Лекция
№2

Задачи химической кинетики

- Все задачи химической кинетики разделяются на прямые и обратные. ***Прямая задача химической кинетики*** — это расчет скорости протекания реакции на основе информации о ее механизме, константах скоростей отдельных стадий реакции и о ее начальных условиях.
- ***Обратная задача химической кинетики*** — это процедура определения механизма сложного процесса, констант скоростей отдельных стадий реакции на основе опытных данных.

Методы определения порядка реакции (обратная задача)

- Интегральные (аналитические и графические)
- **Метод подбора (подстановки)уравнений**
- **Метод времен полупревращения**
- Дифференциальные (аналитические и графические)
- **Метод Вант – Гоффа**
- **Метод избыточных концентраций**(Метод изолирования Оствальда)

Сводная таблица уравнений для кинетики простых реакций

n	$r = k*\Pi Ci^n$	Y=ax +b	График	$\tau_{1/2}$	k	Примечание
0	$r = kCa^0 = k$	$Ca=Ca^0-kt$	Ca=f(t)	$Ca^0/2k$	моль/л*с	
1	$r = kCa^1$	$lnCa=lnCa^0-kt$	lnCa= f(t)	ln2/k	1/ с	
2	$r = kCa^2$	$1/Ca = 1/Ca^0 +kt$	1/Ca = f(t)	$1/Ca^0$ k	л/моль*с	Ca=Cb
2	r = kCaCb	$lnCa/Cb= lnCa^0/Cb^0 + (Ca^0-Cb^0)$ kt	lnCa/Cb= f(t)		л/моль*с	Ca≠Cb
3	$r = kCa^3$	$1/Ca^2 = 1/(Ca^0)^2 +2kt$	$1/Ca^2 = f(t)$	$3/2*1/(Ca^0)^2$ k	$л^2/моль^2*с$	Ca=Cb=Cc
Метод	1	2.1	2.2	3		

Методы определения порядков реакции – номер метода совпадает с номером столбца в таблице

Для реакции $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow$ Пр

	Аналитические	Графические
<u>Дифференциальные методы</u>		
1 – Метод Вант-Гоффа	$n_A = \ln(r1/r2)/\ln(c1/c2)$	lnr = lnk + nlnc; lnr =f(lnc)
<u>Интегральные методы</u>		
2 - Метод подбора уравнений	2.1.	2.2.
3 - Метод времен полупревращения:	$n = 1 - [\ln(\tau''_{1/2}/\tau'_{1/2})]/[\ln(C'o/lnC'o)]$	$\ln\tau_{1/2} = \ln(const)+(1-n)\ln Co$

<u>Вспомогательные методы</u>

4. Метод понижения порядка. (Метод избыточных концентраций)

$r = kC_A^{na}C_B^{nb} = k'C_A^{na}$ где $k' = kC_B^{nb}$. Справедливо, если $C_B^0 / C_A^0 = 8\text{-}10$ и более

Метод подбора уравнений

Аналитический метод

- n =0 $C_A = C_A^0 - k\tau$;
- n =1 $\ln C_A = \ln C_A^0 - k * \tau$;
- n =2 $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C^0_A} + k\tau$;

$C_A^0 = C_B^0$

- n =2 $C_A^0 \neq C_B^0$

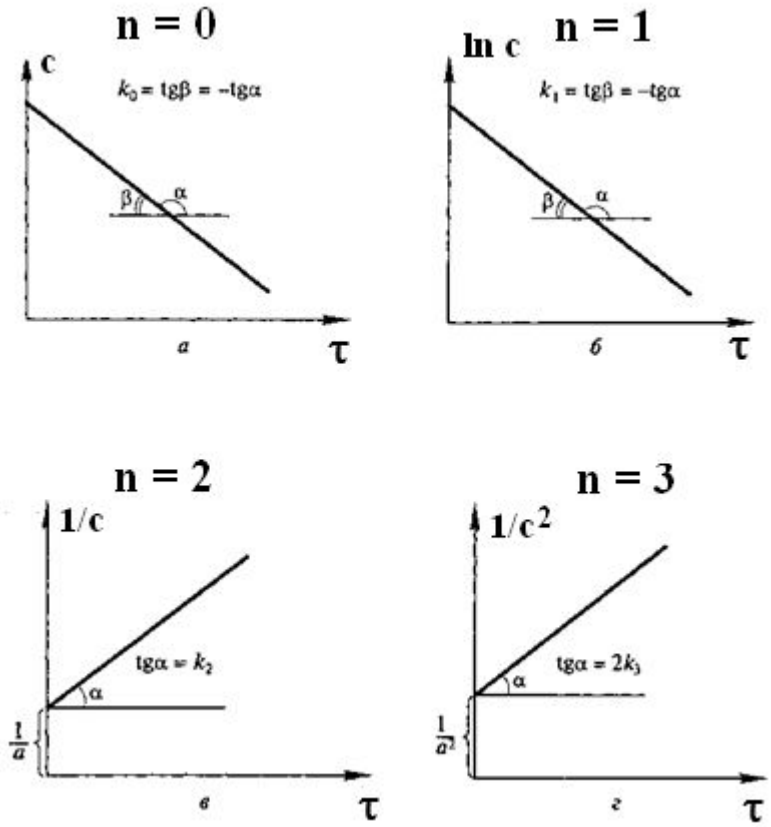
$$\ln\frac{C_B}{C_A} = \ln\frac{C_B^0}{C_A^0} + k(C_B^0 - C_A^0)\tau$$

- n =3 $\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C^{0\,2}_A} + 2k\tau$;

Критерий правильности выбора n

- постоянство значений k при различных временах протекания реакции

Графический метод



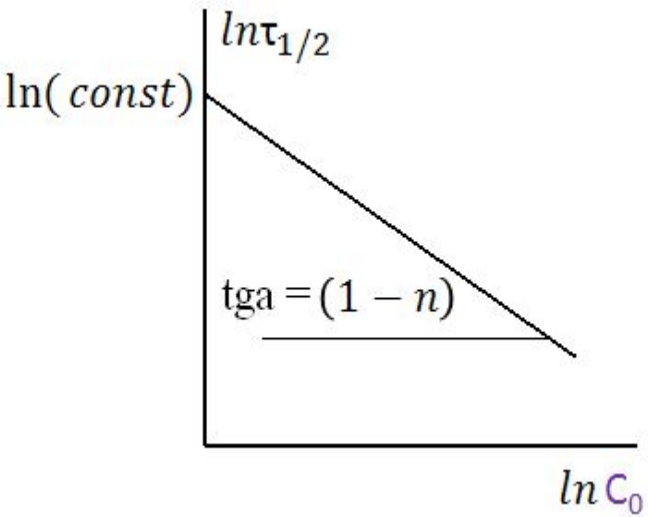
Недостаток – работает только для целых порядков n

Метод времен полупревращения для любых n

- **Графический метод**

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k}\frac{1}{n-1}\frac{2^{n-1}-1}{C_0^{\,n-1}} = const * \frac{1}{C_0^{\,n-1}}$$

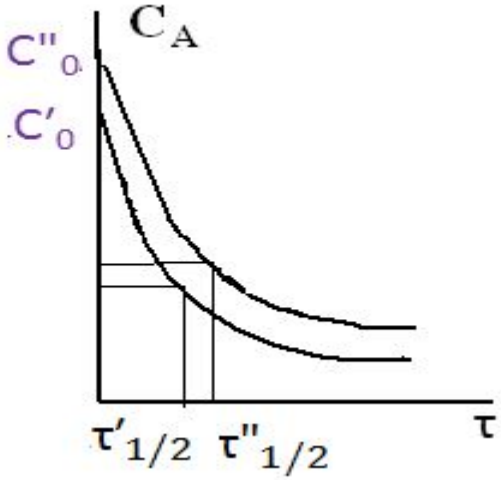
$$ln\tau_{1/2} = \ln(const) + (1-n)\,ln\,C_0$$



Аналитический метод

$$(1-n) = \frac{ln(\tau''_{1/2}/\tau'_{1/2})}{ln(C''_0/C'_0)};$$

$$\tau''_{1/2} \rightarrow C''_0;\ \tau'_{1/2} \rightarrow C'_0$$



Метод избыточных концентраций

- Обработка уравнений более высокого порядка чем **n = 2 при неравных концентрациях реагентов** приводит к заметному усложнению интегральных уравнений. Для упрощения был введен **метод избыточных концентраций**
- $\boldsymbol{r} = \mathbf{k} * \mathrm{C_A C^2_B}$ **или** $\boldsymbol{r} = \mathbf{k} * \mathrm{C_A C_B C_C}$ и т.д.

Желательно привести к уравнению только от $\mathrm{C_A}$:

- $\boldsymbol{r} = \mathbf{k C_A^{nA} C_B^{nB} = k'' C_A^{nA}}$ **где** $\mathbf{k'' = k C_B^{nB}}$

Это возможно при $\mathrm{C_A^0} \ll \mathrm{C_B^0}$; $\mathrm{C_B^0}/\mathrm{C_A^0} = \mathbf{8 - 10}$

При этом происходит понижение общего порядка реакции (другое название -метод понижения порядка)

Метод Вант – Гоффа

Дифференциальный метод

- Прологарифмируем уравнение $r = kC_A^{nA}$:

$\mathbf{\ln r = \ln k + n_A \ln C_A}$ (график прямой линии)

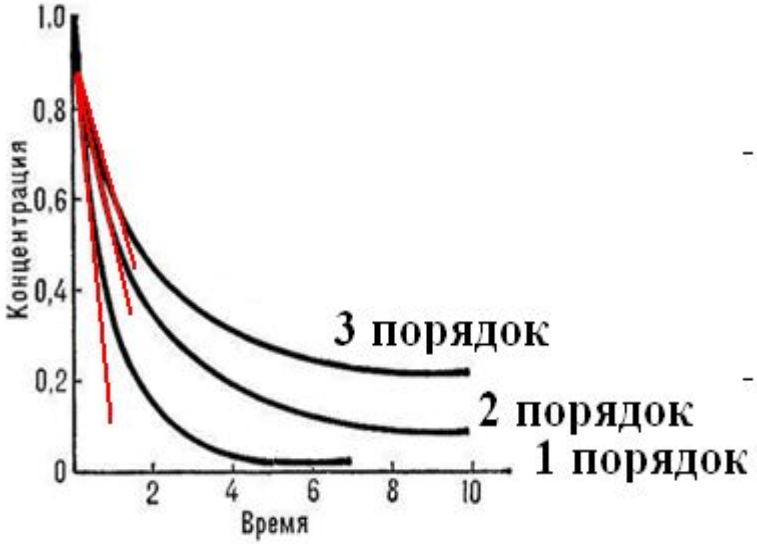
$n_A = \frac{ln(r'' / r')}{ln(C''_A / C'_A)}$ (Аналитическая обработка)

Удобство метода – можно работать с одной кинетической кривой.

$$C_{ср} = \frac{C_1 + C_2}{2} \; ; \quad r_{cp} = \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1}$$

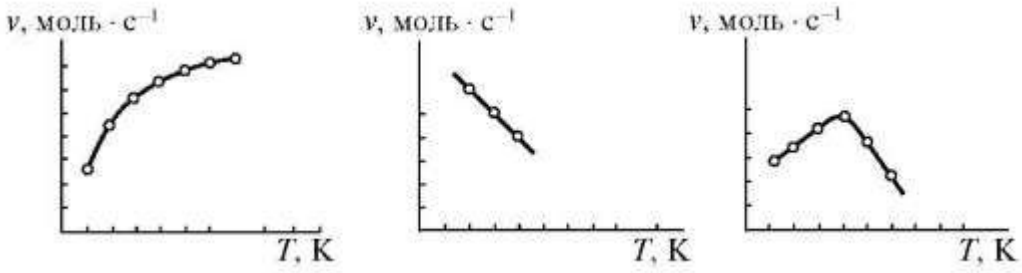
Метод Вант - Гоффа

- В начальный момент времени все кинетические кривые можно описать прямой линией. В этом случае $r = \mathrm{k}(C_A{}^0)^{\mathrm{nA}}$ и тогда этот метод можно назвать **метод начальных концентраций**



Зависимость константы скорости от температуры

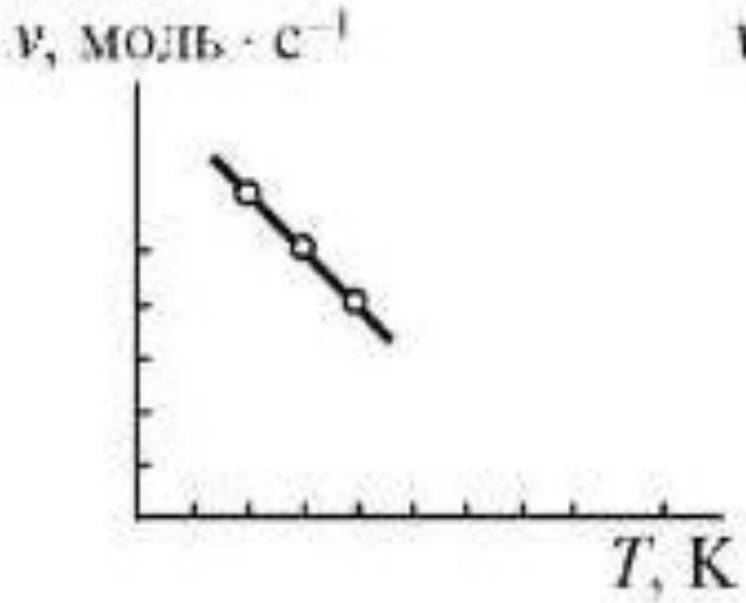
Наиболее хорошо известным фактом является возра-стание скорости реакций с увеличением температуры. Такой тип зависимости скорости называется **нормаль-ным.** Этот тип температурной зависимости характерен для всех прость

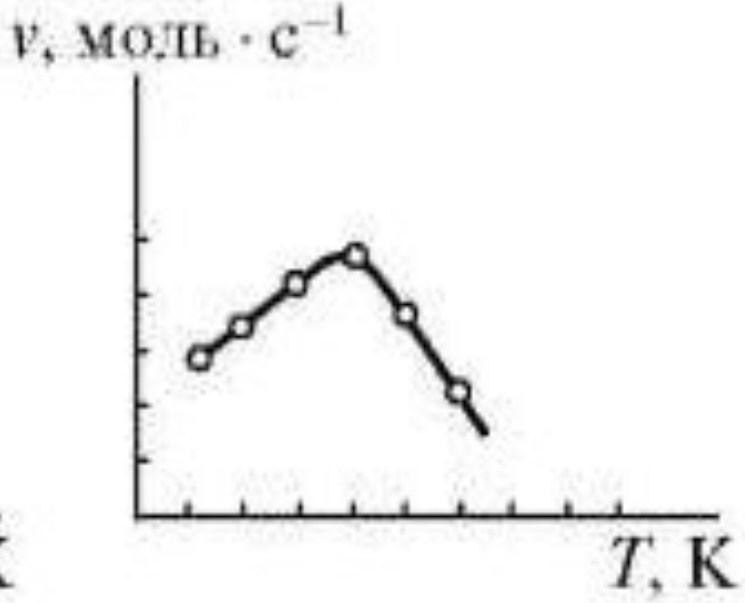


Однако в настоящее время хорошо известны химические превращения, скорость которых падает с увеличением температуры. Такой тип температурной зависимости скорости называется **аномальным**

Аномальная зависимость константы скорости от температуры

- $2NO + Br_2$ □ 2NOBr – **тримолекулярная реакция**





Ферментативных реакции

Особый интерес представляет зависимость от температуры скорости **ферментативных реакций**. Например, при разложении H_2O_2 в присутствии фермента каталазы скорость разложения в интервале 273-320 °К имеет нормальный характер. Выше 320 °К наблюдается **резкое аномальное падение** скорости разложения H_2O_2 (термодеструкция белка).

Правило Вант - Гоффа

Зависимость скорости **простой** гомогенной реакции от температуры может быть выражена правилом Вант-Гоффа:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2\text{ -}4; \qquad r(T_2)/r(T_1) = \gamma^{T2-T1/10}$$

где γ - температурным коэффициентом скорости реакции (предсказательной силы не имеет)

H2 + D □ HD + H T =1000 K **γ = 1,04**

2HJ □ H2 + J2 T =300 K **γ = 12,5**

Уравнение Аррениуса

- **k = A*** $e^{-Ea/RT}$ или $\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$, **где**

k - константа скорости; R = 8,314 [Дж/моль К]
A - предэкспоненциальный множитель
Ea - энергия активации [Дж/моль]

Множитель **A** пропорционален общему числу соударений между молекулами в единицу времени. Его размерность совпадает с размерностью константы скорости и, следовательно, A зависит от суммарного порядка реакции.

Экспонента $e^{-Ea/RT}$ равна доле активных соударений от их общего числа, т.е. столкнувшиеся молекулы должны иметь достаточную энергию взаимодействия.

Нахождение параметров уравнения

- Аналитический метод:

$$k_1 = A * e^{-Ea/RT1} \text{ и}$$

$$k_2 = A * e^{-Ea/RT2}$$

отсюда

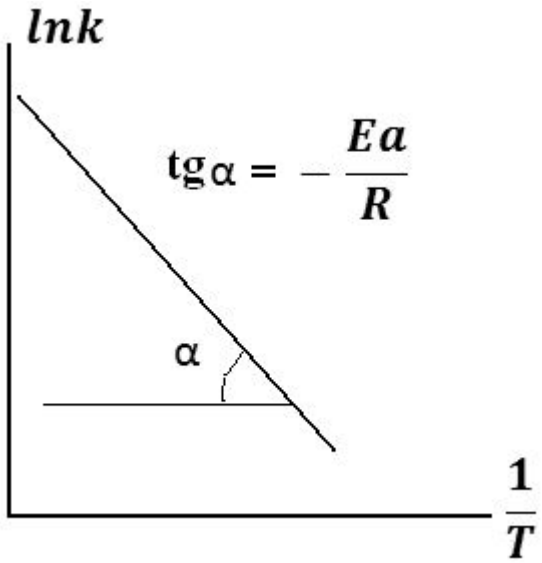
$$ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Среднее значение

Еа = 80 – 120 кДж/моль

Графический метод:

$$lnk = lnA - \frac{Ea}{RT}$$



Состояние реагирующей системы

- Различают ***статические химические реакции***, протекающие в **закрытых системах**, неспособных обмениваться массой с окружающей средой,

$$r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} * \frac{dC_i}{d\tau}$$

- и ***динамические химические реакции*** – реакции в открытых системах

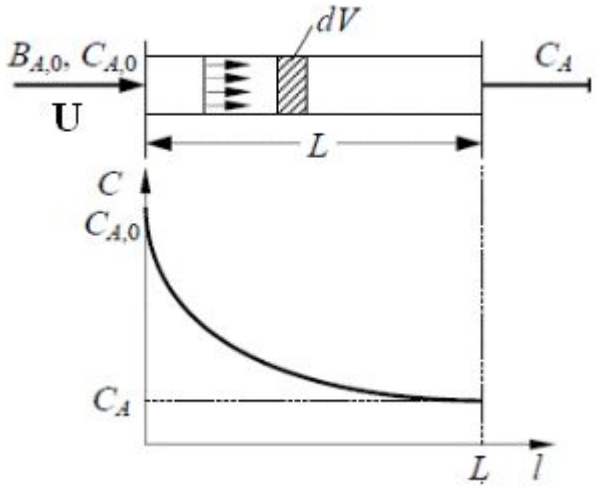
Открытые системы

- Системы, в которых имеет место материальный обмен с окружающей средой, называются ***открытыми системами***. Большинство промышленных химических процессов осуществляется в открытых системах.
- В этом случае реакция проводится в реакторе непрерывного действия, в котором исходные вещества непрерывно подаются в реактор, а продукты реакции непрерывно выводятся из него.
- Наиболее простыми типами открытых систем являются
  - **реактор идеального вытеснения и**
  - **реактор идеального смешения**

Статический реактор

Реактор идеального вытеснения

- Реактор идеального вытеснения (РИВ) представляет собой трубчатый аппарат, в котором отношение длины трубы L к ее диаметру d достаточно велико. В реактор непрерывно подаются исходные реагенты, которые превращаются в продукты реакции по мере перемещения их по длине реактора. Реакционная смесь движется так, что перемешивание вдоль реактора отсутствует (ламинарный поток), то есть некоторый элементарный объем движется как поршень в цилиндре.



$C_A = f(l)$ *меняется при изменении* l

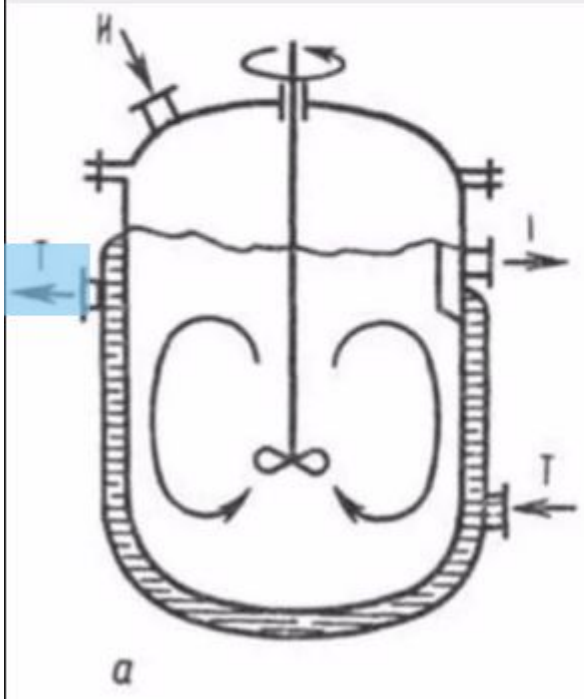
$$r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} * U * \frac{dC_i}{dl}; \text{ где}$$

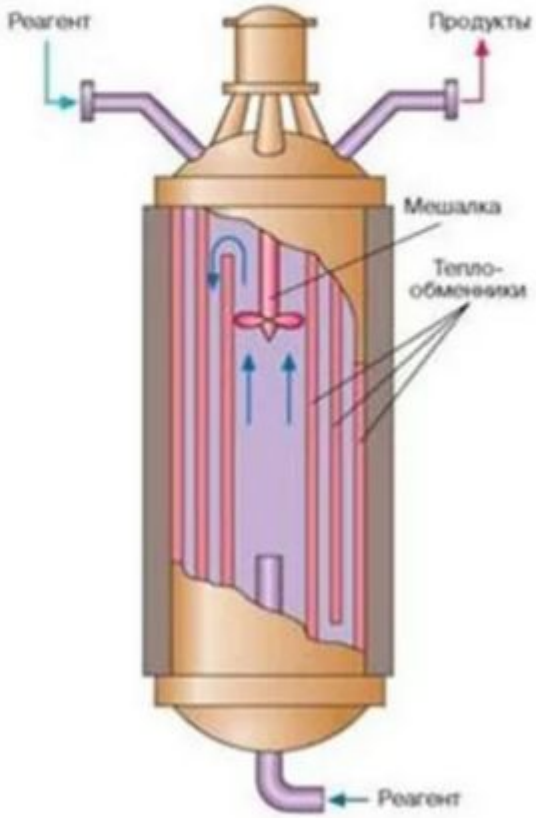
U – скорость потока

$\tau = L/U$ [сек]- время контакта, время нахождения в реакторе

Реакторы идеального смешения непрерывного действия

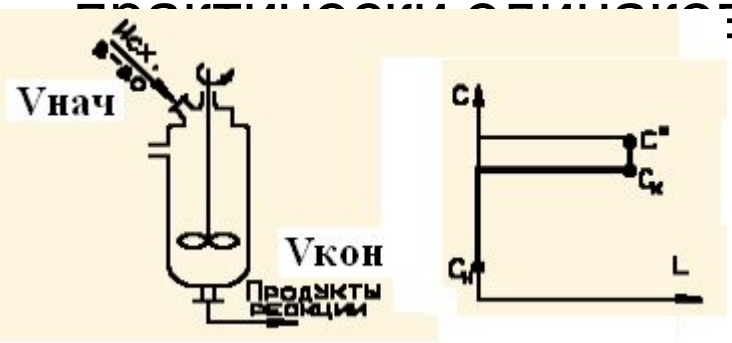
Реактор идеального смешения непрерывный (РИС-Н) представляет собой аппарат с мешалкой, в который непрерывно подают реагенты, и также непрерывно выводят из него продукты реакции





Реактор идеального смешения

- В ***реакторе идеального смешения*** непрерывно с определенной объемной скоростью *v* ($м^3/с$) подается реакционная смесь. Одновременно реакционная смесь, содержащая продукты реакции, выводится из реактора. Как правило, скорость подачи реакционной смеси и скорости вывода продуктов равны: $v_{нач} = v_{кон}$. Принимается, что реакционная смесь в реакторе идеального смешения перемешивается **настолько хорошо**, что во всех точках реакционного пространства состав смеси практически одинаков: $\tau_{смеш} << \tau_{хим}$.



$$r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} * v * \frac{\Delta C_i}{V_p}$$; где

v – объемная скорость потока

V_p – объем реактора

Сложные реакции

Пример

Длительное время считалось, что реакция, отвечающая уравнению:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

является простой бимолекулярной реакцией.

Было доказано, что данная реакция является сложной . Механизм данной реакции:

$$I_2 \leftrightarrow 2I$$

$$I + H_2 \rightarrow HI + H$$

$$2H \leftrightarrow H$$

Пример сложной реакции

Механизм данной реакции:

$I_2 \rightarrow 2I$; $r_1 = k_1 * C_{I2}$

$2I \rightarrow I_2$; $r_{-1} = k_{-1} * C^2_I$

$I + H_2 \rightarrow HI + H$; $r_2 = k_2 * C_I * C_{H2}$

$2H \rightarrow H_2$; $r_3 = k_3 * C^2_H$

$H_2 \rightarrow 2H$; $r_{-3} = k_{-3} * C_{H2}$

$W_{I2} = -r_1 + r_{-1} = -k_1 * C_{I2} + k_{-1} * C^2_I$

$W_I = +2r_1 - 2r_{-1} - r_2 = +2k_1 * C_{I2} - 2k_{-1} * C^2_I - k_2 * C_I * C_{H2}$

$W_H = ?$; $W_{H2} = ?$

Принцип независимости

- Если в системе протекают **несколько элементарных стадий**, то каждая из них протекает независимо от других, подчиняясь основному постулату химической кинетики – ЗДМ. **Этот принцип имеет ограничения, в частности, он не применим к сопряженным реакциям.**

$$W_A = \sum_i \nu_A * r_{A,i}$$

Знак $\pm$ в выражении $r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} * \frac{dC_i}{d\tau}$ перешел в ν_i, т. е. $-\nu_i$ для исходных реагентов

и $+\nu_i$ - для продуктов реакции

Пример сложной реакции

Механизм данной реакции:

$I_2 \rightarrow 2I$; $r_1 = k_1 * C_{I2}$

$2I \rightarrow I_2$; $r_{-1} = k_{-1} * C^2_I$

$I + H_2 \rightarrow HI + H$; $r_2 = k_2 * C_I * C_{H2}$

$2H \rightarrow H_2$; $r_3 = k_3 * C^2_H$

$H_2 \rightarrow 2H$; $r_{-3} = k_{-3} * C_{H2}$

$$W_{I2} = -r_1 + r_{-1} = -k_1 * C_{I2} + k_{-1} * C^2_I$$

Пример сложной реакции

Механизм данной реакции:

$I_2 \rightarrow 2I$ $\qquad r_1 = k_1 * C_{I2}$

$2I \rightarrow I_2$ $\qquad r_{-1} = k_{-1} * C^2_I$

$I + H_2 \rightarrow HI + H$; $\qquad r_2 = k_2 * C_I * C_{H2}$

$2H \rightarrow H_2$; $\qquad r_3 = k_3 * C^2_H$

$H_2 \rightarrow 2H$; $\qquad r_{-3} = k_{-3} * C_{H2}$

$$W_I = +2r_1 - 2r_{-1} - r_2 = +2k_1 * C_{I2} - 2k_{-1} * C^2_I - k_2 * C_I * C_{H2}$$

Запишите $W_H = ?$; $W_{H2} = ?$

Проверка

$$W_H = +r_2 - 2r_3 + 2r_{-3} = k_2 * C_I * C_{H2} - 2k_3 * C^2_H + 2k_{-3} * C_{H2}$$

$$W_{H2} = -r_2 + r_3 - r_{-3} = -k_2 * C_I * C_{H2} + k_3 * C^2_H - k_{-3} * C_{H2}$$

Обратите внимание на коэффициент 2

Типы сложных реакций

- Простейшими типами сложных реакций являются:

- Обратимые реакции;
- Параллельные реакции;
- Последовательные реакции

Ну что начнем ?

Обратимые реакции первого порядка

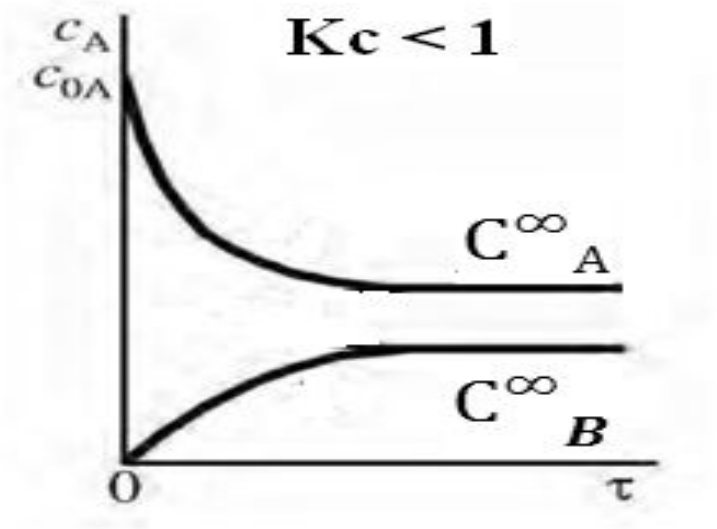
Аналитический метод

- $n = 0 \quad C_A = C_A^0 - k\tau$;
- $n = 1 \quad \ln C_A = \ln C_A^0 - k * \tau$;
- $n = 2 \quad \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C^0_A} + k\tau$;

  $C_A^0 = C_B^0$
- $n = 2 \quad C_A^0 \neq C_B^0$

  $\ln \frac{C_B}{C_A} = \ln \frac{C_B^0}{C_A^0} + k(C_B^0 - C_A^0)\tau$
- $n = 3 \quad \frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C^0_A{}^2} + 2k\tau$;

Критерий правильности выбора n – постоянство значений k при различных временах протекания реакции



$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C^\infty_B}{C^\infty_A}$$

Обратимые реакции

- Реакция $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrows}} B$ эквивалентна

$A \xrightarrow{k_1} B$; $r_1 = k_1 * C_A$

$B \xrightarrow{k_{-1}} A$; $r_{-1} = k_{-1} * C_B$

$W_A = \frac{dC_A}{d\tau} = -r_1 + r_{-1} = -k_1 * C_A + k_{-1} * C_B$

Вывод уравнения

- $W_A = \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 * C_A + k_{-1} * C_B$

МБ $C_A^0 + C_B^0 = C_A + C_B \rightarrow C_B = C_A^0 + C_B^0 - C_A$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 * C_A + k_{-1}(C_A^0 + C_B^0 - C_A)$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_{-1}) * C_A + k_{-1}(C_A^0 + C_B^0)$$

Окончательно:

$$\frac{dC_A}{-(k_1+k_{-1})*C_A + k_{-1}(C_A^0 + C_B^0)} = \frac{dC_A}{a*C_A + b}$$

a b

$$\int_{C_{A0}}^{C_A}\left(\frac{dC_A}{a*C_A+b}\right) = \frac{1}{a}\,ln\,\frac{a*C_A+b}{a*C_{A0}+b}$$ или окончательно:

$$\frac{1}{(k_1+k_{-1})}\,ln\,\frac{k_1*C_{A0}-k_{-1}*C_{B0}}{k_1*C_A-k_{-1}*C_B} = \tau$$ упростим, делив на k_{-1}

При равновесии $r_1 = r_{-1}$; $k_1 C^{\infty}{}_A = k_{-1} C^{\infty}{}_B$

1. $K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C^{\infty}{}_B}{C^{\infty}{}_A}$ Окончательно получим:

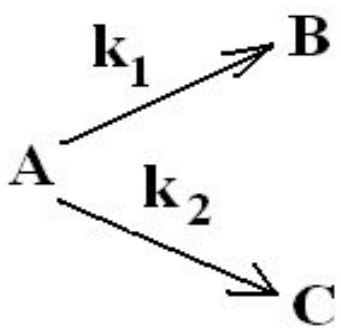
$$ln\,\frac{K_C*C_{A0}-C_{B0}}{K_C*C_A-C_B} = ln\,\frac{C_{A0}-C^{\infty}{}_A}{C_A-C^{\infty}{}_A} = ln\,\frac{C^{\infty}B}{C^{\infty}B-C_B} = \tau\,(k_1+k_{-1})$$

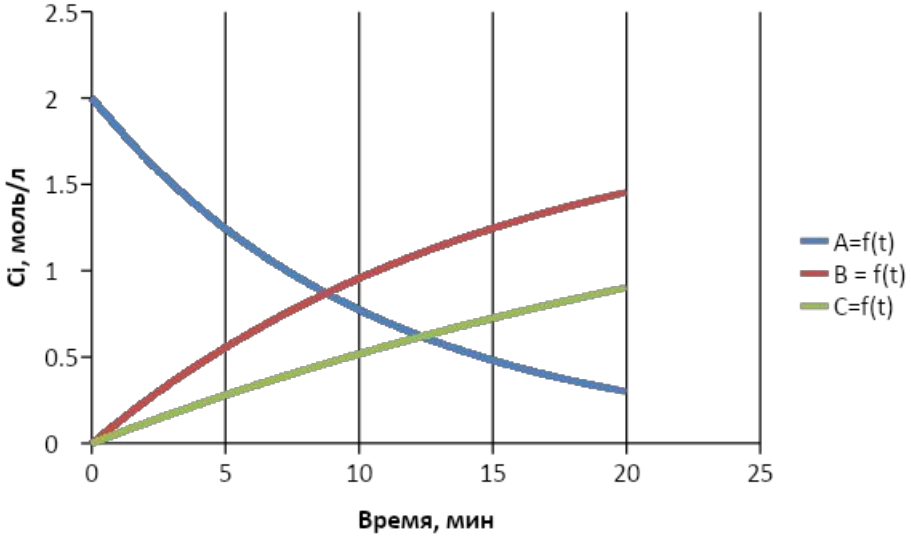
где $C^{\infty}{}_i$ _ равновесная концентрация i – компонента

2. $ln\,\frac{C_{A0}-C^{\infty}{}_A}{C_A-C^{\infty}{}_A} = ln\,\frac{\Delta C_{A0}}{\Delta C_A} = \tau * (k_1+k_{-1})$

Параллельные реакции

- ***Параллельные*** (***конкурирующие***) ***реакции*** – **это реакции, в которых исходное вещество одновременно претерпевает изменение, по крайней мере, по двум направлениям**.





Вывод уравнения

- Реакция эквивалентна

$$A \xrightarrow{k_1} B \;;\; r_1 = k_1 * C_A; \quad A \xrightarrow{k_2} C \;;\; r_2 = k_2 * C_A$$

$$W_A = \frac{dC_A}{d\tau} = -r_1 - r_2 = -(k_1 + k_2)C_A = k'C_A$$

1. $\ln C_A = \ln C_A^0 - k' * \tau$; $\ln C_A = \ln C_A^0 - (k_1 + k_2) * \tau$

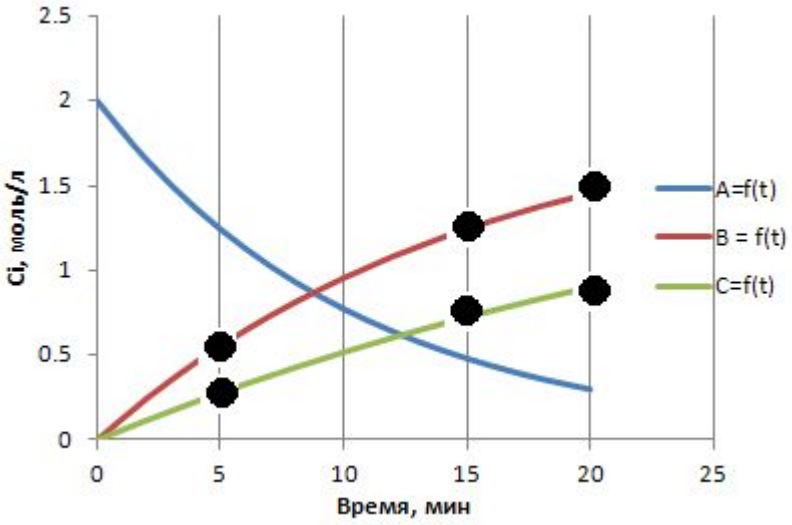
2. $r_1/r_2 = dC_B/dC_C = k_1/k_2$; $C_B/C_C = k_1/k_2$

Параллельные реакции

- **Отношение концентраций продуктов в любой момент времени равно отношению их констант скоростей:**

$$C_B/C_C = k_1/k_2$$

$$\ln C_A = \ln C_A^0 - (k_1 + k_2) * \tau$$



Селективность процесса

- Интегральной селективностью процесса (реакции) при наличии нескольких параллельных реакций называется отношение концентрации основного (полезного) продукта к сумме всех продуктов реакции:
- $$\sigma_B = \frac{C_B}{C_B + C_C} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

Примеры

- Нитрование толуола:

$\sigma_{орто} = 0,333$

$\sigma_{мета} = 0,178$

$\sigma_{пара} = 0,489$

Последовательные реакции

Последовательные (***консекутивные***) ***реакции*** – **это реакции, протекающие таким образом, что продукт одной стадии является реагентом для другой**.

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B$$

В данной реакции A превращается в B через образование некоторого ***промежуточного продукта P***. Продукт P может быть как достаточно устойчивой молекулой, так и ионом или свободным радикалом, то в общем случае он называется ***промежуточной частицей.*** (24 мин 2,5 суток)

$$\frac{239}{92}U \rightarrow \frac{239}{93}Np \rightarrow \frac{239}{94}Pu$$

Вывод уравнения

- $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B$; $r_1 = k_1 C_A$; $r_2 = k_2 C_P$

$$W_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A; \ \ln C_A = \ln C_A^0 - k_1\tau; \quad C_A = C_A^0 e^{-k_1\tau}$$

$$\frac{dC_P}{d\tau} = r_1 - r_2 = k_1 C_A - k_2 C_P = k_1 C_A^0 e^{-k_1\tau} - k_2 C_P$$

$$\frac{dC_P}{d\tau} + k_2 C_P = k_1 C_A^0 e^{-k_1\tau} \ |$$ **умножим на** $e^{k_2\tau}$

$$\frac{dC_P}{d\tau} e^{k_2\tau} + k_2 C_P e^{k_2\tau} = k_1 C_A^0 e^{(k_2 - k_1)\tau}$$

Вывод уравнения

- n =1 $\boldsymbol{r}\,[\frac{\text{конц}}{\text{время}}] = \mathrm{k} * \mathrm{C_A}[\text{конц}]$

$\mathrm{k} = \boldsymbol{r}\,[\frac{\text{конц}}{\text{время}}]\,/\mathrm{C_A}[\text{конц}] = [\frac{1}{\text{время}}]$

- n =2 $\boldsymbol{r}\,[\frac{\text{конц}}{\text{время}}] = \mathrm{k} * \mathrm{C_A}^2[\text{конц}]^2$
- $\mathrm{k} = \boldsymbol{r}\,[\frac{\text{конц}}{\text{время}}]\,/\mathrm{C_A}^2[\text{конц}]^2 = [\frac{1}{\text{время}*\text{конц}}]$

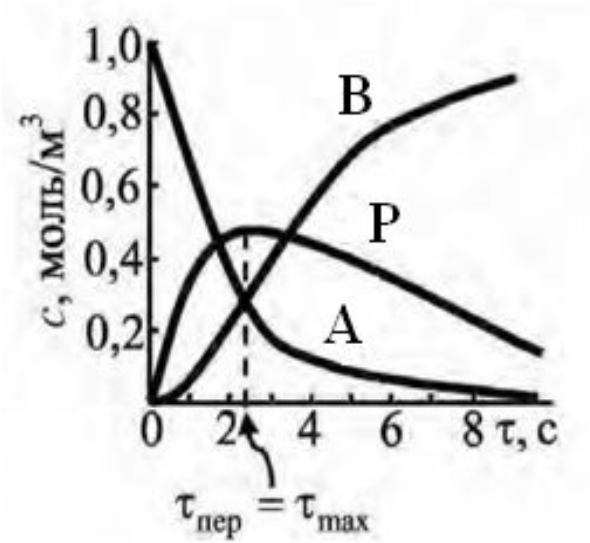
- n =0 $\boldsymbol{r}\,[\frac{\text{конц}}{\text{время}}] = \mathrm{k}$

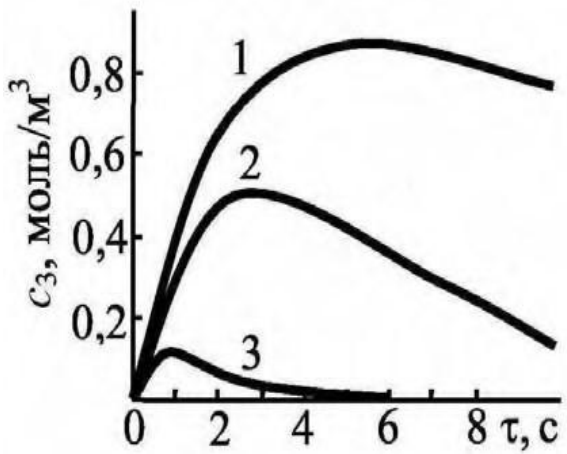
Итоги

-
- $Y = Yo + a*\tau$ $\tau_{1/2} = \frac{1}{k}\frac{1}{n-1}\frac{2^{n-1}-1}{C_0^{n-1}}$
- n =0 $C_A = C_A^0 - k\tau$; $\tau_{1/2} = C_A^0/2k$
- n =1 $\ln C_A = \ln C_A^0 - k * \tau$; $\tau_{1/2} = \ln 2/k$
- n =2 $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C^0_A} + k\tau$; $\tau_{1/2} = 1/C_A^0 k$; $C_A^0 = C_B^0$
- n =2 $ln\frac{C_B}{C_A} = ln\frac{C_B^0}{C_A^0} + k(C_B^0 - C_A^0)\tau$; $C_A^0 \neq C_B^0$

Анализ уравнения

- Кривая накопления продукта P проходит через **max**. Кривая для продукта B имеет **S – образный** характер, что является критерием последовательной реакции.

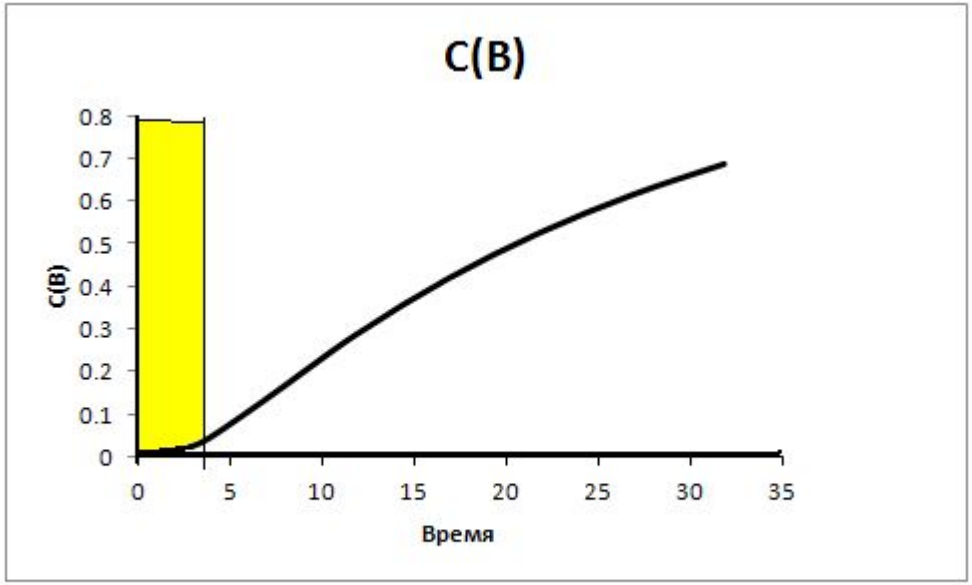




1. $k_2/k_1 = 0{,}04$
2. $k_2/k_1 = 0{,}6$
3. $k_2/k_1 = 10$

Анализ кинетической кривой В

- Начальный период – **называют индукцион-ным периодом.** Индукционный период – это период накопления активного промежуточ-ного вещест



- Индукционный период

Анализ точки **max**

- $$\frac{dC_P}{d\tau} = \frac{d\left(\frac{k_1 c_A{}^0}{k_2 - k_1}\left[e^{-k_1\tau_{max}} - e^{-k_2\tau_{max}}\right]\right)}{d\tau} = 0$$
- $$\frac{d\left(e^{-k_1\tau_{max}} - e^{-k_2\tau_{max}}\right)}{d\tau} = 0$$
- $$d\left(e^{-k_1\tau_{max}} - e^{-k_2\tau_{max}}\right) = 0$$
- $$-k_1 e^{-k_1\tau_{max}} + k_2 e^{-k_2\tau_{max}} = 0$$
- $$\frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1)\tau_{max}} \; ; \; \boldsymbol{\tau_{max} = \frac{ln^{k_2}/_{k_1}}{k_2 - k_1}}$$

Выводы

- $\tau_{max} = \frac{ln^{k_2}/_{k_1}}{k_2 - k_1}$ →Подставим в $C_{P,max}$

$$C_{P,max} = \frac{k_1 C_A{}^0}{k_2 - k_1}[e^{-k_1 \tau_{max}} - e^{-k_2 \tau_{max}}]$$

- $C_{P,max} = C_A{}^0 (^{k_2}/_{k_1})^{1/(1-{}^{k_2}/_{k_1})}$

1. Значение $C_{P,max}$ уменьшается с ростом $^{k_2}/_{k_1}$
2. Продукт **P** высокореакционная частица
3. Время достижения **max** уменьшается с ростом $^{k_2}/_{k_1}$

Метод квазистационарных концентраций (МКСК)

- Если k_2/k_1 >> 1 (велико) и при $\tau > \tau_{max}$ концентрация промежуточного вещества **P** становится очень маленькой и постоянной в течении протекания реакции, то можно считать, что выполняются условия:

$$C_P \cong C_{P,max} \quad \text{и} \quad \frac{dC_P}{d\tau} = 0$$

М. Боденштейн, 1913 г.

Приближенные методы описания кинетики сложных реакций

- **Метод квазистационарных концентраций (МКСК)**
- **Метод квазиравновесных концентраций – (МКРК)**
- **Метод лимитирующей стадии**

Метод квазистационарных концентраций (МКСК)

МКСК позволяет заметить часть **дифференциаль-ных уравнений для скорости** на алгебраические ур-ния. Условия для реализации **МКСК:** $k_2 >> k_1, k_{-1}$

$A + B = X$

$X + A \square Пр$

$W_{Пр} = ?$

$A + B \square X \qquad r_1 = k_1 C_A C_B$

$X \square A + B \qquad r_{-1} = k_{-1} C_X$

$X + A \square Пр \qquad r_2 = k_2 C_A C_X$

$$W_X = r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_X - k_2 C_A C_X = 0$$

$$C_X = k_1 C_A C_B / (k_{-1} + k_2 C_A); \qquad W_{Пр} = r_2 = k_2 C_A C_X$$

$$\mathbf{W_{Пр} = k_1 k_2 C_A^2 C_B / (k_{-1} + k_2 C_A)}$$

Девушки не забутьте поздравить с праздником своих мальчиков

Конец лекции