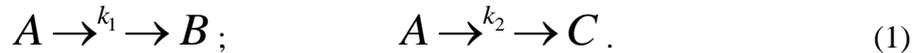


СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Будем рассматривать сложные реакции как результат суперпозиции простых реакций. Существует несколько типов сложных реакций. Рассмотрим некоторые из них.

Параллельные реакции. Пусть вещество A реагирует одновременно с образованием веществ B и C .



Это обычные реакции первого порядка. Обратными реакциями пренебрегаем. Запишем кинетические уравнения. Но прежде введем в оборот **принцип независимости протекания реакций**. Этот принцип гласит, что если в системе протекает несколько простых реакций, то они идут независимо друг от друга. В соответствии с этим принципом, запишем

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]. \quad (2)$$

После интегрирования получаем

$$\int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt; \quad \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -(k_1 + k_2)t;$$

$$[A] = [A_0] e^{-(k_1 + k_2)t}. \quad (3)$$

Прологарифмируем обе части выражения (3):

$$\ln [A] = \ln [A_0] - (k_1 + k_2)t. \quad (4)$$

Пользуясь этим уравнением, графически можно определить сумму констант скоростей. С целью получить выражения для каждой из констант, запишем скорости по каждому продукту реакции (1):

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[A]. \quad (5)$$

Разделим друг на друга уравнения (5):

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (6)$$

Теперь можно разделить переменные и проинтегрировать:

$$[B] - [B_0] = \frac{k_1}{k_2} \{ [C] - [C_0] \}. \quad (7)$$

Итак, по уравнению (4) находим сумму констант, а по уравнению (7) находим отношение констант и таким образом находим каждую константу в отдельности. Графическая интерпретация зависимости концентрации от времени представлена на рисунке 1.

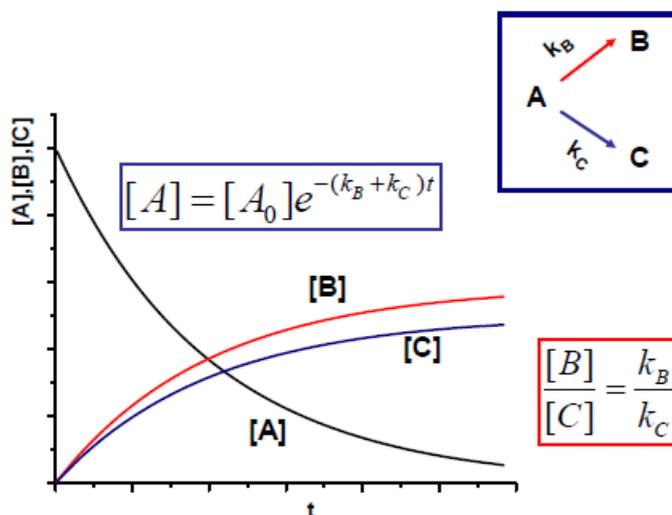
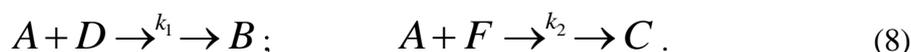


Рис. 1. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка.

Если ситуация несколько сложнее, можно действовать аналогично. Например, реакции (1) будут второго порядка.



Записываем выражения для скоростей этих реакций:

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_{21} [A][D]; \quad \frac{d[F]}{dt} = k_{22} [A][F]. \quad (9)$$

Делим одно уравнение на другое:

$$\frac{d[D]}{d[F]} = \frac{k_{21} [D]}{k_{22} [F]}. \quad (10)$$

Теперь можно разделить переменные и проинтегрировать:

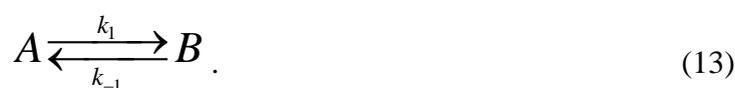
$$\ln \frac{[D]}{[D_0]} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \ln \frac{[F]}{[F_0]}. \quad (11)$$

Здесь мы можем найти только отношение двух констант. Отдельно найти проблематично.

Предварительно введем понятие **лимитирующей стадии реакции**. Если в одной реакции несколько стадий, то лимитирующая стадия протекает таким образом, что в конечное выражение для сложной реакции достаточно поставить кинетические параметры этой лимитирующей стадии и таким образом будет достигнуто адекватное описание процесса. Если, например, в реакциях (1) $k_1 \gg k_2$, то в выражении (2) k_2 можно пренебречь. Парадоксально, но в случае параллельных реакций лимитирует самая быстрая стадия. Тогда уравнение (3) можно переписать в виде

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t}. \quad (12)$$

Теперь рассмотрим **обратимые реакции**. Пусть обратная реакция идет настолько быстро, что пренебречь ею мы не можем. Эта ситуация на практике встречается практически повсеместно:



Решим обратную кинетическую задачу. Поскольку справедлив принцип независимости протекания реакций, можем записать:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B]. \quad (14)$$

Это **наблюдаемая скорость**, которая равна скорости прямой минус скорость обратной реакции. Поскольку система закрытая, можем записать:

$$[A] + [B] = [A_0] + [B_0]. \quad (15)$$

Отсюда

$$[B] = [A_0] + [B_0] - [A]. \quad (16)$$

Подставляем (16) в (14):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} ([A_0] + [B_0]) + k_{-1} [A]. \quad (17)$$

Преобразовываем уравнение (17):

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1}) [A] - k_{-1} ([A_0] + [B_0]) = (k_1 + k_{-1}) \{ [A] - L \}; \quad (18)$$

$$L = \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} + 1} ([A_0] + [B_0]) . \quad (19)$$

Разделяем переменные в уравнении (18) и интегрируем полученное соотношение:

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A] - L} = - \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt ; \quad (20)$$

$$\ln([A] - L) - \ln([A_0] - L) = -(k_1 + k_{-1})t . \quad (21)$$

$$[A] = ([A_0] - L)e^{-(k_1+k_{-1})t} + L . \quad (22)$$

Находим $[B]$:

$$[B] = ([A_0] + [B_0]) - [A] = [A_0] - [A] + [B_0] ;$$

$$[B] = [A_0] - [A_0]e^{-(k_1+k_{-1})t} + Le^{-(k_1+k_{-1})t} - L + [B_0] ;$$

$$[B] = [A_0](1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}) - L(1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}) + [B_0] ;$$

$$[B] = ([A_0] - L)(1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}) + [B_0] . \text{(на Рис. 2 – неточность)} \quad (23)$$

Зависимости концентраций компонентов от времени показаны на рисунке 2.

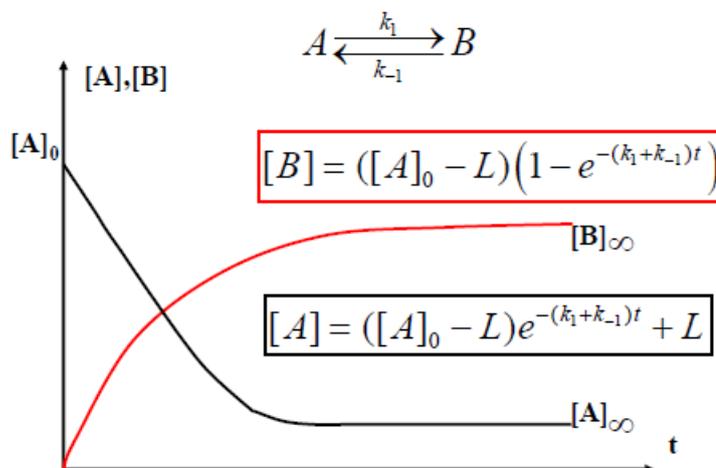


Рис. 2. Кинетические кривые для реагента и продукта обратимой реакции первого порядка.

Уравнение (21) можно использовать для определения суммы констант скоростей, если эту зависимость представить в координатах $\ln([A] - L) - t$.

Выход на параллельные оси абсцисс участки – это достижение состояния равновесия. Очевидно, гарантированное состояние равновесия будет тогда, когда время равно бесконечности. Тогда равенство (22) переходит в равенство $[A] = L$:

$$[A]_{\infty} = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} ([A_0] + [B_0]) = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} ([A]_{\infty} + [B]_{\infty}). \quad (24)$$

Преобразования уравнения (24) приводят к выражению

$$\frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (25)$$

По сути, это отношение концентраций компонентов реакции в состоянии равновесия. Значит, это константа равновесия:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (26)$$

Пользуясь рисунком 2, можно определить константы скорости прямой и обратной реакции. Действительно, уравнение (19) можно переписать в следующем виде:

$$L = \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} + 1} ([A_0] + [B_0]). \quad (27)$$

Отношение констант можем найти по уравнению (25) и одновременно с этим можем найти величину L по уравнению (27). Но если известна величина L , то по графику зависимости концентрации реагента A в начальный период (до установления равновесия) (Рис. 2) в соответствии с соотношением (21), можно найти сумму констант. Значит, можем найти каждую константу решив систему двух уравнений с двумя неизвестными.

Теперь попробуем использовать наши **знания термодинамики** для анализа обратимой реакции, подобной только что рассмотренной. Итак, продолжаем обсуждать превращение вещества A в вещество B . Чтобы реакция шла слева направо, изменение **энергии Гиббса реакции** должно быть отрицательным.

$$\Delta G = \mu_B - \mu_A. \quad (28)$$

Распишем химические потенциалы и получим выражение:

$$\Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{[B]}{[A]} < 0. \quad (29)$$

В состоянии равновесия имеем:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{[B_\infty]}{[A_\infty]} = -RT \ln K. \quad (30)$$

Подставляем (30) в уравнение (29):

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B]}{[A]}; \quad (31)$$

$$\frac{\Delta G}{RT} = \ln \left(\frac{[B]}{[A] \times K} \right). \quad (32)$$

Теперь перепишем уравнение (32) с учетом уравнения (26):

$$\frac{\Delta G}{RT} = \ln \left(\frac{[B]}{[A] \times \frac{k_1}{k_{-1}}} \right) = \ln \left(\frac{k_{-1}[B]}{k_1[A]} \right). \quad (33)$$

Наблюдаемая скорость химической реакции равна

$$r_{наб.} = r_1 - r_{-1} = k_1[A] - k_{-1}[B]. \quad (34)$$

Тогда уравнение (33) можно записать в следующем виде

$$\frac{\Delta G}{RT} = \ln \left(\frac{r_{-1}}{r_1} \right). \quad (35)$$

Отсюда $\frac{r_{-1}}{r_1} = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$ и наблюдаемая скорость записывается в виде:

$$r_{наб.} = r_1 - r_{-1} = r_1 \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) = k_1[A] \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right). \quad (36)$$

Уравнение (36) свидетельствует о том, что для того, чтобы наблюдаемая скорость была положительной, т.е. чтобы реакция шла в прямом направлении, изменение энергии Гиббса реакции должно быть отрицательным. Если энергия Гиббса реакции будет равна нулю, наблюдаемая скорость будет равна нулю. Положительное значение энергии Гиббса обусловит отрицательное значение наблюдаемой скорости.