

Лекция 3.

Сложные реакции.*Условие независимости протекания.*

Р. стр. 56

Э.-К. стр. 231

Е. стр. 34

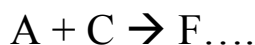
Если в системе одновременно протекает несколько простых реакций, то они идут независимо.

Пусть А участвует в бимолекулярной реакции с В:



$$r = - d[B]/dt = k_b [A] [B] \quad (1)$$

Пусть теперь в систему добавили вещество С, и возможна вторая бимолекулярная реакция с участием А.



$$r = - d[C]/dt = k_c [A] [C] \quad (2)$$

Для описания реакции А с В мы по-прежнему можем пользоваться уравнением (1) с той же самой константой скорости. Условие «независимости протекания» без оговорок можно применить к простым реакциям, если реагенты в одной реакции не являются катализаторами другой. Применять принцип независимости протекания к сложным реакциям нужно с еще большей осторожностью.

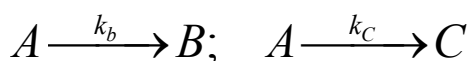
Параллельные реакции.*Две параллельных реакции первого порядка.*

Р. стр. 58-60

Э.-К. стр. 256-257

Е. стр. 41-43

Вещество А реагирует одновременно с образованием веществ В и С:



Дифференциальное уравнения для скорости исчезновения вещества А имеет вид:

$$r = -d[A]/dt = k_b [A] + k_c [A] = (k_b + k_c) [A] \quad (3)$$

Интегрируем (3):

$$\ln[A]/[A_0] = - (k_b + k_c) t \quad (4)$$

Из графика линейной зависимости $\ln[A]/[A_0] = f(t)$ можно получить сумму констант скоростей, $(k_b + k_c)$.

Для скорости образования В и С получим, соответственно:

$$d[B]/dt = k_b [A]; \quad d[C]/dt = k_c [A] \quad (5)$$

Проинтегрируем (5), например, для вещества В:

$$d[B]/dt = k_b [A] = k_b [A_0] e^{-(k_b+k_c)t}; \quad d[B] = k_b [A_0] e^{-(k_b+k_c)t} dt$$

$$\left. [B] \right|_0^t = -\frac{k_b}{k_b + k_c} * e^{-(k_b+k_c)t} * \left. [A_0] \right|_0^t$$

$$[B] - [B_0] = -\{k_b / (k_b + k_c)\} [A_0] \{e^{-(k_b+k_c)t} - 1\} \quad (6)$$

Для реакции с образованием С получаем аналогичное выражение.

$$[C] - [C_0] = -\{k_c / (k_b + k_c)\} [A_0] \{e^{-(k_b+k_c)t} - 1\} \quad (7)$$

Отсюда :

$$\left(\frac{[B] - [B_0]}{[C] - [C_0]} \right) = \frac{k_b}{k_c}$$

$$[B] = \frac{k_b}{k_c} * [C] + \left([B_0] - [C_0] * \frac{k_b}{k_c} \right) \quad (8)$$

График $[B] = f[C]$ даст отношение констант скоростей (k_b/k_c). Используя полученную ранее сумму ($k_b + k_c$), можно рассчитать значение каждой из констант в отдельности.

Кинетические кривые в этой задаче выглядят таким образом:

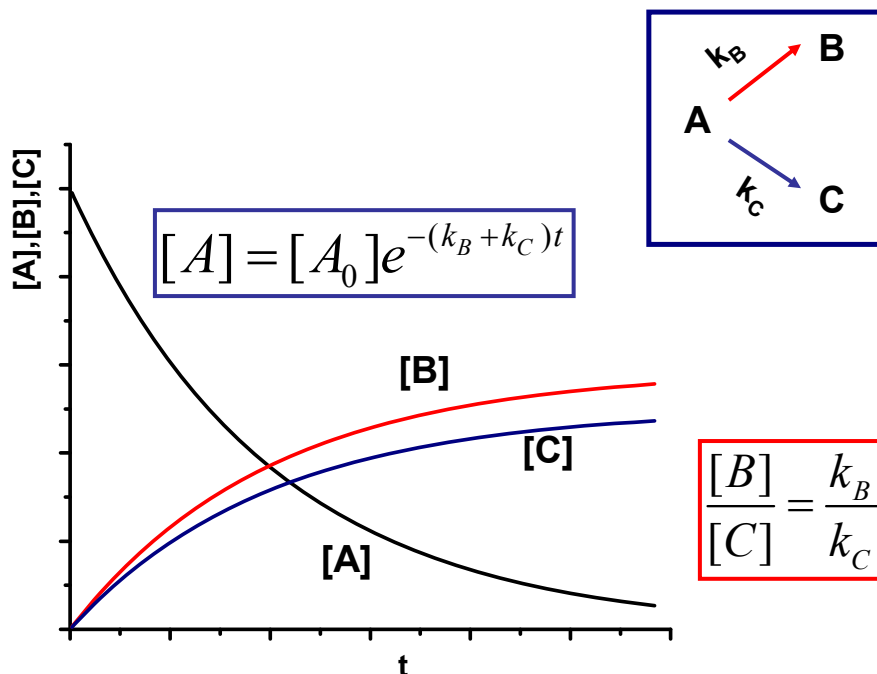
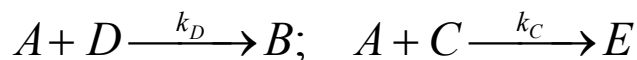


Рис. 1. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка. Начальные концентрации продуктов В и С приняты равными нулю.

Две параллельных реакции второго порядка.



Тогда:

$$-d[D]/dt = k_D [A] [D]; \quad -d[C]/dt = k_C [A] [C]$$

$$d[D] / d[C] = k_D / k_C \{ [D] / [C] \} \quad (9)$$

Последнее уравнение легко интегрируется

$$\ln [D] - \ln [D_0] = k_D / k_C \{ \ln [C] \} - k_b / k_c \{ \ln [C_0] \} \quad (10)$$

Тангенс угла наклона графика $\ln [D] = f\{\ln [C]\}$ дает отношение констант скоростей двух параллельных реакций второго порядка.

Соотношение (9) выполняется и в том случае, когда порядок по А – произвольный, лишь бы только он был одинаковым в первой и второй реакциях.

Обратимые реакции.

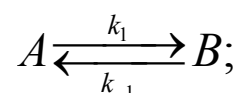
Обратимая реакция первого порядка.

Р. стр. 57-58

Э.-К. стр. 199-201

Е. стр. 34-37

Происходит превращение вещества А в В и обратная реакция, переводящая В в А. Обе реакции - первого порядка:



Тогда формально для наблюдаемой скорости реакции можно записать:

$$r = - d[A]/dt = k_1 [A] - k_{-1} [B] \quad (11)$$

Для интегрирования нужно избавиться от одной из концентрационных переменных в правой части, например

$$[B] = [A_0] - [A] + [B_0]$$

$$- d[A]/dt = \{k_1 + k_{-1}\} [A] - k_{-1} \{[A_0] + [B_0]\} \quad (12)$$

Введем обозначение:

$$L = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} * ([A_0] + [B_0]) \quad (13)$$

Тогда

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1}) * ([A] - L) \quad (14)$$

$$-\frac{d[A]}{([A]-L)} = (k_1 + k_{-1}) * dt \quad (15)$$

Интегрируем от 0 до t:

$$\ln \{[A] - L\} = - \{k_1 + k_{-1}\}t + \ln \{[A_0] - L\} \quad (15a)$$

Получаем

$$\{[A] - L\} = \{[A_0] - L\} * e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (16)$$

При $t \rightarrow \infty$ система должна достичь химического равновесия. При этом правая часть (16) обращается в ноль, поэтому и в левой части:

$$[A_\infty] - L = 0$$

$$[A_\infty] = L = \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_1} * ([A_0] + [B_0]) \quad (17)$$

Поскольку система закрыта,

$$[A_0] + [B_0] = [A_\infty] + [B_\infty] \text{ и}$$

$$[B_\infty] = [A_0] + [B_0] - [A_\infty] \quad (18)$$

$$[B_\infty] = ([A_0] + [B_0]) - [A_\infty] =$$

$$([A_0] + [B_0]) - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)} * ([A_0] + [B_0]) =$$

$$([A_0] + [B_0]) * \left(1 - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)} \right) =$$

$$([A_0] + [B_0]) * \left(\frac{k_1}{(k_{-1} + k_1)} \right)$$

$$(19)$$

Используя (17) и последнюю строчку в (19), получаем известное соотношение между равновесными концентрациями В и А:

$$[B_{\infty}] / [A_{\infty}] = k_1 / k_{-1} = K \quad (20)$$

Кинетические кривые имеют вид

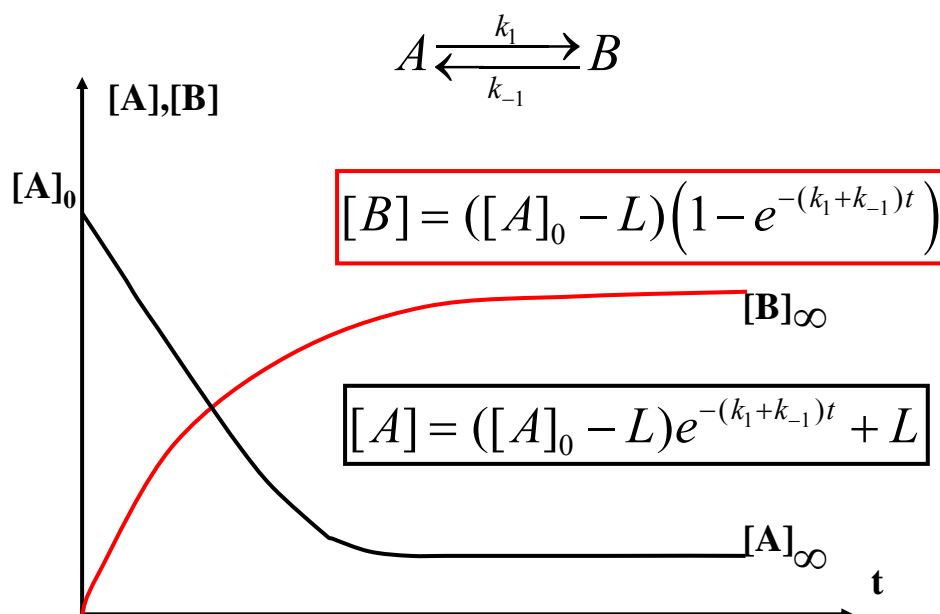


Рис.2. Кинетические кривые для реагента и продукта обратимой реакции первого порядка. Начальная концентрация В принята равной нулю.

График зависимости $\ln\{[A] - L\} = \ln\{[A] - [A_{\infty}]\} = f(t)$ даст нам сумму констант скоростей прямой и обратной реакции, если мы знаем равновесную концентрацию A_{∞} . Если же известна еще константа равновесия реакции, то можно определить обе константы скорости, используя их сумму и соотношение (20).

Константы скорости и константы равновесия в реальном растворе и реальном газе.

Соотношение (20) выполняется в идеальной системе, где константа равновесия равна отношению концентраций продукта и реагента. Константы скорости в такой системе обозначим теперь $k_1^0; k_{-1}^0$. Эти константы не зависят от концентрации. Мы уже использовали это их свойство при интегрировании в предыдущем разделе. В реальной системе константа равновесия должна равняться отношению активностей (в растворе!) или фугитивностей (в газе!) и тогда

$$K = \frac{[B]_{уд}}{[A]_{уд}} = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\gamma_B[B]}{\gamma_A[A]} \quad (21)$$

Первые два равенства относятся к идеальному газу или раствору, вторые два – к реальному. Константа равновесия одинакова в идеальной и реальной системах.

Из условия (21) следует, что

$$\frac{k_1^0 \gamma_A}{k_{-1}^0 \gamma_B} = \frac{[B]}{[A]} \quad (22)$$

Основной кинетический закон дает в момент равновесия в реальной системе

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]} \quad (23)$$

где $k_1; k_{-1}$ - эффективные константы скорости в реальной системе в момент равновесия. Следовательно,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_1^0 \gamma_A}{k_{-1}^0 \gamma_B} = K \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \quad (23a)$$

Из уравнений (21) - (23a) следует, что привычное для нас равенство отношения констант скорости $k_1; k_{-1}$ константе равновесия K в реальной системе не выполняется. Из формулы (23a) видно, что отношение k_1 / k_{-1} зависит от коэффициентов активности, а, значит, и от концентрации раствора. Можно предположить, (хотя доказательств у нас нет!), что и абсолютные значения констант скорости $k_1; k_{-1}$ в реальной системе зависят от концентрации. Позже мы рассмотрим уравнение Бренстеда-Бьерумма, которое описывает подобную зависимость.

Скорость и сродство химической реакции.

Вернемся к идеальной системе, где

$$k_1 = k_1^0; \quad k_{-1} = k_{-1}^0$$

Наблюдаемая скорость химической реакции равна

$$r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1} = k_1 [A] - k_{-1} [B] = k_1 [A] \times \left(1 - \frac{k_{-1} [B]}{k_1 [A]} \right) \quad (24)$$

С другой стороны, энергия Гиббса химической реакции - это

$$\Delta G_{p=\text{const}} = \mu_B - \mu_A = -A_{p=\text{const}}, \quad (25)$$

где $A_{p=\text{const}}$ называется *сродством химической реакции*. Получаем

$$\mu_B^0 + RT \ln [B], \quad \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln [A]; \quad \Delta G_{p=\text{const}}^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G_{p=\text{const}} = \mu_B - \mu_A = \{ \mu_B^0 - \mu_A^0 \} + RT \ln \frac{[B]}{[A]} = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B]}{[A]} \quad (26)$$

Согласно (20) в идеальной системе константа равновесия равна отношению констант скоростей, поэтому:

$$\frac{\Delta G_{p=\text{const}}}{RT} = \ln \left(\frac{[B]}{[A] * K} \right) = \ln \left(\frac{[B]}{[A] * \frac{k_1}{k_{-1}}} \right) = \ln \left(\frac{k_{-1} [B]}{k_1 [A]} \right) = \ln \left(\frac{r_{-1}}{r_1} \right) \quad (27)$$

$$e^{\frac{\Delta G_{p=\text{const}}}{RT}} = \frac{r_{-1}}{r_1} = e^{-\frac{A_{p=\text{const}}}{RT}} \quad (28)$$

Получаем выражение для наблюдаемой скорости:

$$r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1} = r_1 * \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) = k_1 * [A] * \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) \quad (29)$$

Уравнение (29) показывает, что, если энергия Гиббса реакции положительна или равна нулю, реакция не может идти слева направо (наблюдаемая скорость реакции будет отрицательной или равной нулю). Это уравнение термодинамики необратимых процессов.

При выводе (29) использовались формулы химической термодинамики и кинетический закон действия масс. Рассматриваемая реакция считалась элементарной в прямом и обратном направлении, т.е. в ней порядок и молекулярность совпадали (совпадали стехиометрические коэффициенты и порядки по компонентам). Для участников реакции выполнялись законы идеальности.

Уравнение (29) работает и для компонентов неидеального раствора, если в ходе реакции выполняется соотношение (23а).

Из Второго закона следует, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G_{сум}}{\partial \xi} \right)_{T,p} &= \Delta G_{p=цум} = -A_{p=цум} < 0 \\ \left(\frac{\partial G_{сум}}{\partial t} \right)_{T,p} &= \Delta G_{p=цум} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{T,p} = -A_{p=цум} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{T,p} < 0 \end{aligned} \quad (30)$$

Протекание химической реакции возможно только при отрицательном значении энергии Гиббса реакции (положительном сродстве!). Уравнение (30) справедливо для любых простых и сложных реакций, в том числе и твердофазных. При выводе (30) не используется кинетический закон действия масс (Основной закон химической кинетики).

Если в системе протекают две реакции, то

$$\begin{aligned} (\partial G_{сум})_{T,p} &= \Delta G_{p=цум(I)} d\xi(I) + \Delta G_{p=цум(II)} d\xi(II) < 0 \\ \left(\frac{\partial G_{сум}}{\partial t} \right)_{T,p} &= \Delta G_{p=цум(I)} \frac{d\xi(I)}{dt} + \Delta G_{p=цум(II)} \frac{d\xi(II)}{dt} < 0 \end{aligned} \quad (31)$$

При выполнении неравенств (31) возможна, например, такая ситуация

$$\begin{aligned} \frac{d\xi(I)}{dt}; \frac{d\xi(II)}{dt} &> 0 \\ \Delta G_{p=цум(I)} &< 0, \Delta G_{p=цум(II)} > 0 \end{aligned} \quad (32)$$

Вторая реакция может идти как бы за счет реакции первой. Это явление называется термодинамическим сопряжением и не противоречит Второму закону. Потенциальная возможность протекания реакции (II) не означает, что явление сопряжения будет наблюдаться для любых двух реакций, если для них выполняются соотношения (31) и (32). Представление о «термодинамическом сопряжении» введено школой Т. Де Донде и И.Р. Пригожина.

Подведем итоги нашего обсуждения в разделе «Скорость и сродство химической реакции».

.

- 1) Если в системе протекает всего одна химическая реакция, возможность ее протекания определяется знаком энергии Гиббса реакции, т.е. Вторым законом;
- 2) Любая элементарная химическая реакция может идти только при отрицательном значении энергии Гиббса (положительном значении сродства!). Это утверждение справедливо, если выполняется кинетический закон действия масс и принцип независимости протекания химических реакций (см. уравнение (29)).
- 3) Для одновременно протекающих сложных реакций выполнение неравенств (31), (32) т.е. возникновение термодинамического сопряжения, не противоречит Второму закону термодинамики. Вместе с тем, в литературе нет несомненных примеров термодинамического сопряжения двух реакций.