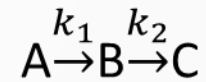


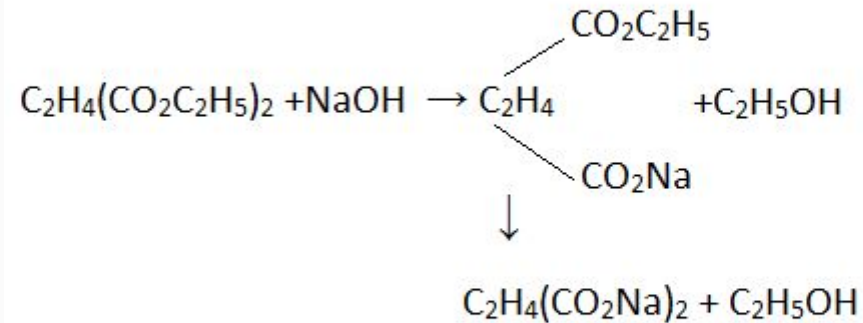


# Последовательные реакции

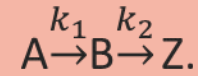
- ➡ **Последовательными** называют реакции с промежуточными стадиями, когда продукт предыдущей стадии служит исходным веществом для последующей:



- ➡ Примером реакции может служить гидролиз эфиров двухосновных кислот щелочью, в частности гидролиз янтарноэтилового эфира гидроксидом натрия:



- ▶ Пусть в системе протекают две последовательные химические реакции:  $A \xrightarrow{k_1} B$  и  $B \xrightarrow{k_2} Z$ , т.е.



В начальный момент времени  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = 0$ ,  $[Z]_0 = 0$ . Требуется определить зависимость концентрации участников реакции от времени, другими словами, получить уравнения кинетических кривых для A, B и Z.

- ▶ Вещество A участвует (расходуется) только в первой реакции:  $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$ . (1)

- ▶ Вещество B образуется в первой реакции и расходуется во второй:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]. \quad (2)$$

- ▶ Вещество Z является продуктом второй реакции:  $\frac{d[Z]}{dt} = k_2[B]$ . (3)

- ▶ Уравнение материального баланса запишется в виде  $[A] + [B] + [Z] = a$ . (4)

Из трех дифференциальных уравнений (1-3) независимыми являются только два. Будем рассматривать уравнения (1) и (2), решение которых даст зависимости концентраций веществ A и B от времени. Зная эти концентрации, [Z] можно вычислить из уравнения материального баланса (4).

- Изменение концентрации вещества А описывается линейным однородным дифференциальным уравнением 1-го порядка (1).

Начальным условиям соответствует уравнение  $[A]_0 = a, [B]_0 = 0$ .

Поэтому, с учетом начального условия (5), можно написать следующее выражение для концентрации  $[A] = a \cdot \exp(-k_1 t)$ . (6)

- С учетом (6), дифференциальное уравнение для В преобразуется в

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) - k_2 [B]. \quad (7)$$

- Дифференциальное уравнение (7) является неоднородным. Будем решать его методом вариации постоянной. Для этого надо сначала найти решение соответствующего однородного уравнения:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2 [B]. \quad (8) \quad [B] = G \cdot \exp(-k_2 t), \quad (9)$$

где G – постоянная, которая при решении обычных однородных уравнений определяется из начальных условий. В методе вариации постоянной принимается, что G является функцией времени,  $G=G(t)$ .

$$[B] = G(t) \cdot \exp(-k_2 t). \quad (10)$$

- Функцию  $G(t)$  находят, подставляя выражение (10) в неоднородное уравнение (7):

$$\frac{d}{dt} \{G(t) \cdot \exp(-k_2 t)\} = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) - k_2 \cdot G(t) \cdot \exp(-k_2 t). \quad (11)$$

- Находя производную левой части (11) по правилу дифференцирования

$$\text{прс } \frac{dG}{dt} \cdot \exp(-k_2 t) - \underline{k_2} \cdot G(t) \cdot \exp(-k_2 t) = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) - \underline{k_2} \cdot G(t) \cdot \exp(-k_2 t). \quad (12)$$

- Сокращая одинаковые слагаемые в левой и правой частях (12), получаем:

$$\frac{dG}{dt} \cdot \exp(-k_2 t) = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t). \quad (13)$$

- Если  $k_2 \neq k_1$ ,
- $$\frac{dG}{dt} = k_1 \cdot a \cdot \exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\}.$$

$$G(t) = \int k_1 \cdot a \cdot \exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\} dt + \text{const} = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\} + \text{const}. \quad (14)$$

$$15$$

- Подставляем полученное выражение (15) для  $G(t)$  в (10):

$$[B] = G(t) \cdot \exp(-k_2 t) = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 t) + \text{const} \cdot \exp(-k_2 t). \quad (16)$$

- Постоянную интегрирования в (16) определяем из начального условия  $[B] = 0$  при  $t = 0$

$$\text{const} = -\frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1}.$$

- Получаем формулу:  $[B] = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\}$ . времени: (17)

- С учетом уравнения материального баланса (4):

$$\begin{aligned} [Z] &= a - [A] - [B] = a - a \cdot \exp(-k_1 t) - \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\} = \\ &= a \cdot \left\{ 1 + \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 t) - k_2 \cdot \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

- Таким образом, зависимости концентраций от времени для участников последовательной реакции дается следующими выражениями:

$$[A] = a \cdot \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\} \quad (17)$$

$$[Z] = a - [A] - [B] = a \cdot \left\{ 1 + \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 t) - k_2 \cdot \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\} \quad (18)$$

- Если  $k_2 = k_1 = k$ , то решение находится следующим образом:

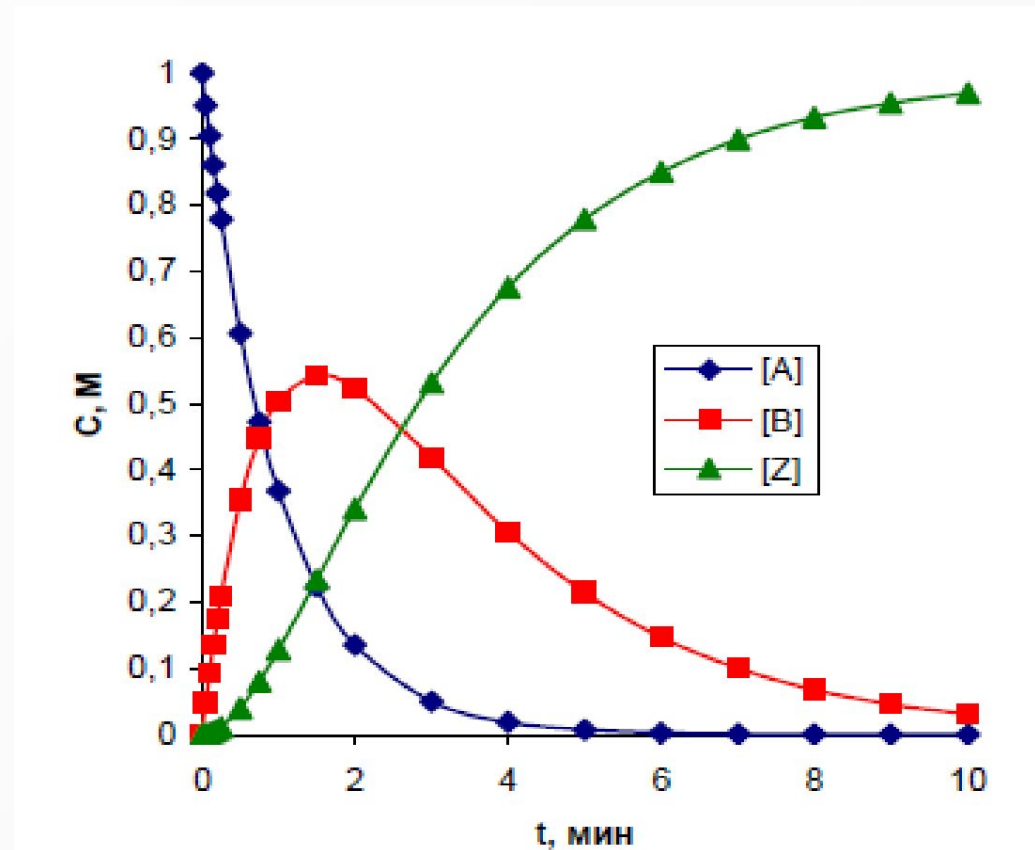
$$\frac{dG}{dt} = k \cdot a; \quad G(t) = \int k \cdot a \cdot dt + \text{const} = k \cdot a \cdot t + \text{const}.$$

$$[B] = G(t) \cdot \exp(-kt) = k \cdot a \cdot t \cdot \exp(-k \cdot t) + \text{const} \cdot \exp(-kt).$$

$$[B] = k \cdot a \cdot t \cdot \exp(-k \cdot t),$$


$$[Z] = a - [A] - [B] = a - a \cdot \exp(-k \cdot t) - k \cdot a \cdot t \cdot \exp(-k \cdot t) = a \cdot \{1 - (1 + k \cdot t) \cdot \exp(-k \cdot t)\}.$$

Кинетические кривые участников последовательной  
реакции  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} Z$ . ( $k_1 > k_2$ )



$[A]_0 = 1 \text{ M}$ ,  $[B]_0 = 0$ ,  $[Z]_0 = 0$ .  $k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,4 \text{ мин}^{-1}$



- 
- Рассмотрим приближенные выражения для концентрации промежуточного вещества В, которые получаются при условии, что константа скорости второй реакции больше константы первой. Если  $k_2 > k_1$ , то, начиная с некоторого момента времени Т, будет выполняться неравенство  $\exp(-k_1 t) \gg \exp(-k_2 t)$ . Поэтому в выражении (17) мы можем пренебречь слагаемым  $\exp(-k_2 t)$  по сравнению  $\exp(-k_1 t)$ . Получим:

$$[B] = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\} \cong \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 t).$$

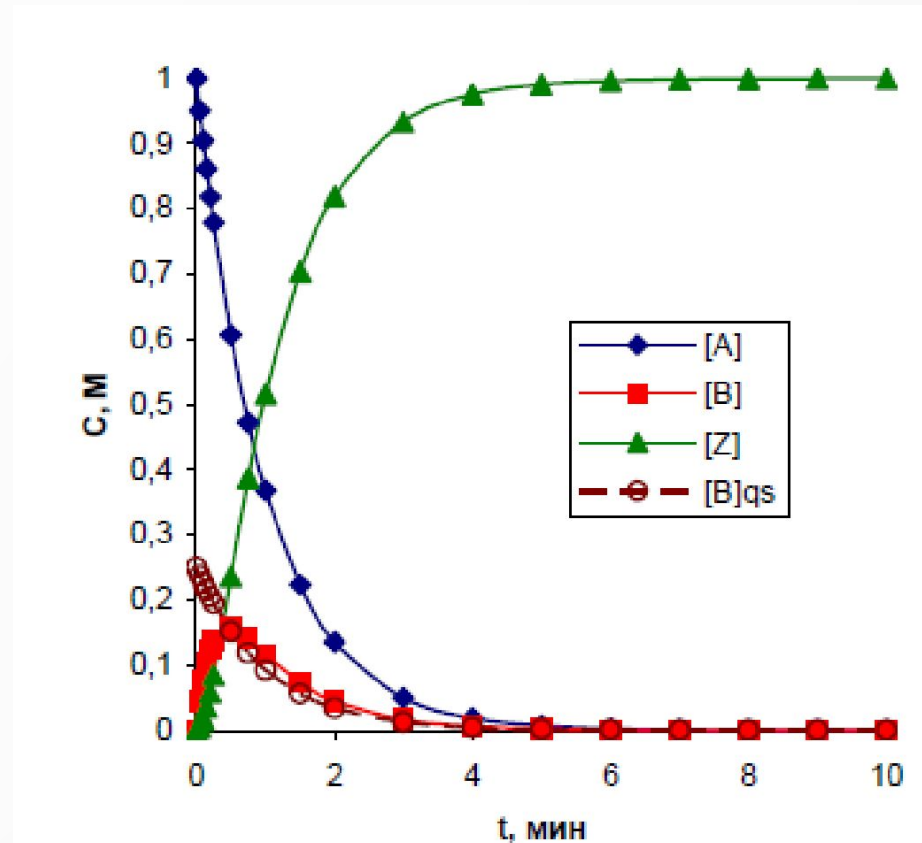
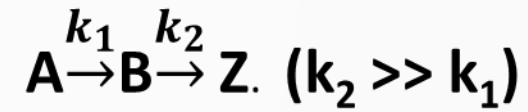
- Так как  $[A] = a \cdot \exp(-k_1 t)$  имеем:  $[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A].$  (19)
- Если  $k_2 \gg k_1$ , то в знаменателе (19) можно пренебречь  $k_1$  по сравнению с  $k_2$ . Получим

$$[B] \cong \frac{k_1}{k_2} [A].$$

(20)

- Соотношения между концентрациями А и В, определяемые выражениями (19) и (20), называются переходным и вековым равновесиями соответственно.

## Кинетические кривые участников последовательной реакции



$[A]_0 = 1 \text{ M}, [B]_0 = 0, [Z]_0 = 0. \quad k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 4 \text{ мин}^{-1}$

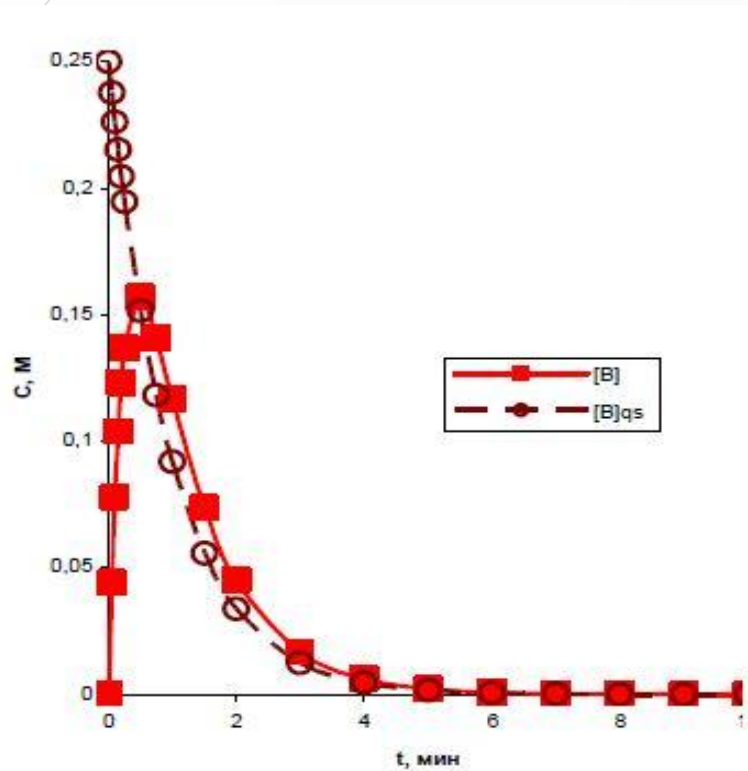
# Метод квазистационарных концентраций

- ▶ Применяется в случае, когда вещество В обладает высокой химической активностью. Как только вещество В образуется в реакции  $A \xrightarrow{k_1} B$ , оно сразу же будет вступать в реакцию  $B \xrightarrow{k_2} Z$  и расходоваться. При этом скорость реакции образования вещества будет равна скорости расходования.
- ▶ Высокая химическая активность вещества В означает, что константы скорости реакций с его участием велики, т.е.  $k_2 \gg k_1$ .
- ▶ Равенство нулю производной концентрации В по времени также приближенное, т.е.

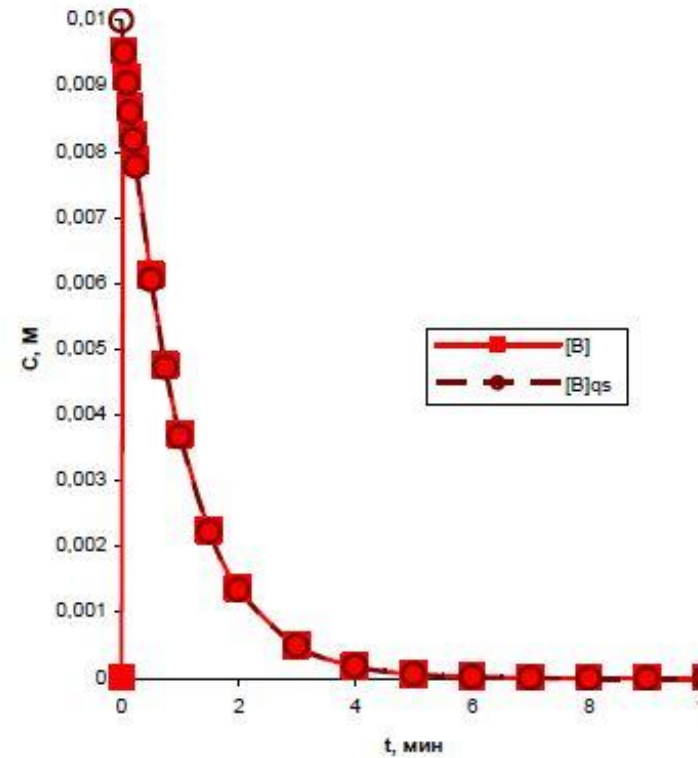
$$\frac{d[B]}{dt} \cong 0.$$

- ▶ С учетом равенства говорят, что при  $k_2 \gg k_1$  концентрация В является *квазистационарной* (т.е. примерно стационарной, почти не зависящей от времени), а реакция протекает в *квазистационарном режиме*.

## Зависимость концентрации промежуточного вещества от времени.



$$k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 4 \text{ мин}^{-1}$$



$$k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 100 \text{ мин}^{-1}$$



# Метод квазистационарных концентраций

- Метод анализа кинетических схем, использующий условия равенства (приближенного) скоростей образования и расходования промежуточного вещества, называется **методом квазистационарных концентраций**.
- Исходя из кинетической схемы, для каждого химически активного промежуточного вещества записывают равенство скоростей образования и расходования. Или, что то же самое, записывают, чему равна производная концентрации промежуточного вещества по времени, и приравнивают это выражение к нулю. Получают систему алгебраических уравнений, путём решения которой выражают концентрации промежуточных веществ через концентрации исходных веществ и продуктов. Выражения концентрации промежуточных веществ подставляют в формулы для скоростей образования продуктов или расходования исходных веществ. В результате получают выражения этих скоростей, не содержащие концентраций промежуточных веществ.