

Лекция 15

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ РАЗНЫХ ПОРЯДКОВ (ПОРЯДКИ $n, 2, 0$)

Пусть имеем закрытую систему с постоянным объемом и постоянной температурой. Некоторое вещество A превращается в какие-то продукты. Реакция полностью необратимая, т.е. обратную реакцию не учитываем. В эксперименте выяснилось, что кинетическое уравнение имеет вид

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_n [A]^n. \quad (1)$$

Величина n – это порядок реакции, который может быть положительным, отрицательным, дробным. Будем решать прямую и обратную кинетическую задачу. Прежде всего, необходимо проинтегрировать уравнение (1), предварительно разделив переменные

$$\int_{[A_0]}^{[A](t)} -\frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t k_n dt. \quad (2)$$

Левая часть интегрируется согласно табличному интегралу

$$\int \frac{dx}{(a+bx)^m} = \frac{-1}{(m-1)b(a+bx)^{m-1}}. \quad (3)$$

Применив соотношение (3) к уравнению (2), получаем

$$\left| \frac{1}{(n-1)[A]^{n-1}} \right|_{[A_0]}^{[A](t)} = |k_n t|_0^t; \quad \frac{1}{(n-1)[A]^{n-1}} - \frac{1}{(n-1)[A_0]^{n-1}} = k_n t;$$

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \right] = k_n t. \quad (4)$$

Получили уравнение, по которому, зная константу скорости и порядок, можно найти зависимость концентрации вещества A от времени. Но сперва посмотрим, как решается обратная задача. Для этого надо, основываясь на зависимости (4), построить график в специальных координатах $\frac{1}{[A]^{n-1}} = f(t)$ (Рис. 1). Прямая с положительным наклоном

соответствует порядку реакции, большему единицы, прямая с отрицательным наклоном – соответствует порядку реакции, меньшему единицы.

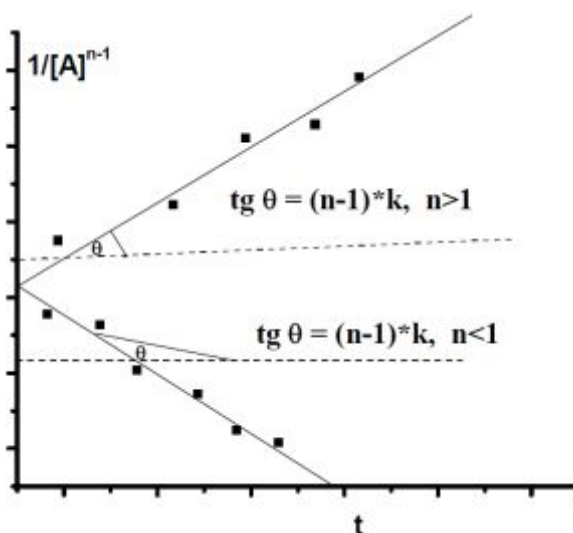


Рис. 1. Графическое решение обратной кинетической задачи для необратимой реакции порядка n .

Для реакции второго порядка, в соответствии с уравнением (4), можно получить соотношение

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k_2 t. \quad (5)$$

Из уравнения (5) можно выразить $[A]$:

$$[A] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0] k_2 t}. \quad (6)$$

Для определения константы скорости используется уравнение (5), а уравнение (6) является решением прямой задачи. Примером такой реакции является реакция ассоциации йода в гексане:



Для этой реакции, согласно уравнению (6), можно записать:

$$[I](t) = \frac{[I_0]}{1 + [I_0] k_2 t}. \quad (8)$$

Количество образовавшихся молекул йода можно определить, исходя из уравнения (7), в соответствии с которым эта концентрация находится как разность между исходной концентрацией атомов йода и концентрацией атомов йода через определенное время. Но поскольку из двух атомов йода получается одна молекула йода, эту разность надо разделить пополам.

$$[I_2] = \frac{[I_0] - [I](t)}{2} = \frac{1}{2} \times \frac{[I_0]^2 k_2 t}{1 + [I_0] k_2 t} \quad (9)$$

Полученные зависимости представлены на Рис. 2.

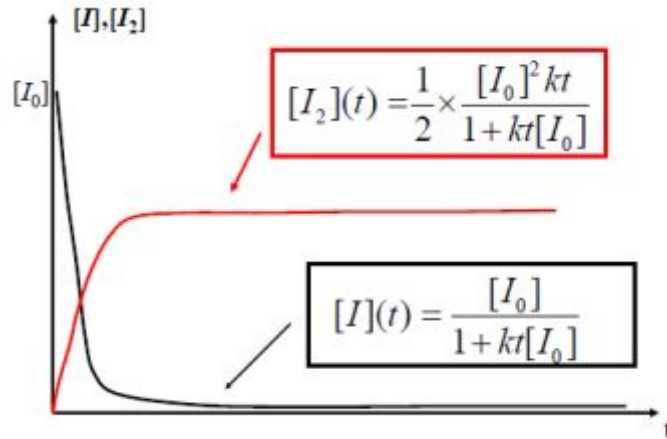


Рис. 2. Кинетические кривые реакции ассоциации йода в гексане как необратимой реакции второго порядка.

Теперь вернемся немного назад и вспомним, что для решения обратной кинетической задачи надо, кроме константы скорости, найти порядок, а для реакции порядка n мы смогли найти только $(n-1)k$ (Рис. 1). Для определения порядка существует дифференциальный метод Вант-Гоффа. Логарифмируем уравнение (1) и получаем:

$$\ln r = \ln k_n + n \ln [A_0] \quad (10)$$

Готовим много пробирок с растворами разных концентраций и определяем скорости реакций в первый момент времени (первые 10 секунд). Строим зависимость логарифма скорости от логарифма концентрации, получаем прямую и по ее наклону определяем порядок реакции. Этот метод называется дифференциальным, поскольку изначально использует дифференциальное уравнение.

Итак, как уравнение (4) использовать для определения порядка реакции. Вспоминаем о параметре «время полупревращения». Запишем уравнение (4) для этого момента времени

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{\left(\frac{[A_0]}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \right] = k_n \tau_{1/2} \quad (11)$$

Преобразовываем полученное выражение и логарифмируем обе части:

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{2^{n-1}}{([A_0])^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \right] = k_n \tau_{1/2};$$

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{2^{n-1} - 1}{([A_0])^{n-1}} \right] = k_n \tau_{1/2};$$

$$\ln \frac{1}{(n-1)} + \ln(2^{n-1} - 1) - (n-1) \ln [A_0] = \ln k_n + \ln \tau_{1/2}. \quad (12)$$

Сгруппируем все постоянные слагаемые и получим:

$$L = \ln \frac{1}{(n-1)} + \ln(2^{n-1} - 1) - \ln k_n \quad (13)$$

$$\ln \tau_{1/2} = L - (n-1) \ln [A_0]. \quad (14)$$

Строим зависимость логарифма времени полупревращения от логарифма концентрации. Для этого берем опять много пробирок с разной концентрацией вещества А и в каждой определяем время полупревращения. По углу наклона прямой, построенной в указанных координатах, находим порядок реакции. Зная порядок и отсечку на оси ординат (L), можно из уравнения (13) найти константу скорости.

Очень часто мы имеем дело с реакцией, в которой должны встретиться частицы разной природы. В общем виде ее можно представить так:



Для этой реакции запишем кинетическое уравнение

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A][B]. \quad (16)$$

Количество прореагировавшего А равно количеству прореагировавшего В, поэтому если количество прореагировавшего А обозначить как x, то получим

$$[A](t) = [A_0] - x; \quad [B](t) = [B_0] - x. \quad (17)$$

Если начальные концентрации компонентов будут одинаковы, то мы отличим эту реакцию от реакции типа (7), когда реагируют две одинаковые молекулы. А вот если начальные концентрации разные, ситуация несколько меняется.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 ([A_0] - x)([B_0] - x); \quad (18)$$

С учетом (17) $d[A] = -dx$. Разделяем переменные и интегрируем:

$$\frac{dx}{([A_0] - x)([B_0] - x)} = k_2 dt . \quad (19)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{([A_0] - x)([B_0] - x)} = \int_0^t k_2 dt . \quad (20)$$

Левая часть интегрируется согласно табличному интегралу:

$$\int \frac{dx}{(a + bx)(c + fx)} = -\frac{1}{\Delta} \ln \left| \frac{a + bx}{c + fx} \right| . \quad (21)$$

Здесь Δ - определитель второго порядка.

$$\Delta = \begin{vmatrix} a & b \\ c & f \end{vmatrix} = af - bc .$$

В нашем случае $a = [A_0]; b = -1; c = [B_0]; f = -1$, поэтому $\Delta = [B_0] - [A_0]$. Поэтому уравнение (20) после интегрирования переписется в виде

$$\left| -\frac{1}{[B_0] - [A_0]} \ln \left| \frac{([A_0] - x)}{([B_0] - x)} \right| \right|_0^x = k_2 t ;$$

$$\frac{1}{[B_0] - [A_0]} \left\{ \ln \left| \frac{([B_0] - x)}{([A_0] - x)} \right| - \ln \frac{[B_0]}{[A_0]} \right\} = k_2 t ; \quad (22)$$

С учетом уравнения (17), после преобразования уравнения (22) получаем:

$$\ln \frac{[B](t)}{[A](t)} = \ln \frac{[B_0]}{[A_0]} + ([B_0] - [A_0]) k_2 t . \quad (23)$$

Согласно уравнению (23) в координатах $\ln \frac{[B](t)}{[A](t)} - t$ должна получиться прямая. По тангенсу угла наклона этой прямой находим величину $([B_0] - [A_0]) k_2$. Зная начальные концентрации реагирующих веществ, легко найти константу скорости реакции (15), т.е. решаем обратную кинетическую задачу (Рис. 3).

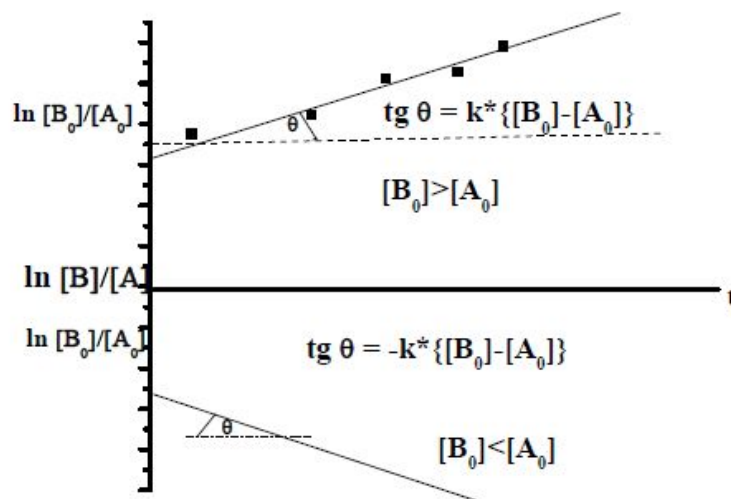
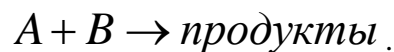


Рис. 3. Графическое решение обратной кинетической задачи для необратимой реакции второго порядка $A + B \rightarrow \text{продукты}$.

Важный вопрос об изменении скорости химической реакции во времени. Рассмотрим бимолекулярную реакцию второго порядка (15).



Скорость запишется в виде соотношения (18):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2([A_0] - x)([B_0] - x).$$

Скорость всегда положительна. С течением времени она будет падать, потому что x со временем растет, и величины в обеих скобках будут уменьшаться. А может ли быть точка перегиба? Надо взять вторую производную и посмотреть, может ли она равняться нулю. Раскроем скобки в правой части и возьмем производную.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \{ [A_0][B_0] - x([A_0] + [B_0]) + x^2 \}$$

$$\frac{d^2[A]}{dt^2} = k_2 ([A_0] + [B_0]) \frac{dx}{dt} - 2k_2 x \frac{dx}{dt}. \quad (24)$$

Может ли правая часть уравнения (24) быть равной нулю? Производная $dx/dt \neq 0$, потому что x все время растет. Равенство $[A_0] + [B_0] = 2x$ может быть достигнуто только в том случае, когда вещества полностью и нацело прореагировали, а вообще-то практически всегда сумма начальных концентраций больше, чем $2x$. Поэтому зависимость скорости от времени – это кривая, вогнутая относительно оси иксов.

Теперь рассмотрим реакции **нулевого порядка**. Подставим $n = 0$ в уравнение (4):

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \right] = k_n t ,$$

$$[A_0] - [A] = k_0 t . \quad (25)$$

$$[A] = [A_0] - k_0 t . \quad (26)$$

По уравнению (26) легко определить константу скорости химической реакции (Рис. 4).

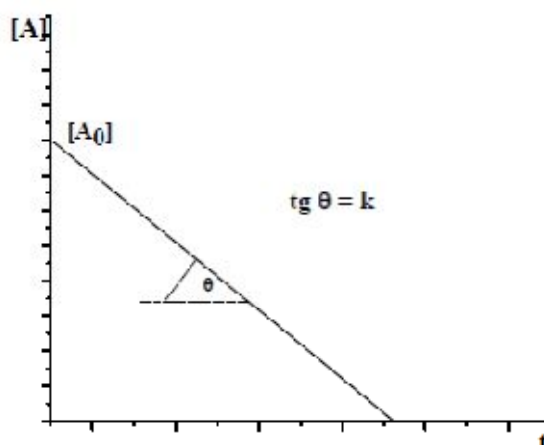


Рис. 4. Решение обратной кинетической задачи для реакции нулевого порядка.

Можно то же самое уравнение получить другим путем.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 . \quad (27)$$

$$-\int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = \int_0^t k_0 dt .$$

И получаем уравнение (25).

Теперь рассмотрим пример реакции нулевого порядка. Реакция разложения



При определенном давлении окиси азота эта реакция имеет нулевой порядок, это значит, что от давления этого реагента скорость разложения не зависит (Рис. 5). В газовой фазе эта реакция не идет. Рядом протянута нагретая платиновая проволока. На ней и реализуется реакция разложения. Окись адсорбируется на поверхности платиновой проволоки. Пока проволока свежая, скорость реакции с давлением растет. На поверхности проволоки определенное количество активных центров. Определенного давления оказывается достаточно, чтобы заполнить все центры. Реакция происходит на активных

центрах. Поэтому дальнейшее увеличение давления не приводит к росту скорости реакции.

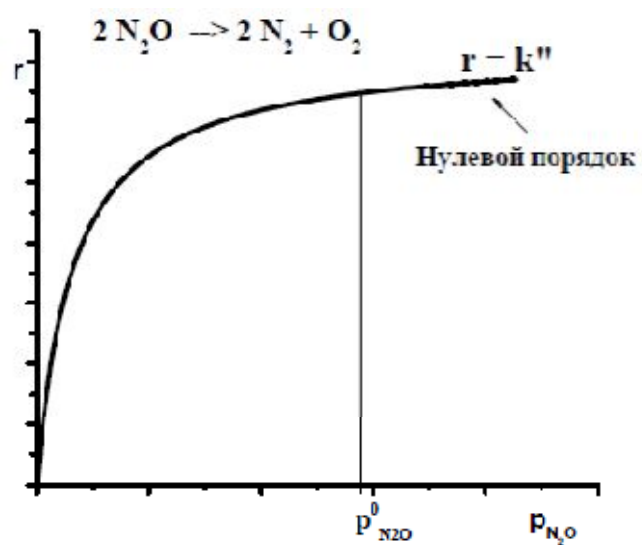


Рис. 5. Зависимость скорости реакции разложения окиси азота от давления.