос о скорости реакции. Термодинамика на него не отвечает. Нет связи между  $\Delta G_{\text{реакц.}}$  и  $d\xi$ . Действительно, продифференцируем левую и правую часть уравнения (1) по времени:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial t} \right)_{p,T} = \Delta G_{\text{реакц.}} \left( \frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{p,T} ; \quad (4)$$

Даже если и определим скорость изменения числа молей, это не будет связано с  $\Delta G_{\text{реакц.}}$ . Нас же будет интересовать частная производная в правой части уравнения (4), т.е. скорость реакции. В классическом варианте скорость реакции (2) по компоненту  $A$  определяется в виде уравнения:

$$r_A = -\frac{1}{V_{\text{сист.}}} \times \frac{dn_A}{dt} . \quad (5)$$

Обратим внимание на то, что скорость для реагентов записывается со знаком минус, а для продуктов будем писать со знаком плюс:

$$r_{A_2B} = \frac{1}{V_{\text{сист.}}} \times \frac{dn_{A_2B}}{dt} . \quad (6)$$

Существует понятие скорости реакции в целом, абстрагируясь от конкретных компонентов. В этом случае надо учитывать стехиометрические коэффициенты.

$$r = \frac{1}{V_{\text{сист.}}} \times \frac{dn_{A_2B}}{dt} = -\frac{1}{2V_{\text{сист.}}} \times \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V_{\text{сист.}}} \times \frac{dn_B}{dt} . \quad (7)$$

Выражение для записи скорости можно упростить, если считать, что объем системы постоянный:

$$r = \frac{dc_{A_2B}}{dt} = \frac{d[A_2B]}{dt} . \quad (8)$$

Надо учесть, что здесь мы говорим о **наблюдаемой** скорости реакции. На самом деле в любой реакции есть прямой и обратный процесс. Но мы считаем, что прямой процесс преобладает и рассматриваем скорость как разность скоростей прямого и обратного процесса:

$$r = r_1 - r_{-1} > 0 . \quad (9)$$

Если реакция необратимая, что трудно себе представить, то  $r_{-1} = 0$ . А если состояние равновесия? Тогда, естественно, наблюдаемая скорость реакции равна нулю, но на самом деле с какой-то скоростью идет прямая реакция, и с такой же скоростью идет реакция обратная. Итак, если в системе много реагирующих компонентов, имеем:

$$v_A A + v_B B + \dots + v_E = v_C + v_D + \dots + v_F ; \quad (10)$$

Скорость для такой реакции при постоянном объеме системы запишется в виде:

$$r = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} . \quad (11)$$

Но уравнение (11) – это, по сути, только декларация намерений, обозначение того, что мы хотим определить. А чему равна скорость реакции? Оказывается, нет универсальной формулы для определения этой величины, а есть только **эмпирическое соотношение**, полученное по результатам многочисленных экспериментов:

$$r = k [A]^\alpha [B]^\beta . \quad (12)$$

Здесь  $k$  – кинетический коэффициент, или константа скорости, которая существенно зависит от температуры;  $\alpha$  – порядок реакции по компоненту  $A$ ;  $\beta$  – порядок реакции по компоненту  $B$ . Суммарный порядок реакции –  $(\alpha + \beta)$ . Альфа и бета – это любые действительные числа. Эти величины определяются только из эксперимента. Значения порядков никакого отношения к стехиометрическим коэффициентам не имеют.

Требуется некоторое уточнение формы записи уравнения для скорости (12). Существует более строгая запись этого уравнения. Если речь идет, к примеру, об уравнении (2), то эта запись будет иметь вид:

$$r = k(T)[A]^{\alpha} [B]^{\beta} [A_2B]^{\gamma} . \quad (13)$$

В этом уравнении учитывается влияние на скорость продуктов реакции, что при накоплении этих продуктов вполне закономерно. Но на самом деле все еще сложнее. Для примера рассмотрим реакцию Боденштейна – Линде:



Экспериментально установлено, что скорость такой реакции описывается уравнением

$$r = \frac{k_1^* [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k_2^{**} \frac{[HBr]}{[Br_2]}} . \quad (15)$$

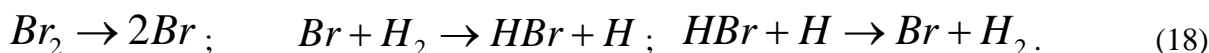
В начале реакции продукта еще нет, поэтому знаменатель выражения (15) равен единице и имеем уравнение, которое хорошо описывает кинетику реакции в начальный период:

$$r = k_1^* [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}} . \quad (16)$$

После более глубокого протекания реакции (14) накапливается продукт, а реагента становится меньше. Начиная с некоторого времени, уже можно пренебречь единицей в знаменателе, и мы получаем новое уравнение для скорости этой реакции:

$$r = \frac{k_1^*}{k_2^{**}} [H_2] [Br_2]^{\frac{3}{2}} [HBr]^{-1} . \quad (17)$$

Обратим внимание на то, что суммарный порядок реакции (14) не изменился. В начальный период он был равен 3/2, такое же значение сохранилось и в последующем (сравните сумму порядков для уравнений (16) и (17)). Конечно, такая ситуация со сменой уравнений для одной и той же реакции существенно осложняет моделирование процессов. Закономерно возникает вопрос о том, как будет выглядеть уравнение, когда единицей в знаменателе уравнения (15) пренебречь еще нельзя? Все эти сложности возникают потому, что реакции протекают на самом деле не так, как они записываются. Например, реакция (14) на самом деле протекает не потому, что молекула водорода сталкивается с молекулой брома. Там происходят примерно следующие превращения

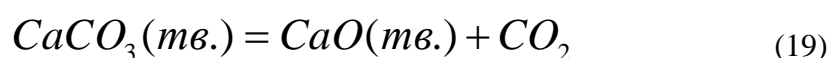


Реакции типа (18) называются простыми. Они протекают так, как записаны. Уравнение (14) – это суммарный результат протекания ряда простых реакций. В числе элементарных, или простых, реакций надо выделить следующие типы:

1. Бимолекулярные реакции. Это результат столкновения двух частиц.
2. Мономолекулярные реакции. При этом одна частица превращается в некоторые продукты. Либо это реакции изомеризации, либо это реакции распада.
3. Тримолекулярные реакции. Эти реакции встречаются крайне редко. Это результат одновременного взаимодействия трех частиц.

Запись основного закона химической кинетики для элементарных реакций намного проще. Здесь нет понятия порядка. Вместо порядка используется понятие **молекулярности**, а молекулярность – это стехиометрические коэффициенты. Формально можно сказать, что порядок бимолекулярной реакции равен двум. Но на самом деле это молекулярность. Константы скорости элементарных реакций имеют вполне определенный физический смысл. Поэтому константы в уравнении (15) точнее называть кинетическими коэффициентами. Настоящие константы только в уравнениях для элементарных реакций.

Надо иметь в виду, что все записанное выше не имеет отношения к **твердофазным реакциям**. В этих реакциях определяющий параметр – **степень превращения ( $\alpha$ )**: отношение прореагировавших частиц к общему количеству. Например, для реакции



можно записать

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha) \quad (20)$$

Здесь реакция связана с разрушением кристаллической решетки, образованием новой фазы, диффузией газообразных продуктов и т.д. В реакциях типа (14) основной эпизод – это встреча молекул с образованием продукта их взаимодействия. Этими реакциями мы и будем заниматься в дальнейшем.

В основное кинетическое уравнение бимолекулярной реакции входит произведение концентраций.

$$r = k_{би} [A][B] \quad (21)$$

А какой физический смысл этого произведения? Это количество столкновений в единицу времени в единице объема. Главное – частицы должны столкнуться. Результативность этого столкновения определяет константа скорости. С мономолекулярной реакцией не так все ясно.

$$r = k_{моно} [A] \quad (22)$$

Почему частица вдруг начинает распадаться? Это требует особого разговора. С тримолекулярными реакциями еще сложнее. Вероятность столкновения трех нужных частиц стремится к нулю. Но тем не менее, такие реакции существуют

$$r = k_{три} [A][B][C] \quad (23)$$

Обратим внимание на размерности. Скорость всегда имеет размерность  $\left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \text{с}} \right]$ .

Константы скорости «подстраиваются» под концентрации, которые могут быть в степени, равной порядку, чтобы в левой части была размерность скорости реакции.

Еще одно важное замечание. При определенных концентрациях реагентов уже нельзя пользоваться концентрациями, а надо переходить к активностям. Но иметь дело с активностями в кинетических уравнениях не принято, поэтому вместо активности пишут произведение концентрации на коэффициент активности ( $\gamma$ ):

$$r = k_{\text{мпу}} \gamma_A \gamma_B \gamma_C [A][B][C]. \quad (24)$$

Произведение константы скорости на коэффициенты активности называется **наблюдаемая константа скорости**:

$$r = k_{\text{набл.}} [A][B][C]. \quad (25)$$

Но поскольку коэффициенты активности зависят от концентрации, наблюдаемая константа скорости тоже зависит от концентрации. Это приводит к тому, что одна и та же реакция в разные периоды имеет разные константы скорости. Это, конечно, создает проблемы.

Итак, переходим к формальной кинетике. Пусть в системе протекает реакция (2). Для нее скорость запишется в виде

$$r = -\frac{1}{V_{\text{сис.}}} \times \frac{dn_B}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k(T)[A]^\alpha [B]^\beta. \quad (26)$$

В формальной кинетике существуют две принципиально отличные друг от друга **задачи: прямая и обратная**. Прямая задача предполагает интегрирование уравнения (26) (при известных константе скорости и порядках) и получение зависимостей  $[A] = f(t); [B] = f^*(t); [A_2B] = f^{**}(t)$ . Обратная кинетическая задача предполагает определение константы скорости и порядков реакции по известным зависимостям концентрации от времени. Начнем с обратной задачи. Рассмотрим метод начальных концентраций (**метод Вант-Гоффа**). Пусть у нас есть данные скорости реакции

$$2A + B = A_2B$$
$$r = k(T)[A]^\alpha [B]^\beta.$$

Логарифмируем обе части кинетического уравнения:

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln [A] + \beta \ln [B]. \quad (27)$$

Готовим много пробирок с разным отношением концентраций  $A$  и  $B$ . Но во всех случаях концентрация компонента  $B$  намного больше, чем концентрация компонента  $A$ . Поэтому в ходе реакции концентрация  $B$  меняться практически не будет, а меняться будет концентрация  $A$ . Скорость изменения концентрации  $A$  в начальный момент времени

находим как частное от деления изменения концентрации  $A$ , например, в первые 10 секунд, на те же 10 секунд. В одной пробирке находим одну скорость (черный кубик на рис. 1).

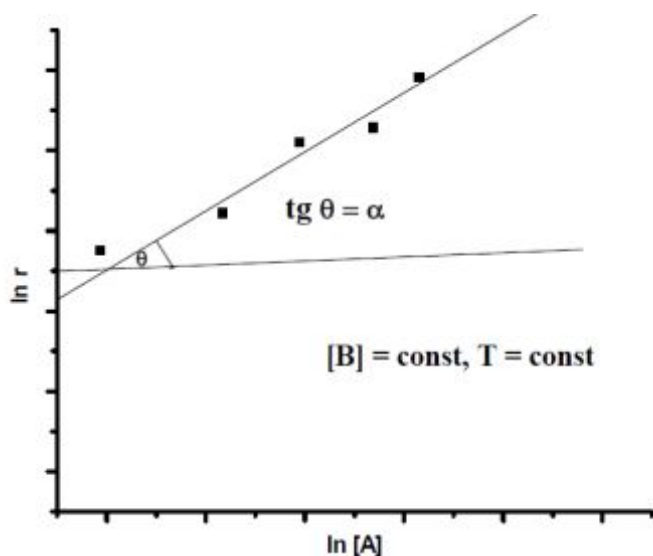


Рис. 1. Дифференциальный метод определения порядка реакции.

По тангенсу угла наклона прямой (Рис. 1.) определяем порядок  $\alpha$ . Для определения  $\beta$  действуем аналогично.

Теперь попробуем применить наши знания на реакции первого порядка. Это реакция такого типа



Причем, мы не утверждаем, что речь идет об элементарной реакции. Записываем для этой реакции при условии  $\alpha = 1$ :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (29)$$

Решим прямую кинетическую задачу, т.е. найдем, как зависит концентрация каждого компонента от времени. Разделяем переменные

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt \quad (30)$$

Теперь интегрируем обе части в пределах от 0 до какого-то времени  $t$  в правой части и от начальной концентрации до концентрации в момент времени  $t$  в левой части:

$$\int_{[A_0]}^{[A_t]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t kdt; \quad \ln \frac{[A_t]}{[A_0]} = -kt \quad (31)$$

Потенцируем уравнение (31) и получаем в явном виде зависимость концентрации компонента  $A$  от времени:

$$[A_t] = [A_0] e^{-kt} . \quad (32)$$

Будем считать, что в начальный момент времени компонента  $B$  не было совсем. Тогда запишем с учетом того, что количество убывших молекул  $A$  равно количеству образовавшихся молекул  $B$  (согласно уравнению (28) при условии  $\alpha = 1$ ):

$$[B_t] = [A_0] - [A_0] e^{-kt} = [A_0] (1 - e^{-kt}) . \quad (33)$$

Если изобразить аналитические зависимости (32) и (33) графически, получим кривые, представленные на рисунке 2.

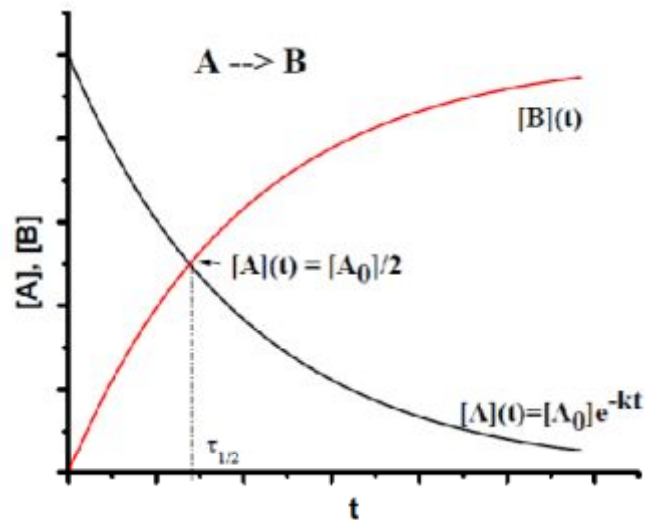


Рис. 2. Кинетические кривые для реагента и продукта реакции первого порядка.

Интересный параметр **время полупревращения** ( $\tau_{1/2}$ ) — это время от начала реакции, в течение которого концентрация вещества  $A$  уменьшается в два раза. Найдем это время.

$$[A_t] = \frac{[A_0]}{2}; \quad [A_0] e^{-kt} = \frac{[A_0]}{2}; \quad e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2};$$

$$-k\tau_{1/2} = \ln \frac{1}{2}; \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} . \quad (34)$$

Интересно в этом параметре то, что для реакции первого порядка это время не зависит от концентрации. Во всех других случаях время полупревращения зависит от концентрации. Значит, если устанавливаем отсутствие зависимости времени полупревращения от концентрации в какой-либо реакции, то можно уверенно считать эту реакцию реакцией первого порядка.

А теперь, после решения прямой задачи, мы хотим определить константу скорости. Если прологарифмировать уравнение (32), получим выражение:

$$\ln [A_t] = \ln [A_0] - kt . \quad (35)$$

Построим это выражение в графическом виде (Рис. 3).

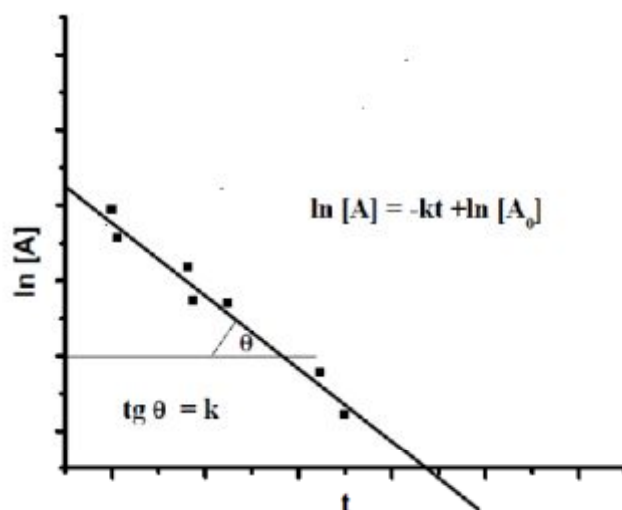


Рис. 3. Определение константы скорости реакции первого порядка.

По тангенсу угла наклона определяем константу скорости. Если в этих координатах данные линейзируются, то это признак того, что имеем дело с реакцией первого порядка.