

Лекция 3.

Сложные реакции.

Условие независимости протекания.

Р. стр. 56

Э.-К. стр. 231

Е. стр. 34

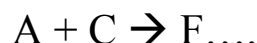
Если в системе одновременно протекает несколько простых реакций, то они идут независимо.

Пусть A участвует в бимолекулярной реакции с B :



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

Пусть теперь в систему добавили вещество C , и возможна вторая бимолекулярная реакция с участием A .



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

Для описания реакции A с B 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.

Две параллельных реакции первого порядка.

Р. стр. 58-60

Э.-К. стр. 256-257

Е. стр. 41-43

Вещество A одновременно распадается с образованием веществ B и C :



Дифференциальное уравнения для скорости исчезновения вещества A 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.

Для скорости образования В и С получим, соответственно:

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

Проинтегрируем, например, для 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)
Кинетические кривые выглядят таким образом:

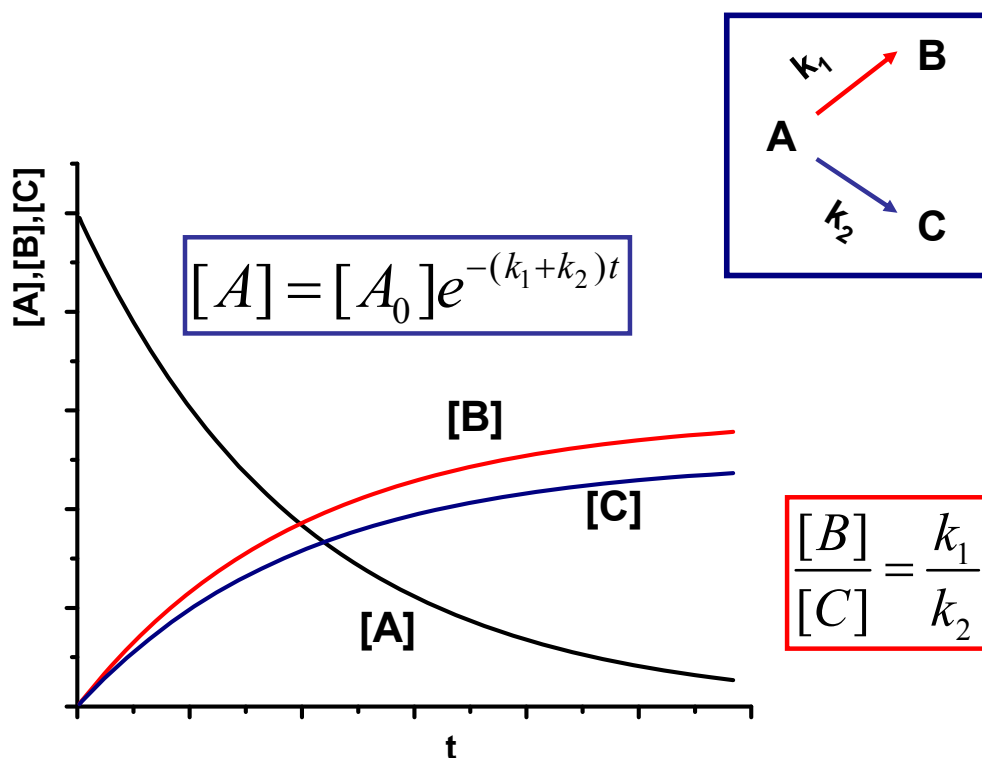


Рис. 1. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка. Начальные концентрации продуктов В и С приняты равными нулю.

Две параллельных реакции второго порядка.



Тогда:

$$-d[D]/dt = k_b [A] [D]; \quad -d[C]/dt = k_c [A] [C]$$

$$d[D] / d[C] = k_b / k_c \{ [D] / [C] \} \quad (9)$$

Последнее уравнение легко интегрируется

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

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.

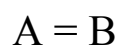
Обратимая реакция первого порядка.

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 можно записать:

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

Для интегрирования нужно избавиться от одной концентрационной переменной в правой части:

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

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

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

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

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

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

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

$$([A_0] + [B_0]) * \left(1 - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)} \right) = \quad (19)$$

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

В результате получаем известное соотношение между равновесными концентрациями А и В:

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

Кинетические кривые имеют вид

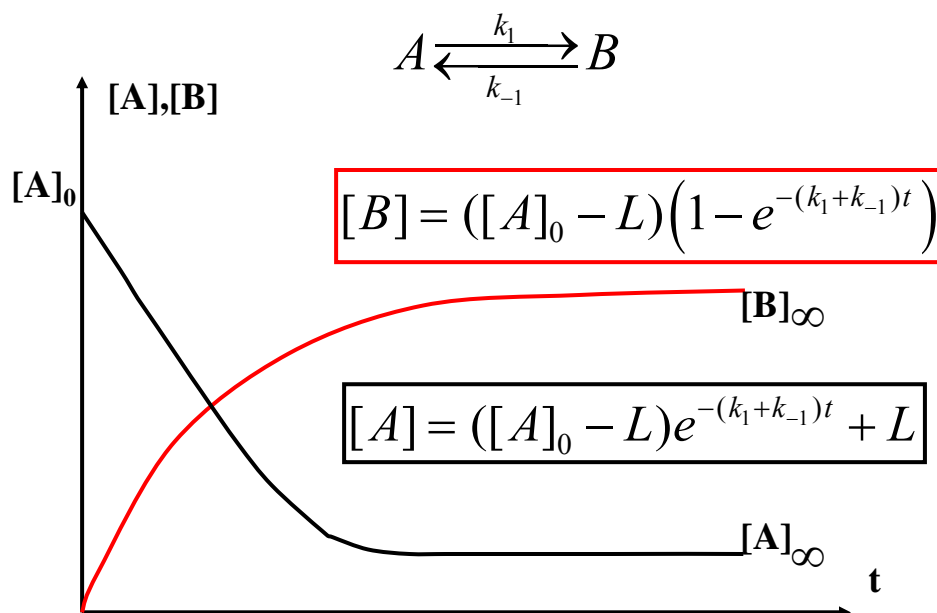


Рис.2. Кинетические кривые для реагента и продукта обратимой реакции первого порядка. Начальная концентрация В принята равной нулю.

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 константа равновесия реакция, то можно определить обе константы скорости, например

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

Таким образом, зная константу равновесия, можно рассчитать L . По графику зависимости $\ln\{[A] - L\} = f(t)$ (уравнение (15a)) можно рассчитать сумму констант, а зная сумму констант и константу равновесия – получить каждую константу в отдельности!

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

В идеальной системе выполняется соотношение (20).

В реальной системе константа равновесия должна равняться отношению активностей (в растворе!) или фугитивностей (в газе!) и тогда

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

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

Из условия (21) следует, что

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

Основной кинетический закон дает в момент равновесия

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

Можно считать, что константы скорости $k_1; k_{-1}$ включают в себя в виде множителя коэффициенты активности

$$k_1 = k_1^0 \gamma_1; \quad k_{-1} = k_{-1}^0 \gamma_{-1} \quad (23a)$$

и, таким образом, зависят от концентрации. Константы $k_1^0; k_{-1}^0$ определены при единичных значениях активности в идеальном растворе. Однако, в этом случае отношение констант скоростей $k_1; k_{-1}$ не равно константе равновесия.

Скорость и сродство химической реакции.

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

С другой стороны,

$$\Delta G = -A_c = \mu_B - \mu_A \quad (25)$$

и

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln [A]; & \{\mu_B^0 - \mu_A^0\} &= \Delta G^0 = -RT \ln K \\ -A_c = \mu_B - \mu_A &= \{\mu_B^0 - \mu_A^0\} + RT \ln \frac{[B]}{[A]} = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B]}{[A]} \end{aligned} \quad (26)$$

Отношение констант скоростей - это константа равновесия, поэтому:

$$\frac{-A_C}{RT} = \ln\left(\frac{[B]}{[A]^* K}\right) = \ln\left(\frac{[B]}{[A]^* \frac{k_1}{k_{-1}}}\right) = \ln\left(\frac{r_{-1}}{r_1}\right) \quad (27)$$

$$e^{-\frac{A_{p=цмш}}{RT}} = \frac{r_{-1}}{r_1} \quad (28)$$

Получаем выражение для наблюдаемой скорости:

$$r = r_1 - r_{-1} = r_1 * \left(1 - e^{-\frac{A_{p=цмш}}{RT}}\right) = k_1 * [A]^* \left(1 - e^{-\frac{A_{p=цмш}}{RT}}\right) \quad (29)$$

Уравнение (29) показывает, что, если сродство равно нулю или отрицательно (энергия Гиббса реакции положительна!), реакция не может идти слева направо. При выводе (29) использовался закон действия масс. Рассматриваемая реакция была простой в обе стороны, т.е. в ней порядок и молекулярность совпадали (совпадали стехиометрические коэффициенты и порядки по компонентам). Для участников реакции выполнялись законы идеальности. Уравнение работает и для компонентов неидеального раствора, если в ходе реакции выполняется соотношение (23а).

Из Второго закона следует, что

$$\left(\frac{\partial G_{сисм}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G_{p=цмш} = -A_{p=цмш} < 0$$

$$\left(\frac{\partial G_{сисм}}{\partial t}\right)_{T,p} = \Delta G_{p=цмш} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{T,p} = -A_{p=цмш} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{T,p} < 0 \quad (30)$$

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 закон действия масс.

Если в системе протекают две реакции, то

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

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

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

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).

Подведем итоги.

- 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 определяется кинетическим законом действия масс и принципом независимости протекания, т.е. эмпирическими законами (см. уравнение (29)).
- 3) Для одновременно протекающих сложных реакций возможно выполнение неравенств (31), (32) т.е. сопряжение, нарушение принципа независимости протекания.