

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БОДЕНШТЕЙНА.

Разберем пример, показывающий, как метод Боденштейна используется при рассмотрении кинетики сложных реакций на практике.

Рассмотрим реакцию



Это - сложная реакция. Ее механизм включает в себя три элементарных реакции:



Можно включить в механизм еще несколько стадий, но пока ограничимся таким, самым простым набором.

Решение прямой кинетической задачи требует рассмотрения системы из трех дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} -\frac{d[O_3]}{dt} &= k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] + k_2[O_3][O] \quad (a) \\ \frac{d[O]}{dt} &= k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] - k_2[O_3][O] \quad (b) \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] + 2k_2[O_3][O] \quad (c) \end{aligned} \quad (3)$$

Атом кислорода – активная промежуточная частица. Применим метод Боденштейна, т.е. будем считать, что в системе в ходе реакции установилась постоянная, независимая от времени концентрация, $[O]$. Производная этой концентрации по времени, $(3b)$, равна нулю:

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] - k_2[O_3][O] = 0 \quad (4)$$

Дифференциальное уравнение $(3b)$ в системе дифференциальных уравнений заменяется простым алгебраическим соотношением в правой части (4) . С его помощью выражаем концентрацию атомов кислорода через концентрации молекул озона и кислорода:

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad (5)$$

Подставляем это выражение в (3a), получаем формулу для скорости нашей реакции (1) по озону:

$$r = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + \frac{k_2[O_3]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} - \frac{k_{-1}[O_2]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad (6)$$

Для определения скорости реакции по молекулярному кислороду вспомним, что наша система закрыта, т.е. в любой момент времени

$$[O_3](t) + 3[O](t) + 3/2[O_2](t) = const, \quad (7)$$

$$\frac{d[O_3](t)}{dt} + \frac{2}{3} \frac{d[O_2](t)}{dt} + \frac{1}{3} \frac{d[O](t)}{dt} = 0$$

Согласно условию Боденштейна (4), производная для атомарного кислорода равна нулю (точнее, она значительно меньше двух остальных производных в (7) и, поэтому, ею можно пренебречь), следовательно

$$r = -\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2}{3} \frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] + \frac{k_2[O_3]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} - \frac{k_{-1}[O_2]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad (8)$$

Для практического использования соотношений (6) и (8) сделаем допущения о соотношении концентраций озона и молекулярного кислорода в системе. Допустим, что молекулярный кислород накопился, и $k_{-1}[O_2] \gg k_2[O_3]$. Тогда соотношение (6) упрощается

$$r = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + \frac{k_2[O_3]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} - \frac{k_{-1}[O_2]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} = \quad (9)$$

$$k_1[O_3] + \frac{k_2[O_3]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} - k_1[O_3] = \frac{k_2k_1}{k_{-1}} \frac{[O_3]^2}{[O_2]} = k_{эфф} \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

В предложенных условиях реакция имеет второй порядок по озону и «минус первый» - по молекулярному кислороду. Такие порядки наблюдаются в эксперименте! Наоборот, если в смеси больше озона, чем молекулярного кислорода (так будет в начале реакции), получим:

$$k_2[O_3] \gg k_{-1}[O_2]$$

$$r = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + \frac{k_2[O_3]k_1[O_3]}{k_2[O_3]} - \frac{k_{-1}[O_2]k_1[O_3]}{k_2[O_3]} = \quad (10)$$

$$k_1[O_3] + k_1[O_3] - \frac{k_{-1}k_1}{k_2}[O_2] \approx 2k_1[O_3]$$

Можно ожидать первый порядок реакции по концентрации озона и суммарный первый порядок реакции. Уравнение (10) легко интегрируется,

$$\ln \frac{[O_3]_t}{[O_3]_{t=0}} = -2k_1 t \quad (11)$$

а соотношение (11) можно использовать для определения константы скорости.

Можно попробовать проинтегрировать и более сложное уравнение (9):

$$[O_2] = [O_2]_{нач} + \frac{3}{2}([O_3]_{нач} - [O_3])$$

$$\left(\frac{[O_2]_{нач} + \frac{3}{2}([O_3]_{нач})}{[O_3]^2} \right) d[O_3] - \frac{1}{[O_3]} d[O_3] = -k_{эфф} dt$$

$$\left\{ \left(\frac{[O_2]_{нач} + \frac{3}{2}[O_3]_{нач}}{[O_3]} \right) + \ln[O_3] \right\}_{нач}^t = k_{эфф} t \quad (12)$$

Нижний индекс «нач» отмечает величины, относящиеся к началу наших измерений. Соотношение (12) – громоздкое, однако, в практической работе для решение обратных кинетических задач приходится использовать и такие.