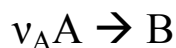


Лекция 2.

Е. стр. 22-28.

Р. стр. 45-48, 53-56.

Э.-К. стр. 219-224

Реакция порядка n , где n – любое действительное число.

$$-\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n; \quad (1)$$

Разделяем переменные:

$$-\frac{d[A]}{[A]^n} = kdt; \quad v_A = 1 \quad (2)$$

Интегрируем, используем начальные условия $t=0$ и $A(t=0) = A_0$.

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -\frac{1}{n-1} \frac{1}{[A]^{n-1}} \Big|_{[A_0]}^{[A]} = -kt \Big|_0^t \quad (3)$$

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

Кинетическая кривая представляет собой линейную зависимость в координатах

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = f(t)$$

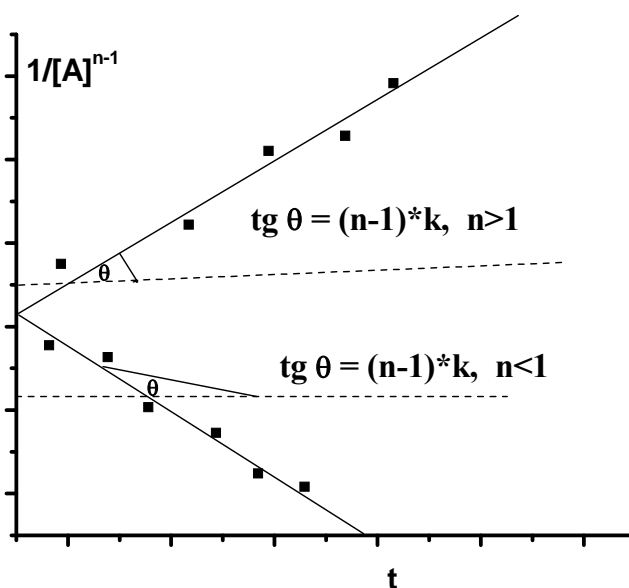


Рис.1 Кинетическая кривая для необратимой реакции порядка n .

Верхняя прямая на рис. 1 подходит для $n > 1$. Нижняя прямая соответствует $n < 1$.

Интегральный метод определения порядка.

Преобразуем уравнение (4):

$$\frac{1}{n-1} \times \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \left(\frac{[A_0]^{n-1}}{[A]^{n-1}} - 1 \right) = kt \quad (5)$$

$$\frac{[A_0]^{n-1}}{[A]^{n-1}} = 2^{n-1} \text{ в момент времени } t = \tau_{1/2}.$$

$$\frac{1}{n-1} \times \frac{1}{[A_0]^{n-1}} (2^{n-1} - 1) = k\tau_{1/2} \quad (6)$$

При разных начальных концентрациях будем измерять время, за которое концентрация A уменьшится в два раза. Тогда можно записать:

$$\ln\left(\frac{1}{n-1}\right) - (n-1) \times \ln[A_0] + \ln(2^{n-1} - 1) = \ln k + \ln \tau_{1/2} \quad (7)$$

$$\text{const} - (n-1) \times \ln[A_0] = \ln \tau_{1/2} \quad (8)$$

График в координатах $\ln[A_0] = \ln \tau_{1/2}$ должен быть линейной зависимостью. Тангенс угла наклона даст $(1-n)$ - где n - порядок реакции.

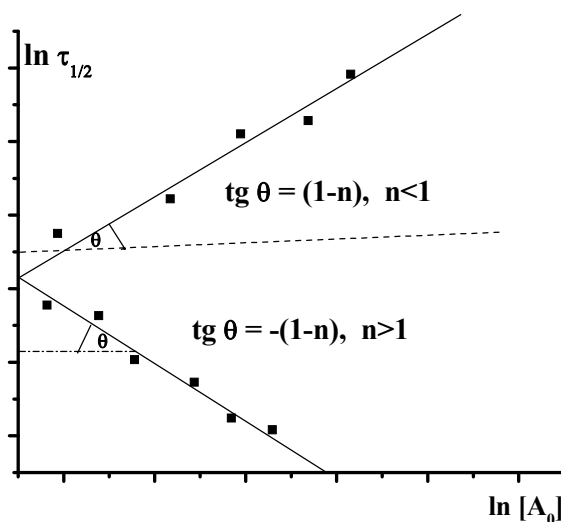


Рис. 2. Определение порядка реакции интегральным методом по времени полупревращения.

Время полупревращения $\tau_{1/2}$ можно заменить на любое удобное время превращения начальной концентрации на $1/p$ часть, $\tau_{1/p}$. Уравнение (7) тогда приобретает вид

$$\ln\left(\frac{1}{n-1}\right) - (n-1) \times \ln[A_0] + \ln\left(\left(\frac{p}{p-1}\right)^{n-1} - 1\right) = \ln k + \ln \tau_{1/p}$$

а в расчетном уравнении (8) изменится только значение константы

$$\text{const}^* - (n-1) \times \ln[A_0] = \ln \tau_{1/p} \quad (9)$$

Если реагентов несколько, например, A , B , C , то интегральный метод позволяет определить порядок по любому из них, если уравнения (8) или (9) использовать в

условиях, рекомендуемых методом изоляции Оствальда (см. лекцию 1), т.е. определять, например, порядок по реагенту B в эксперименте, где $[B] \ll [A], [C]$. Для того, чтобы пустить в ход уравнения (8) и (9) нужно провести много измерений, построить несколько кинетических кривых. На это уходит времени. Ради экономии времени на практике иногда поступают проще. Снимают одну единственную кинетическую кривую и стараются подобрать n таким образом, чтобы экспериментальная зависимость концентрации от времени превратилась в прямую в координатах уравнения (4) и рисунка 1.

Реакция второго порядка.

Р. стр. 48-51, 160-162

Е. стр. 22-28, 356-359

Э.-К. стр. 201-204, 345-346

Если $n=2$, уравнение (4) примет форму

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad (10)$$

$$[A] = \frac{[A_0]}{1 + k[A_0]t} \quad (11)$$

Примером подобной реакции служит ассоциация йода в гексане:



Понятно, что

$$[I](t) = \frac{[I_0](t)}{1 + k[I_0]t}$$

а количество образовавшихся молекул йода равно

$$[I_2] = \frac{1}{2} \{ [I_0] - [I](t) \} = \frac{1}{2} \left\{ [I_0] - \frac{[I_0]}{1 + k[I_0]t} \right\}$$

Кинетическая кривая имеет вид

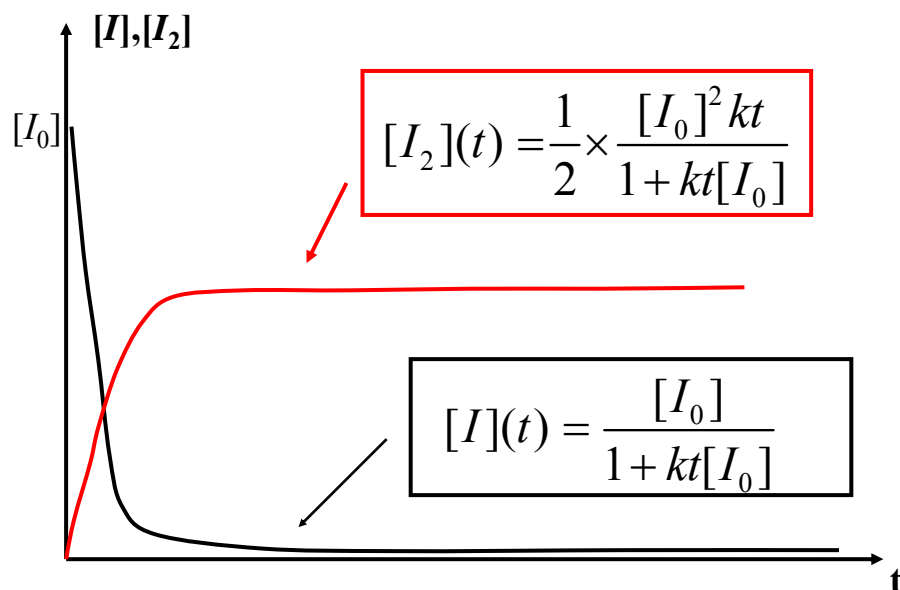


Рис. 3. Кинетические кривые реагента (I) и продукта (I₂) в необратимой реакции второго порядка $2A = A_2$.

В координатах $\frac{1}{[A]} = f(t)$ кривая линейна.

Время полураспада A по реакции второго порядка:

$$\frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = \frac{1}{[A_0]} = kt_{1/2} \quad (13)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A_0] * k} \quad (14)$$

Реакция второго порядка типа $A+B \rightarrow AB, C+D$

$$A + B \rightarrow AB, C+D, -d[A]/dt = -d[B]/dt = k [A] [B] \quad (15)$$

$$[A] = [A_0] - x; [B] = [B_0] - x \quad (16)$$

$$-d[A] = dx \quad (17)$$

где $[A_0], [B_0]$ - начальные концентрации.

Дифференциальное уравнение для скорости имеет вид:

$$\frac{dx}{([A_0] - x) \times ([B_0] - x)} = k dt \quad (18)$$

Для того, чтобы проинтегрировать (18), нужно представить левую часть в виде суммы простых дробей.

$$\frac{dx}{([A_0] - x) \times ([B_0] - x)} = \frac{1}{([B_0] - [A_0])} \times \left\{ \frac{dx}{([A_0] - x)} - \frac{dx}{([B_0] - x)} \right\} \quad (19)$$

Интегрируем, определяем постоянные интегрирования из начальных условий:

$$\frac{1}{([B_0] - [A_0])} \times \ln \left\{ \frac{([B_0] - x)}{([A_0] - x)} \right\} \Bigg|_{x=0}^x = kt \Bigg|_0^t \quad (20)$$

при $t = 0$ правая часть (20) равна нулю, и $x = 0$, следовательно

$$\frac{1}{([B_0] - [A_0])} \times \left(\ln \left\{ \frac{([B_0] - x)}{([A_0] - x)} \right\} - \ln \left\{ \frac{([B_0])}{([A_0])} \right\} \right) = kt \quad (21)$$

Получаем в результате выражение

$$\ln \left\{ \frac{([B])}{([A])} \right\} = ([B_0] - [A_0]) \times k \times t + \ln \left\{ \frac{([B_0])}{([A_0])} \right\} \quad (22)$$

Построим график в координатах $\ln \{[B]/[A]\} = f(t)$

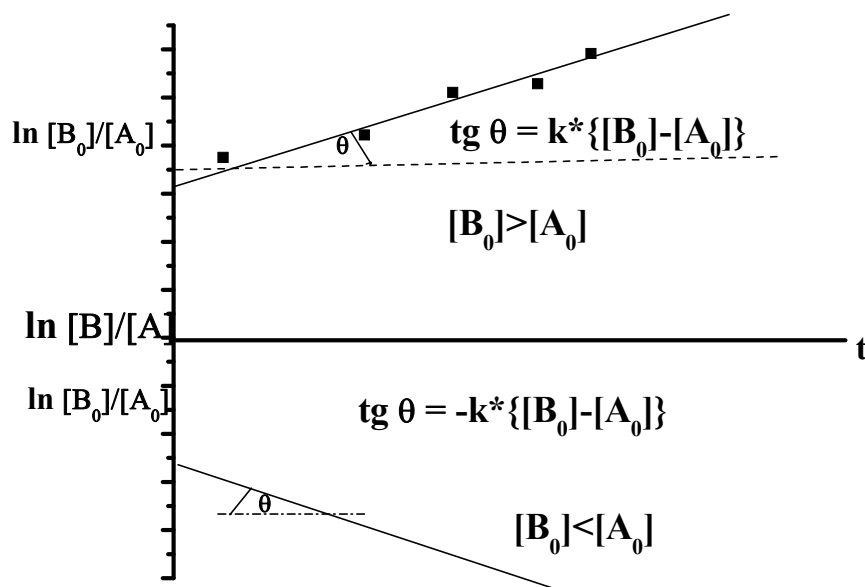


Рис. 4. Кинетические кривые для необратимой реакции второго порядка $A+B \rightarrow$ продукты.

Верхний график соответствует случаю, когда в избытке реагент В. Нижний - когда в избытке А.

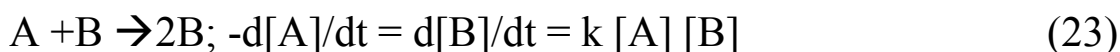
Из уравнения (21) можно получить соотношение для концентрации продукта $[x] = f(t)$

$$[x] = [B_0] \times \frac{1 - \exp(\{[B_0] - [A_0]\} kt)}{1 - \left\{ \exp(\{[B_0] - [A_0]\} kt) \right\} \times \frac{[B_0]}{[A_0]}}$$

$$[A_0] > [B_0], t \rightarrow \infty, [x] \rightarrow [B_0], [B_0] > [A_0], t \rightarrow \infty, [x] \rightarrow [A_0]$$

Автокаталитическая реакция второго порядка.

Продукт катализирует реакцию, уравнение скорости имеет вид



Если в начальный момент времени вещества **B** в системе нет, скорость реакции равна нулю.

Интегрируем уравнение (23):

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

$$-d[A] = dx \quad (24)$$

$$\frac{dx}{([A_0] - x) * ([B_0] + x)} = k dt \quad (25)$$

Разбиваем левую часть на простые дроби

$$\frac{dx}{([A_0] - x) * ([B_0] + x)} = \frac{1}{([B_0] + [A_0])} * \left\{ \frac{dx}{([A_0] - x)} + \frac{dx}{([B_0] + x)} \right\} \quad (26)$$

интегрируем

$$\frac{1}{([B_0] + [A_0])} * \ln \left\{ \frac{([B_0] + x)}{([A_0] - x)} \right\} \Big|_0^t = kt \Big|_0^t \quad (27)$$

в результате получаем

$$\frac{1}{([B_0] + [A_0])} * \left(\ln \left\{ \frac{([B])}{([A])} \right\} - \ln \left\{ \frac{([B_0])}{([A_0])} \right\} \right) = kt \quad (28)$$

График при любом начальном соотношении А и В имеет вид

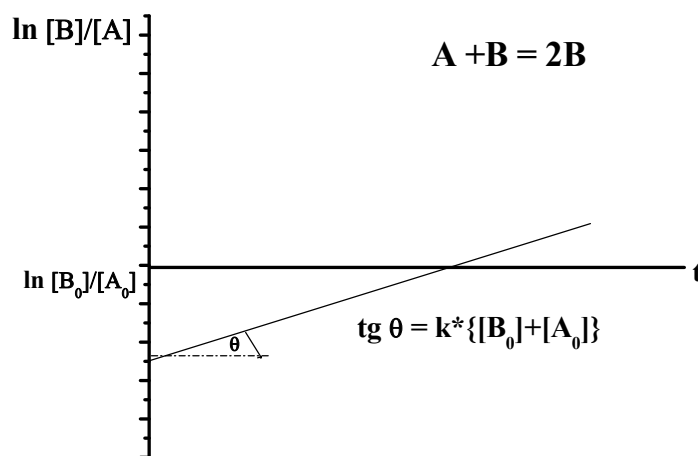


Рис. 5. Кинетические кривые для необратимой автокаталитической реакции второго порядка $A+B \rightarrow 2B$

Угол наклона дает константу скорости.

Интересно проанализировать вид самих кинетических кривых $[x] = g(t)$ для реакции второго порядка и автокаталитической реакции. Для этого не обязательно интегрировать уравнения (15) и (23). Можно воспользоваться дифференциальными уравнениями закона действующих масс. Используем соотношения

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

и

$$\frac{dx}{dt} = k_{AK,2} ([A_0] - x)([B_0] + x)$$

и посчитаем вторые производные $\frac{d^2x}{dt^2}$.

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} &= k_2 \{ [A_0][B_0] - x([B_0] + [A_0]) + x^2 \}' = \\ &k_2 \{ -([B_0] + [A_0]) + 2x \} \left(\frac{dx}{dt} \right) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} &= k_{AK,2} \{ [A_0][B_0] - x([B_0] + [A_0]) + x^2 \}' = \\ &k_{AK,2} \{ ([A_0] - [B_0]) - 2x \} \left(\frac{dx}{dt} \right) \end{aligned} \quad (30)$$

Уравнение (29) определяет ход кривой $x=f(t)$ для реакции второго порядка (15), а уравнение (30) – для автокаталитической реакции (23).

В (29) и (30) производные $\frac{dx}{dt} > 0$, а знаки вторых производных определяются

знаками выражений в фигурных скобках. Фигурная скобка в (29) всегда меньше нуля, поскольку количество прореагировавшего вещества x не может быть больше концентрации исходных веществ,

$$x < [A_0], [B_0]; \quad x < \frac{[A_0] + [B_0]}{2}$$

Следовательно, производная $\frac{d^2x}{dt^2}$ для реакции второго порядка (15) всегда

отрицательна, кривая зависимости $x=f(t)$ – всегда выпукла, точек перегиба нет.

Иначе обстоит дело в случае автокаталитической реакции (23). Вторая производная в выражении (30) обращается в ноль при $\frac{[A_0] - [B_0]}{2} = x$.

В этой точке кривая $x=f(t)$ для автокаталитической имеет точку перегиба. Если в автокаталитической реакции начальная концентрация $[A_0]$ больше, чем $[B_0]$, на кривая $x=f(t)$ и на соответствующих кинетических кривых будет наблюдаться точка перегиба (см. рис.6). В начальные моменты кинетическая кривая для В «вогнута». Это так называемый «индукционный период» автокаталитической реакции. Затем кинетическая кривая меняет направление выпуклости. Очевидно, что если с самого начала концентрация $[A_0]$ меньше, чем $[B_0]$, перегиба не будет! На рис.7 представлена зависимость скоростей реакций (15) и (23) от времени. Как видим, скорость автокаталитической реакции проходит через максимум.

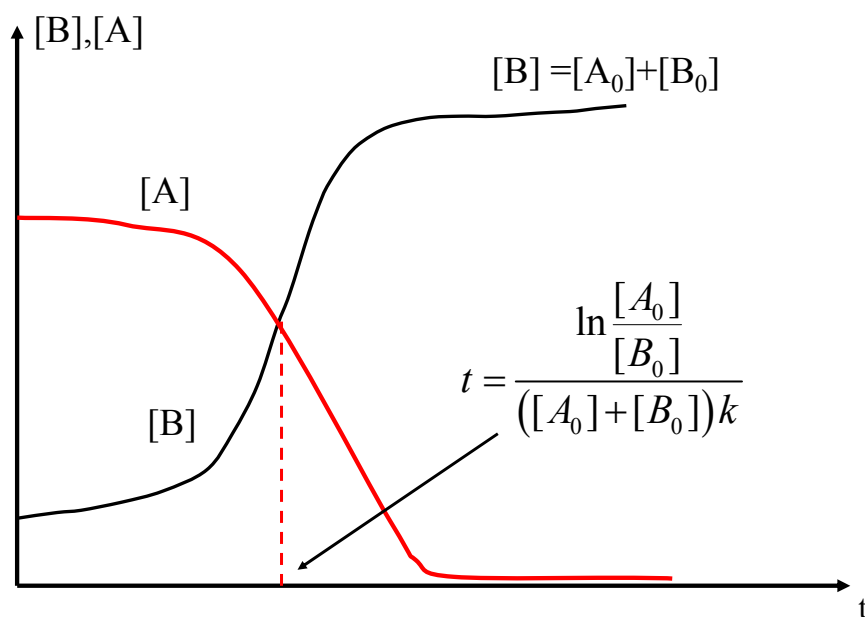


Рис. 6. Кинетические кривые для А и В в автокаталитической реакции $A+B \rightarrow 2B$

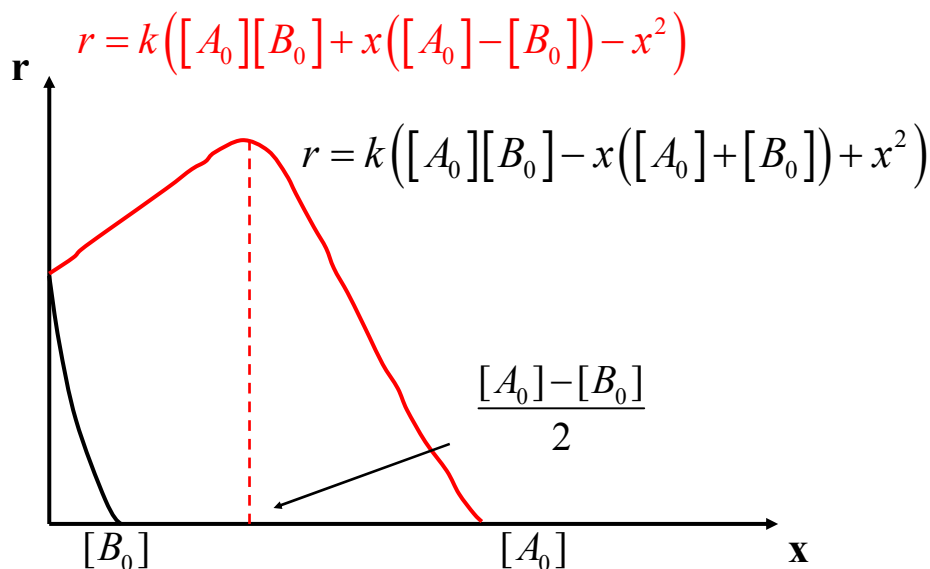


Рис. 7. Скорости автокаталитической реакции $A+B \rightarrow 2B$ (красная линия) и необратимой реакции второго порядка $A+B \rightarrow \text{продукты}$ (черная линия), как функции количества прореагировавшего вещества.

Реакция нулевого порядка.

Р. стр. 51-53

Запишем дифференциальное уравнение



$$-d[A]/dt = d[C]/dt = k [A]^0 = k \quad (32)$$

Интегрируем

$$[A_0] - [A] = [C] - [C_0] = k \times t \quad (33)$$

Кинетическая кривая имеет вид:

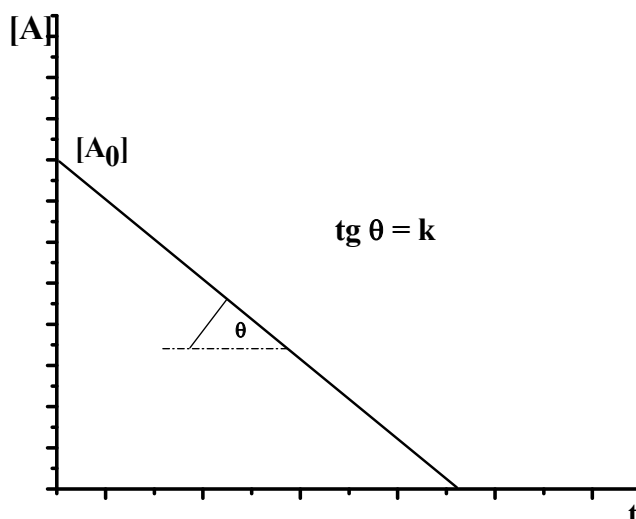


Рис. 8. Кинетическая кривая для реакции нулевого порядка.

Пример реакции нулевого порядка:



Реакция протекает вблизи нагретой платиновой проволоки. Экспериментальный порядок по N_2O – нулевой:

$$r = -d[\text{N}_2\text{O}]/dt = k'' \quad (33)$$

Установлено, что реакция происходит не в газе, а на поверхности платины. При всех давлениях N_2O выше некоторого P_0 , поверхность практически полностью занята N_2O и увеличение давления уже не приводит к изменению концентрации N_2O на поверхности.

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}]_{\text{gas}}}{dt} = k''[\text{N}_2\text{O}]_{\text{sur}} = k''$$

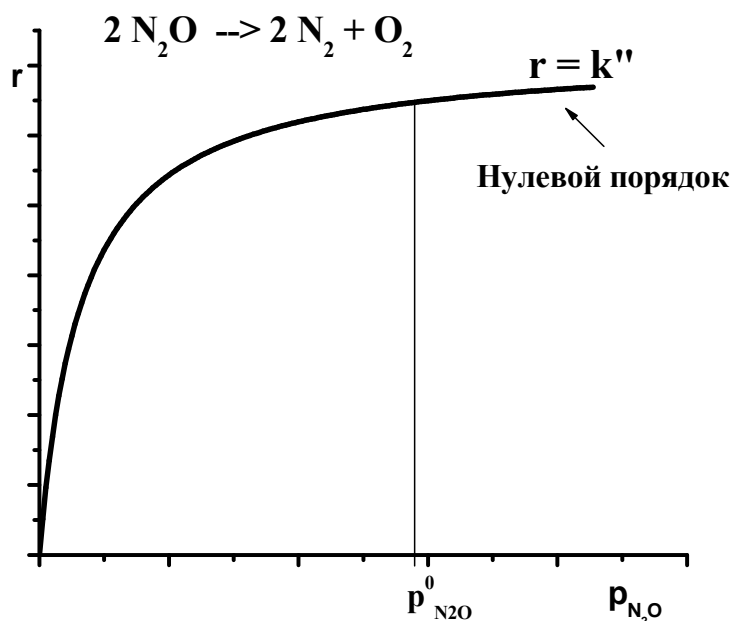


Рис. 9. Зависимость скорости реакции (34) от давления N_2O .

Подведем итоги. В таблице 1 приводятся размерности констант скорости и формулы для времени полупревращения в реакциях нескольких порядков.

Таблица. 1. Размерности констант скорости и формулы для времени полупревращения.

Порядок реакции, n	Размерность k_n	Время полупревращения, $\tau_{1/2}$
0	конц. / время	$[A_0] / 2k_0$
1	1 / время	$\ln 2 / k_1$
2	1 / (конц. × время)	$1 / k_2 [A_0]$
n	1 / (конц.)^{$n-1$} × время	$(2^{n-1} - 1) / [A_0]^{n-1} (n - 1)k_n$