

Лекция 4

Принцип детального равновесия.

Р. стр.136-140

Мы показали, что для элементарной обратимой реакции первого порядка отношение констант скорости прямой и обратной реакции равно константе равновесия.

Рассмотрим теперь более сложную систему, в которой протекают три связанных между собой обратимых реакций первого порядка



На рис 1 обозначены константы скорости прямых и обратных реакций (1). Превращение происходит как бы по кругу!

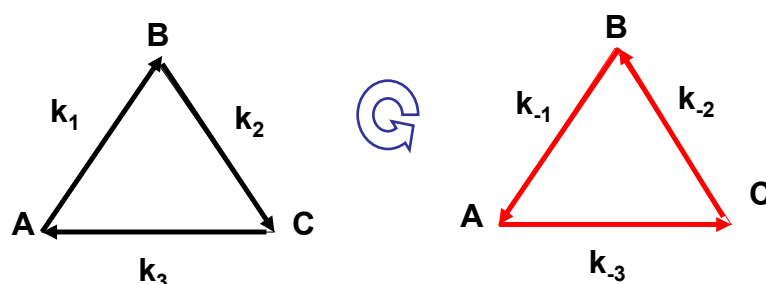


Рис. 1. Система обратимых мономолекулярных реакций (1)

Через бесконечное время мы достигнем состояния термодинамического равновесия, которое характеризуется постоянством концентраций в системе:

$$\mu_A = \mu_B = \mu_C; K_{B,A} = \left(\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]} \right); K_{B,C} = \left(\frac{[C_\infty]}{[B_\infty]} \right) \quad (2)$$

Соотношения (2) – термодинамические, они следуют из Второго закона термодинамики.

Для концентраций A, B, C из кинетического закона действия масс получаем:

$$\begin{aligned}\frac{d[A_\infty]}{dt} &= -(k_1 + k_{-3})[A_\infty] + k_{-1}[B_\infty] + k_3[C_\infty] = 0 \\ \frac{d[B_\infty]}{dt} &= k_1[A_\infty] - (k_{-1} + k_2)[B_\infty] + k_{-2}[C_\infty] = 0 \\ \frac{d[C_\infty]}{dt} &= k_{-3}[A_\infty] + k_2[B_\infty] - (k_3 + k_{-2})[C_\infty] = 0\end{aligned}\tag{3}$$

Уравнения (3) – это система линейных однородных уравнений. Она имеет тривиальное решение (т.е. все концентрации равны нулю). Тривиальное решение физически бессмысленно. Поскольку определитель (3) равен нулю, то существуют и нетривиальные решения. Система уравнений задает отношение концентраций, например,

$$\left(\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]}\right) = \frac{k_{-1}(k_3 + k_{-2}) + k_2k_3}{k_1(k_3 + k_{-2}) + k_{-2}k_{-3}}\tag{4}$$

Разумно считать, что отношение $\left(\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]}\right)$ в (4) отвечает состоянию

термодинамического равновесия и определяется константой равновесия. Видно, однако, что

$$\left(\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]}\right) = K_{B,A} \neq \frac{k_{-1}}{k_1}\tag{5}$$

Условие равенства скоростей прямой и обратной реакции в каждой из трех реакций (1) не является необходимым для выполнения соотношения (4). Условия, налагаемые законами термодинамики, могут быть выполнены и без него.

Уравнения (3) и решение (4) описывают состояние равновесия, в котором происходит *круговое, направленное* движение вещества.

Предполагается, однако, что подобное состояние в системе невозможно!

Дополнительно вводится принцип детального равновесия, согласно которому в момент истинного термодинамического равновесия скорость прямой и обратной реакции должны быть равны для *каждой* элементарной стадии.

«В условиях равновесия любой молекулярный процесс и процесс обратный ему, протекают в среднем с одинаковой скоростью». «Процессы не должны рассматриваться, как сбалансированные за счет непрямых путей перехода». (Толмен).

Следовательно, в нашем случае вместе с (3) должны выполняться и соотношения

$$k_1 [A_\infty] = k_{-1} [B_\infty]; k_2 [B_\infty] = k_{-2} [C_\infty] \text{ и т.д.} \quad (6)$$

Тогда равенство

$$\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_{B,A}$$

выполняется.

С точки зрения математики, для получения условия детального равновесия (6) достаточно добавить к (3) условие

$$k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3} \quad (7)$$

Итак, в обратимых реакциях через бесконечное время устанавливаются термодинамическое (2) и кинетическое (динамическое) (3) равновесия. При этом принцип детального равновесия дополнительно требует выполнения соотношений (6).

Две последовательные реакции первого порядка.

Е. стр.43-50, 52-60

Р. стр.60-76,

Э.-К. стр.251-254, 282-290

См. файл «Метод квазистационарности».pdf

Рассмотрим простейшую последовательную реакцию



Запишем дифференциальные уравнения для скорости:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (9)$$

Прежде, чем пытаться интегрировать, попробуем нарисовать кинетические кривые для А, В, С просто «по здравому смыслу».

Уравнение для скорости изменения концентрации А нам знакомо. Это уравнение для необратимой реакции первого порядка. Концентрация А должна со временем падать по экспоненте. В первый момент промежуточного продукта В в системе нет. И в конце

опыта он должен полностью исчезнуть, превратиться в С. Следовательно, концентрация промежуточного продукта В проходит через максимум. Концентрация С со временем растет, в конце опыта в системе останется только вещество С, реакция кинетически необратима. Простое соображение из математики подсказывает, какие особенности существуют на кинетических кривых для В и С. В точке максимума концентрации промежуточного продукта В выполняется условие

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0, \quad t = t_{\max} \quad (10)$$

Очевидно, что в этой же точке выполняется и условие

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = \frac{d(k_2[B])}{dt} = k_2 \frac{d[B]}{dt} = 0, \quad t = t_{\max} \quad (11)$$

Кинетическая кривая для продукта С имеет точку перегиба в тот же момент времени, когда концентрация промежуточного продукта проходит через максимум.

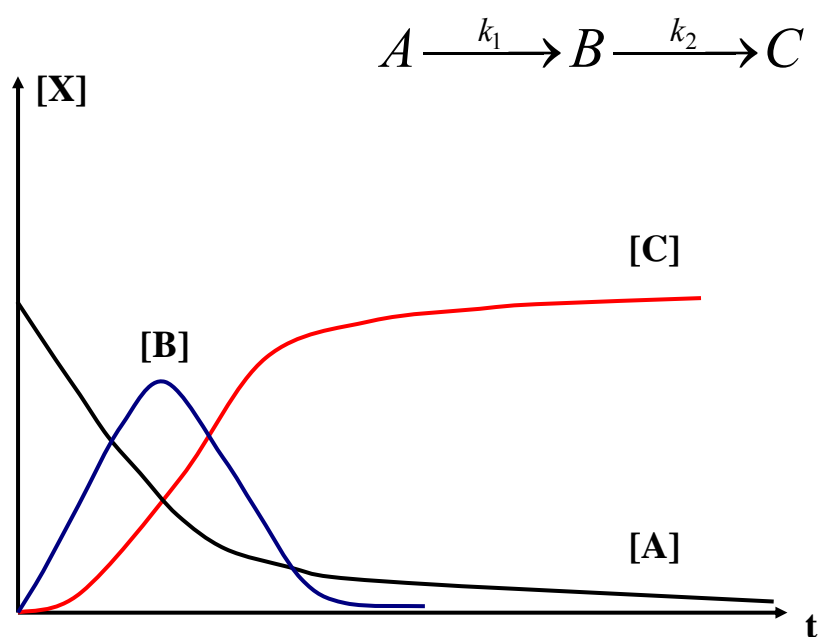


Рис. 2. Кинетические кривые для реагента А, промежуточного продукта В, продукта С. Две последовательных реакции первого порядка (реакция 8).

Еще одно соображение. Вид кинетических кривых должен существенно зависеть от соотношения констант скоростей k_1 и k_2 . Пусть константа скорости первой реакции значительно больше константы второй

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B],$$

$$[B](t) = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
(15)

Для концентрации конечного продукта C(t) получаем:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
(16)

Выглядит громоздко, но интегрируется легко

$$\int_0^{[C]} d[C] = \int_0^t k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) dt =$$

$$= k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} \right) \Big|_0^t,$$

$$[C](t) = k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} \right) -$$

$$- k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{1}{k_2} - \frac{1}{k_1} \right) =$$

$$[A]_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$
(17)

На кинетической кривой для промежуточного продукта есть максимум. Определим его положение:

$$\begin{aligned}
\frac{d[B]}{dt} = 0 &= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}), \\
k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t} &= 0 \\
\frac{k_2}{k_1} &= e^{(k_2 - k_1)t}; \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = (k_2 - k_1)t \\
t_{\max} &= \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{(k_2 - k_1)}
\end{aligned}
\tag{18}$$

Величина максимальной концентрации

$$\begin{aligned}
[B]_{\max} &= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}}) = \\
&= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \right)
\end{aligned}
\tag{19}$$

Внешний вид кинетической кривой для промежуточного продукта существенным образом зависит от соотношения констант скоростей k_1 и k_2 . Посмотрим на максимальное значение. Если первая константа значительно больше второй, то

$$\begin{aligned}
k_1 &\gg k_2 \\
[B]_{\max} &\approx [A]_0 \frac{k_1}{-k_1} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{-k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2}{-k_1}} \right) \\
&\approx -[A]_0 * \left(\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^1 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^0 \right) \approx -[A]_0 * (0 - 1) \approx [A]_0
\end{aligned}
\tag{20}$$

Фактически весь **A** превращается в промежуточный продукт **B**, а затем уже **B** переходит в **C**. Реакция разбивается на две.

Если соотношение констант скоростей - обратное, то

$$\begin{aligned}
 & k_2 \gg k_1 \\
 [B]_{\max} & \approx [A]_0 \frac{k_1}{k_2} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2}} - \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_2}} \right) \\
 & \approx [A]_0 * \frac{k_1}{k_2} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2}} - \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \right) \approx \\
 & \approx [A]_0 * \frac{k_1}{k_2} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^0 - 0 \right) \approx [A]_0 * \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \approx 0
 \end{aligned} \tag{21}$$

Максимальная концентрация – величина маленькая. Концентрация **B** в произвольный момент времени – еще меньше. Посмотрим, как выглядит выражение для изменения концентрации **B**:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[B]}{dt} & = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}) \approx, \\
 & [A]_0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} (k_2 e^{(k_1 - k_2)t} - k_1) \approx \\
 & [A]_0 k_1 e^{-k_1 t} \left(e^{(-k_2)t} - \frac{k_1}{k_2} \right) \approx 0
 \end{aligned} \tag{22}$$

Это означает, что скорость образования **B** приблизительно равна скорости распада **B**, концентрация **B** во времени приблизительно стационарна или *квазистационарна*. Ситуация, которую мы только что рассмотрели на простейшем примере, оказалась очень важной для всей формальной кинетики. Итак, реакция идет через образования промежуточного продукта. Константа скорости его образования невысока, но сам промежуточный продукт - химически активен, например, это радикал. Константа скорости его превращения в конечный продукт весьма высока. Тогда можно считать, что в системе

устанавливается независимая от времени концентрация промежуточного продукта (см. (22)). Это соображение лежит в основе метода *квазистационарных концентраций Боденштейна*.

Рассмотрим кинетику реакции (8) с помощью метода Боденштейна:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] = 0, \\ [B] &= \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t}, \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} = -\frac{d[A]}{dt}, \\ \int_0^{[C]} d[C] &= k_1[A]_0 \int_0^t e^{-k_1 t} dt = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \end{aligned} \quad (23)$$

Скорость всей реакции приблизительно равна скорости первой, медленной стадии.

Уточним смысл предположений, лежащих в основе метода квазистационарных концентраций. Строго говоря, условие (18) выполняется только в точке максимума.

Важнее для нас оказывается условие (21), т.е. «малость» концентрации промежуточного продукта. Поскольку наша система – закрытая, в любой момент времени строго выполняется условие

$$[A] + [B] + [C] = \text{const} \quad (24)$$

Учитывая (21), достаточно точно выполняются соотношения

$$\begin{aligned} [A] + [C] &= \text{const}, [A], [C] \gg [B], \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = 0, \\ \frac{d[A]}{dt}, \frac{d[C]}{dt} &\gg \frac{d[B]}{dt}; \quad \frac{d[B]}{dt} \approx 0 \end{aligned} \quad (25)$$

Скорость изменения концентрации В, строго говоря, не равна нулю, но она значительно меньше двух других скоростей.

Метод квазистационарных концентраций позволяет существенно облегчить решение прямой кинетической задачи. В нашем примере строгий подход к задаче требует решения системы дифференциальных уравнений (14)-(16), причем уравнение (15) – достаточно сложное. В результате решения будут получены зависимости от времени концентраций

всех участников реакции. Подход Боденштейна предполагает замену дифференциального уравнения (15) на простое алгебраическое соотношение

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0, [B](t) = \frac{k_1}{k_2}[A](t), \quad (26)$$

и это заметно упрощает процедуру решения. Достаточно решить знакомое нам дифференциальное уравнение (14), и зависимость концентрации **B** от времени получена!

Представим себе закрытую систему, состоящую из **n** реагирующих веществ (в нашем примере **n** равнялось трем!). Тогда прямая кинетическая задача потребует решения системы из **n** дифференциальных уравнений. Метод Боденштейна рекомендует сначала найти среди **n** участников реакций такие вещества, которые медленно образуются, но быстро расходуются. Это химически активные промежуточные продукты, чаще всего радикалы. Их концентрации в системе малы, и для них, согласно логике соотношений (24), (25) можно считать производные концентраций по времени равными нулю. Допустим, в нашей случае таких веществ оказалось **m**. Для каждого из них можно записать алгебраическое уравнение вида (26). В результате решение прямой кинетической задачи упрощается: вместо **n** дифференциальных уравнений можно теперь решать **m** алгебраических и только **n - m** дифференциальных уравнений. Насколько полезны такие упрощения, мы почувствуем в лекциях 6 и 7, когда будем разбирать цепные реакции.

Лимитирующая стадия реакции.

Если в выражение для скорости сложного химического процесса входит константа скорости только одной стадии, то эта стадия называется *лимитирующей*. Например, скорость реакции (8) равна

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\} \quad \text{см. (17)}$$

Лимитирующей стадии здесь нет. Если

$$k_2 \gg k_1$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \{e^{-k_1 t} - 0\} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (27)$$

Первая стадия по определению является лимитирующей. Наоборот, если

$$k_1 \gg k_2$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{-k_1} [A]_0 \{0 - e^{-k_2 t}\} = \quad (28)$$

$$= k_2 [A]_0 e^{-k_2 t}$$

то лимитирующей является вторая стадия.

В последовательных реакциях лимитирует самая медленная стадия. В параллельных, наоборот, самая быстрая.

Далее разбирается пример практического использования метода Боденштейна для описания механизма сложной химической реакции.