

**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	$r = k \cdot \text{ПСи}^n$	$Y = ax + b$	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	$r = kCa^1$	$\ln Ca = \ln Ca^0 - kt$	$\ln Ca = f(t)$	$\ln 2/k$	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	$r = kCaCb$	$\ln Ca/Cb = \ln Ca^0/Cb^0 + (Ca^0 - Cb^0) kt$	$\ln Ca/Cb = f(t)$		л/моль*с	$Ca \neq Cb$
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 <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> *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  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{Пр}$

### Дифференциальные методы

1 – Метод Вант-Гоффа

### Интегральные методы

2 - Метод подбора уравнений

3 - Метод времен полупревращения:  $n = 1 - [\ln(\tau''_{1/2}/\tau'_{1/2})]/[\ln(C'_0/\ln C'_0)]$

### Вспомогательные методы

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  $C_B^0 / C_A^0 = 8-10$  и более

### Аналитические

$$n_A = \frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(c_1/c_2)}$$

2.1.

### Графические

$$\ln r = \ln k + n \ln c; \ln r = f(\ln c)$$

2.2.

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

# Метод подбора уравнений

Аналитический метод

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

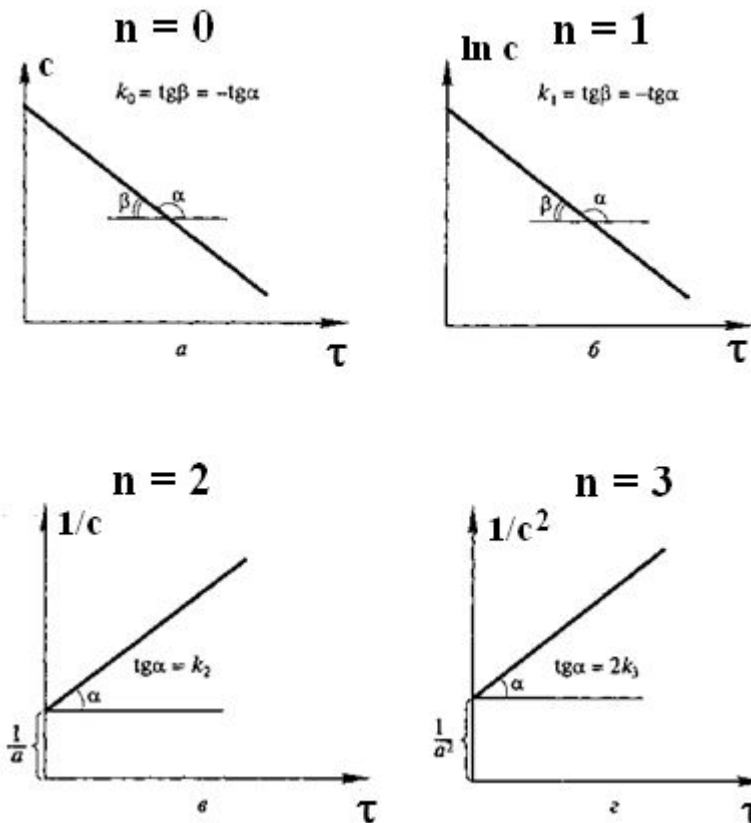
- $n = 2$   $C_A^0 \neq C_B^0$   
 $\ln \frac{C_B}{C_A} = \ln \frac{C_B^0}{C_A^0} + k(C_B^0 - C_A^0)\tau$

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

**Критерий правильности выбора n**

- постоянство значений k при различных временах протекания реакции

Графический метод



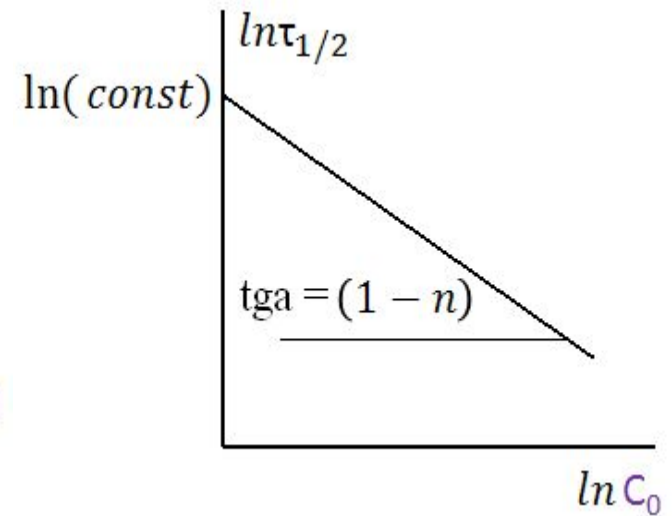
Недостаток – работает только для целых порядков n

# Метод времен полупревращения для любых n

- Графический метод**

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

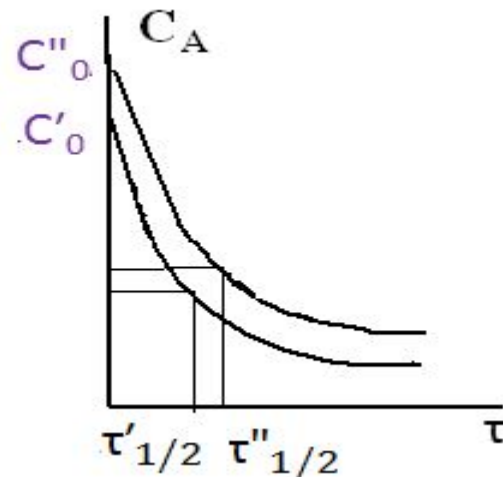
$$\ln \tau_{1/2} = \ln(\text{const}) + (1-n) \ln C_0$$



## 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**
- **$r = k * C_A C_B^2$  или  $r = k * C_A C_B C_C$**  и т.д.  
Желательно привести к уравнению только от  $C_A$  :
- **$r = k C_A^{nA} C_B^{nB} = k'' C_A^{nA}$  где  $k'' = k C_B^{nB}$**   
Это возможно при  $C_A^0 \ll C_B^0$  ;  **$C_B^0 / C_A^0 = 8 - 10$**   
При этом происходит понижение общего порядка реакции ( другое название - **метод понижения порядка** )

# Метод Вант – Гоффа

## Дифференциальный метод

Прологарифмируем уравнение  $r = kC_A^{n_A}$ :

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

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

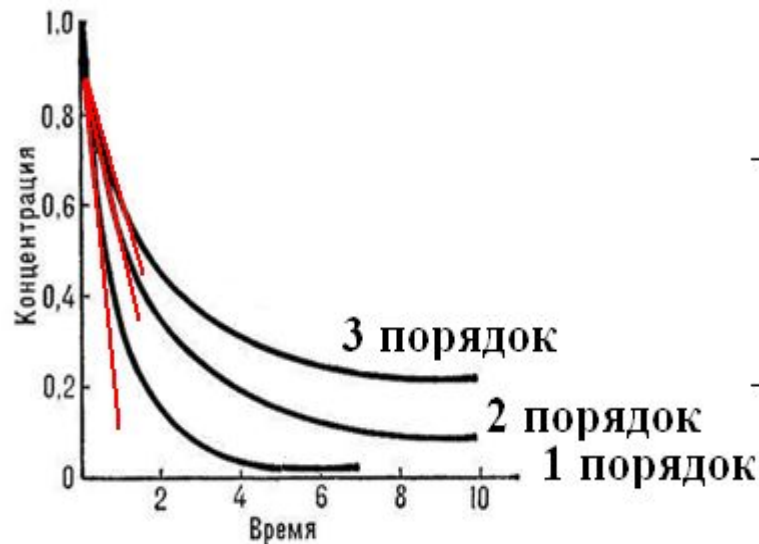
Удобство метода – можно работать с одной кинетической кривой.

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



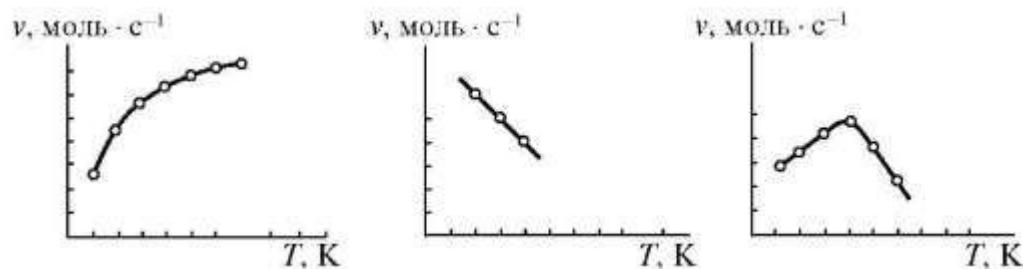
# Метод Вант - Гоффа

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



# Зависимость константы скорости от температуры

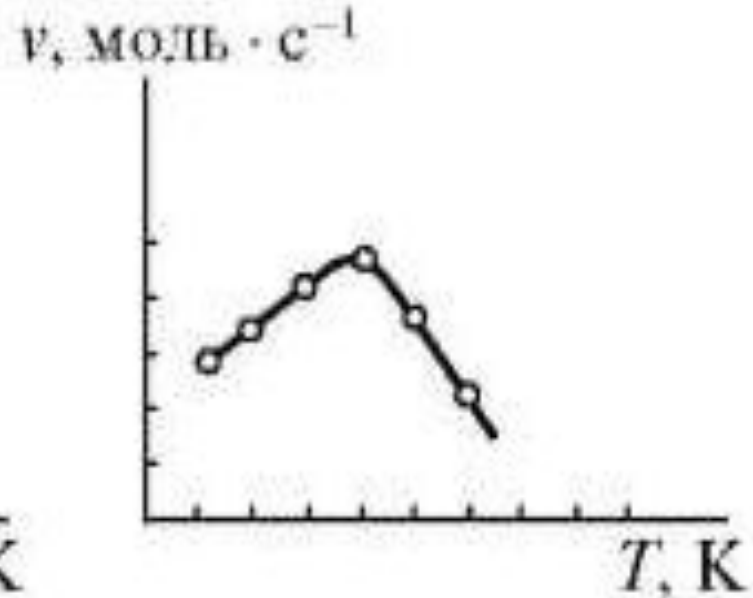
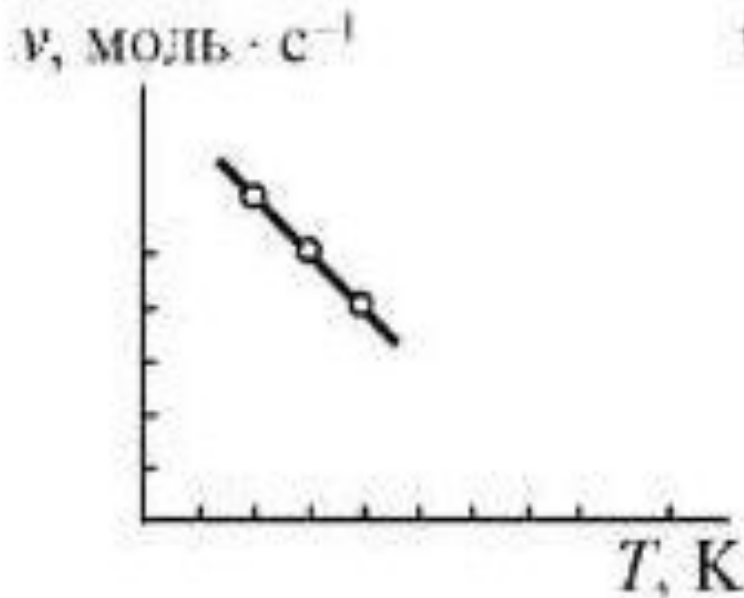
Наиболее хорошо известным фактом является возрастание скорости реакций с увеличением температуры. Такой тип зависимости скорости называется **нормаль-ным**. Этот тип температурной зависимости характерен для всех простейших



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

- $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$  – **тримолекулярная**  
**p** —



# Ферментативных реакции

Особый интерес представляет зависимость от температуры скорости **ферментативных реакций**. Например, при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии **фермента каталазы** скорость разложения в интервале 273-320 °К имеет нормальный характер. Выше 320 °К наблюдается **резкое аномальное падение** скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  (термодеструкция белка).

# Правило Вант - Гоффа

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

Гоффа:

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

где  $\gamma$  - температурным коэффициентом скорости реакции (предсказательной силы не имеет)



# Уравнение Аррениуса

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

k - константа скорости; R = 8,314 [Дж/моль K]

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: Графический метод:

$$k_1 = A^* e^{-Ea/RT_1} \text{ и}$$

$$k_2 = A^* e^{-Ea/RT_2}$$

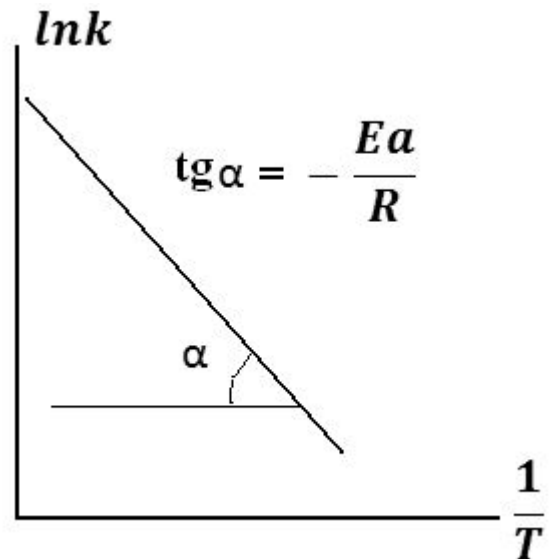
отсюда

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

Среднее значение

$$Ea = 80 - 120 \text{ кДж/моль}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$



# 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**

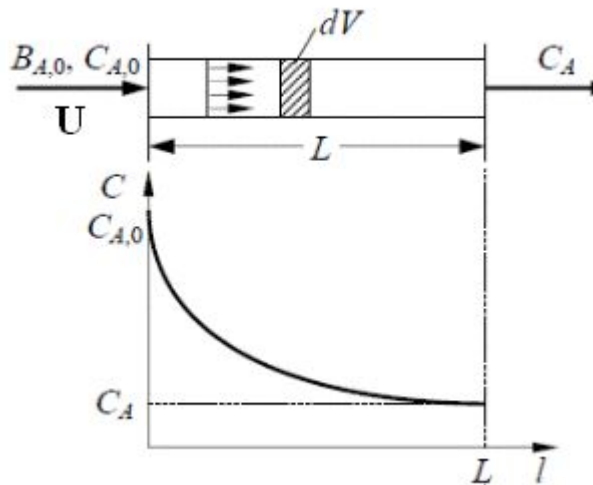
# Статический реактор



# 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



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

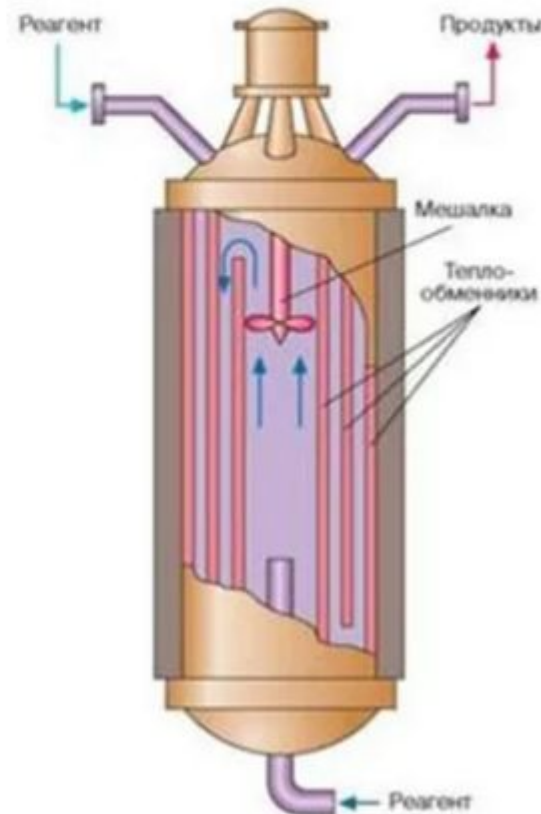
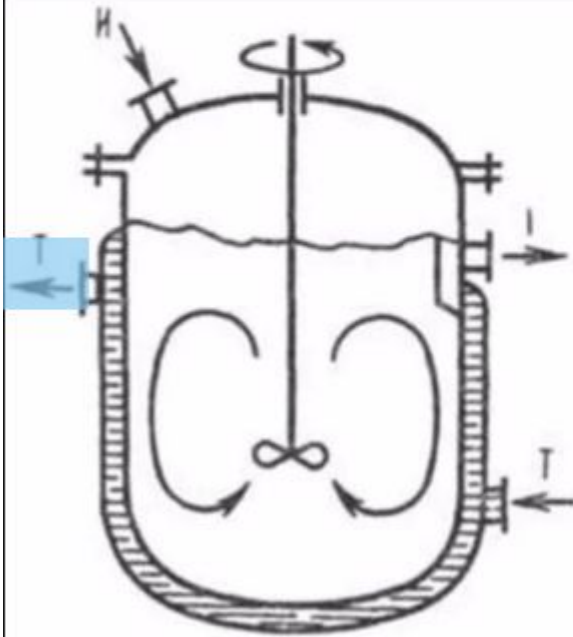
$$r_i = \pm \frac{1}{\nu_i} * U * \frac{dC_i}{dl}; \text{ где}$$

$U$  – 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

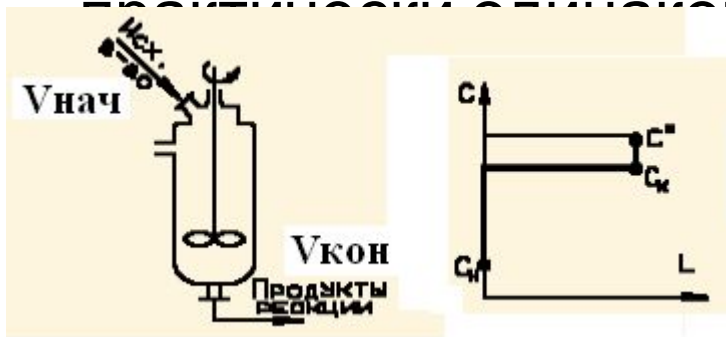


# Реактор идеального

## СМЕШЕНИЯ

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

$$3: T_{\text{смеш}} \ll T_{\text{хим}}$$



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

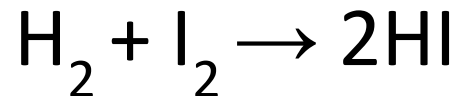
$v$  – объемная скорость потока

$V_p$  – объем реактора

# Сложные реакции

# Пример

Длительное время считалось, что реакция, отвечающая уравнению:



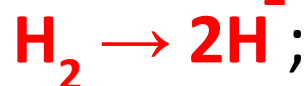
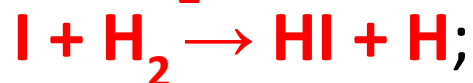
является простой бимолекулярной реакцией.

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



# Пример сложной реакции

Механизм данной реакции:



$$r_1 = k_1 * C_{I_2}$$

$$r_{-1} = k_{-1} * C_I^2$$

$$r_2 = k_2 * C_I * C_{H_2}$$

$$r_3 = k_3 * C_H^2$$

$$r_{-3} = k_{-3} * C_{H_2}$$

$$W_{I_2} = -r_1 + r_{-1} = -k_1 * C_{I_2} + k_{-1} * C_I^2$$

$$W_I = +2r_1 - 2r_{-1} - r_2 = +2k_1 * C_{I_2} - 2k_{-1} * C_I^2 - k_2 * C_I * C_{H_2}$$

$$W_H = ? ; W_{H_2} = ?$$



# Принцип независимости

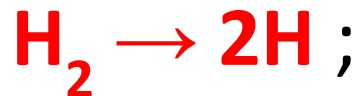
- Если в системе протекают **несколько элементарных стадий**, то каждая из них протекает независимо от других, подчиняясь основному постулату химической кинетики – ЗДМ. Этот принцип имеет ограничения, в частности, он не применим к сопряженным реакциям.

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

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

# Пример сложной реакции

Механизм данной реакции:



$$r_1 = k_1 * C_{I_2}$$

$$r_{-1} = k_{-1} * C_I^2$$

$$r_2 = k_2 * C_I * C_{H_2}$$

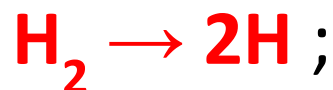
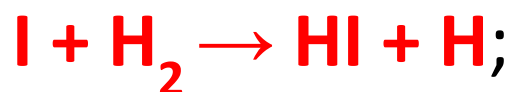
$$r_3 = k_3 * C_H^2$$

$$r_{-3} = k_{-3} * C_{H_2}$$

$$W_{I_2} = -r_1 + r_{-1} = -k_1 * C_{I_2} + k_{-1} * C_I^2$$

# Пример сложной реакции

Механизм данной реакции:



$$r_1 = k_1 * C_{I_2}$$

$$r_{-1} = k_{-1} * C_I^2$$

$$r_2 = k_2 * C_I * C_{H_2}$$

$$r_3 = k_3 * C_H^2$$

$$r_{-3} = k_{-3} * C_{H_2}$$

$$W_I = +2r_1 - 2r_{-1} - r_2 = +2k_1 * C_{I_2} - 2k_{-1} * C_I^2 - k_2 * C_I * C_{H_2}$$

Запишите  $W_H = ?$  ;  $W_{H_2} = ?$

# Проверка

$$W_H = +r_2 - 2r_3 + 2r_{-3} = k_2 * C_1 * C_{H2} - 2k_3 * C_H^2 + 2k_{-3} * C_{H2}$$
$$W_{H2} = -r_2 + r_3 - r_{-3} = -k_2 * C_1 * C_{H2} + k_3 * C_H^2 - k_{-3} * C_{H2}$$

Обратите внимание на коэффициент 2

# Типы сложных реакций

- Простейшими типами сложных реакций являются:
  - Обратимые реакции;
  - Параллельные реакции;
  - Последовательные реакции

Ну что начнем ?



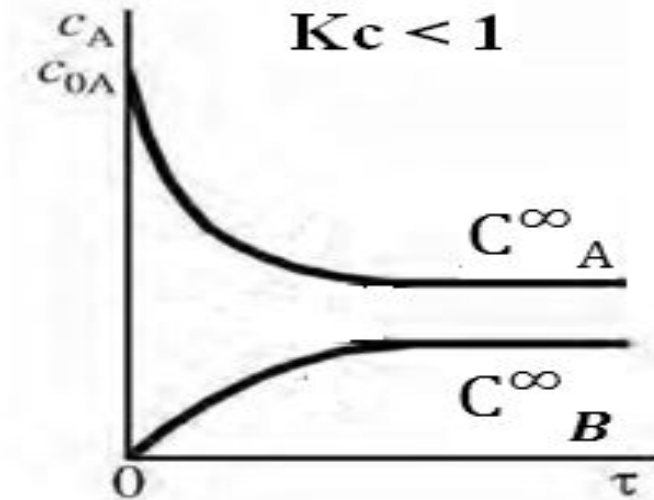
# Обратимые реакции первого порядка

Аналитический метод

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

**Критерий правильности выбора  $n$**

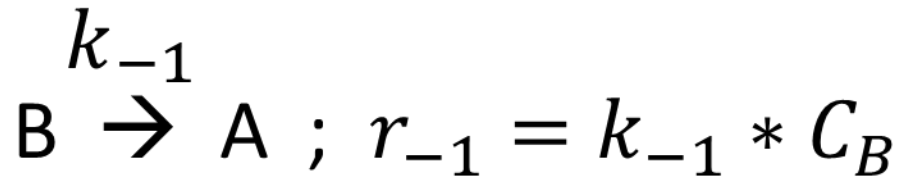
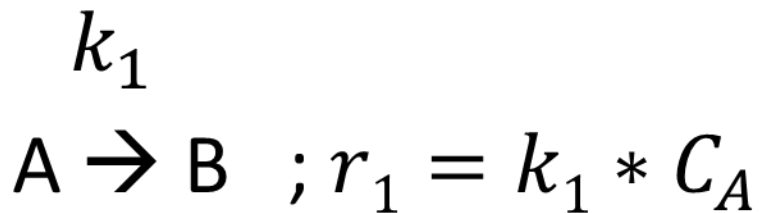
- постоянство значений  $k$  при различных временах протекания реакции



$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B^\infty}{C_A^\infty}$$

# Обратимые реакции

- Реакция  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  эквивалентна



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



# Вывод уравнения

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

$$\text{МБ } C_A^0 + C_B^0 = C_A + C_B \rightarrow C_B = C_A^0 + C_B^0 - C_A$$

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

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

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

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

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

При равновесии  $r_1 = r_{-1}$ ;  $k_1 C_A^\infty = k_{-1} C_B^\infty$

$$1. \quad K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B^\infty}{C_A^\infty} \quad \text{Окончательно получим:}$$

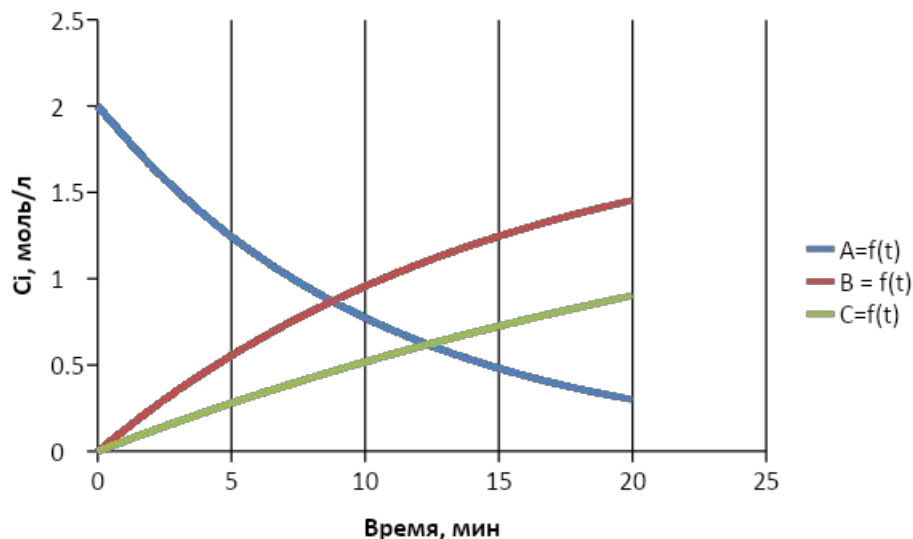
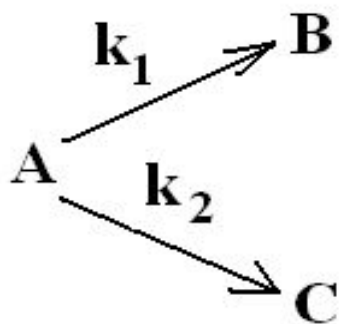
$$\ln \frac{K_C \cdot C_{A0} - C_{B0}}{K_C \cdot C_A - C_B} = \ln \frac{C_{A0} - C_A^\infty}{C_A - C_A^\infty} = \ln \frac{C_B^\infty}{C_B^\infty - C_B} = \tau (k_1 + k_{-1})$$

где  $C_i^\infty$  – равновесная концентрация  $i$  – компонента

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

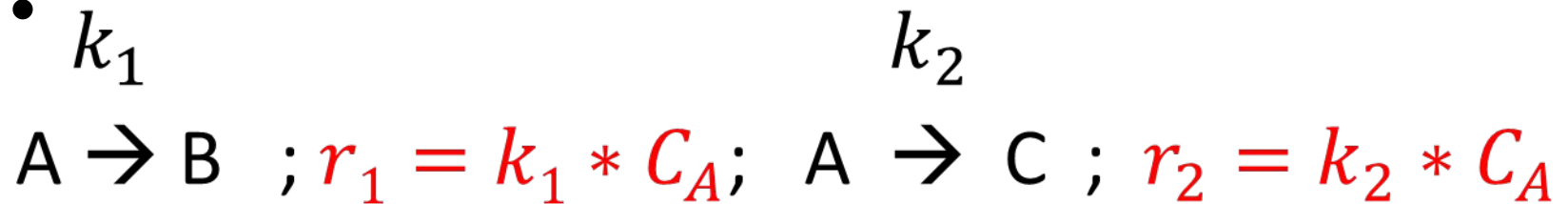
# Параллельные реакции

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



# Вывод уравнения

реакция эквивалентна



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

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

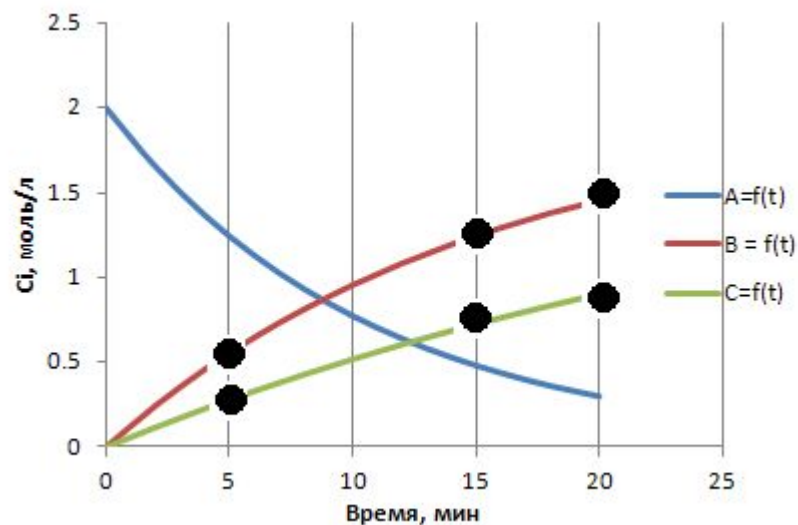
2.  $r_1/r_2 = \frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1}{k_2}$ ;  $C_B/C_C = \frac{k_1}{k_2}$

# 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:

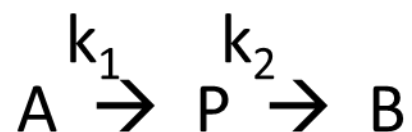
$$\sigma_{\text{орто}} = 0,333$$

$$\sigma_{\text{мета}} = 0,178$$

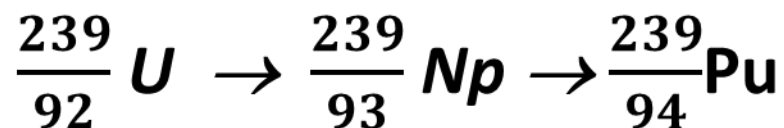
$$\sigma_{\text{пара}} = 0,489$$

# Последовательные реакции

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

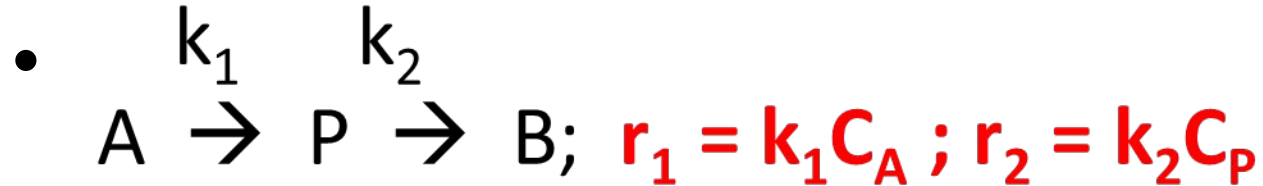


В данной реакции **A** превращается в **B** через образование некоторого *промежуточного продукта* **P**. Продукт **P** может быть как достаточно устойчивой молекулой, так и ионом или свободным радикалом, то в общем случае он называется *промежуточной частицей*. ( 24 мин    2,5 суток)





# Вывод уравнения



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

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

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

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

# Вывод уравнения

- $n = 1 \quad r \left[ \frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] = k * C_A[\text{конц}]$

---

$$k = r \left[ \frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] / C_A[\text{конц}] = \left[ \frac{1}{\text{время}} \right]$$

- $n = 2 \quad r \left[ \frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] = k * C_A^2[\text{конц}]^2$

- $k = r \left[ \frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] / C_A^2[\text{конц}]^2 = \left[ \frac{1}{\text{время} * \text{конц}} \right]$

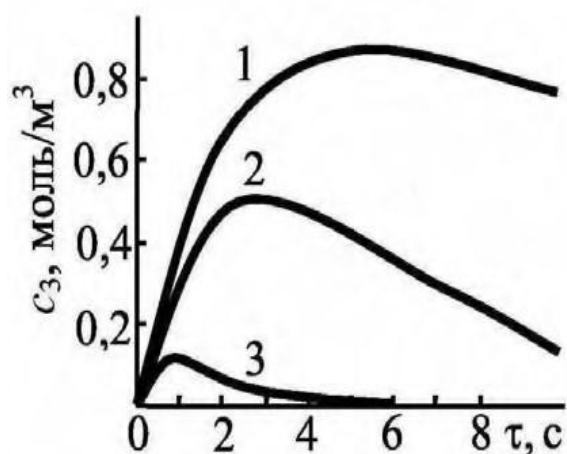
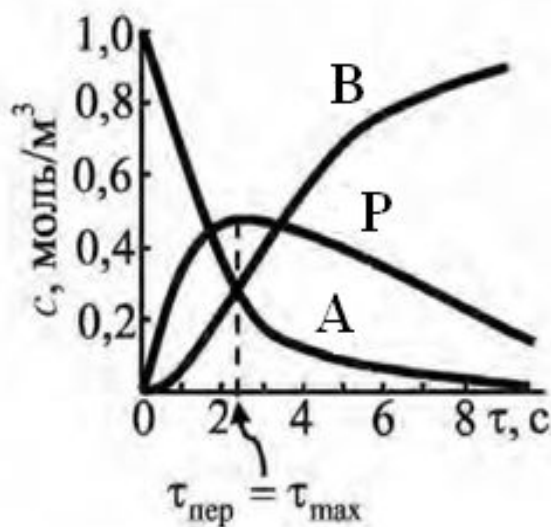
- $n = 0 \quad r \left[ \frac{\text{конц}}{\text{время}} \right] = k$

# ИТОГИ

- 
- $Y = Y_0 + a * \tau$        $\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1}{n-1} \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}$
- $n = 0$      $C_A = C_A^0 - k\tau$ ;       $\tau_{1/2} = C_A^0 / 2k$
- $n = 1$      $\ln C_A = \ln C_A^0 - k * \tau$ ;       $\tau_{1/2} = \ln 2 / k$
- $n = 2$      $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + k\tau$ ;       $\tau_{1/2} = 1 / C_A^0 k$ ;  $C_A^0 = C_B^0$
- $n = 2$      $\ln \frac{C_B}{C_A} = \ln \frac{C_B^0}{C_A^0} + k(C_B^0 - C_A^0)\tau$ ;       $C_A^0 \neq C_B^0$

# Анализ уравнения

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

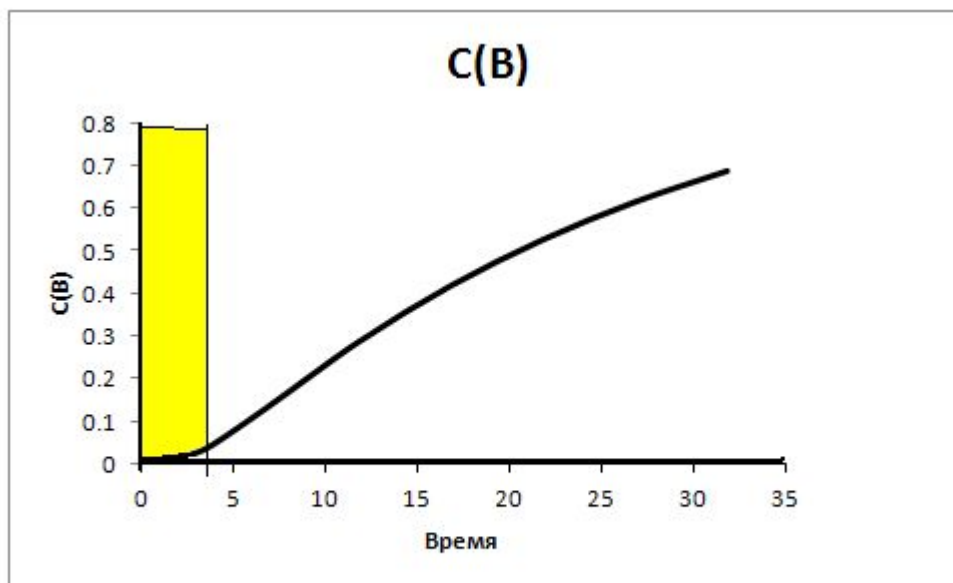


1.  $k_2/k_1 = 0,04$
2.  $k_2/k_1 = 0,6$
3.  $k_2/k_1 = 10$

# Анализ кинетической кривой В

- Начальный период – **называют индукцион-ным периодом.**

Индукционный период – это период накопления активного промежуточного веществ



■ - Индукционный период

# Анализ точки **max**

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

# Выводы

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

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

- $C_{P,max} = C_A^0 \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{1/(1 - k_2/k_1)}$

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  $k_2/k_1 \gg 1$  (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 дифференциальных уравнений для скорости на алгебраические уравнения. Условия для реализации **МКСК**:  $k_2 \gg k_{-1}, k_{-1}$



$$W_{\text{Пр}} = ?$$



$$r_1 = k_1 C_A C_B$$

$$r_{-1} = k_{-1} C_X$$

$$r_2 = k_2 C_A C_X$$

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

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

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

**Девушки не забудьте поздравить с  
праздником своих мальчиков**



**Конец лекции**