Кинетика сложных (и не очень) реакций

Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

Бимолекулярная реакция

A + B ⟶ P

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \xrightarrow{\text{Замена переменной}} \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$[A] = a - x, [A]_0 = a$

$[B] = b - x, [B]_0$

$d[A] = -dx$

Бимолекулярная реакция

$$\mathbf{A + B \longrightarrow P}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \xrightarrow{\text{Замена переменной}} \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$[A] = a - x, [A]_0 = a$$
$$[B] = b - x, [B]_0 = b$$
$$d[A] = -dx$$

1. Вещества находятся в стехиометрическом соотношении

$$[B]_0 = [A]_0$$
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) = k(a-x)^2 \longrightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k\,dt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

Бимолекулярная реакция

A + B ⟶ P

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \xrightarrow{\text{Замена переменной}} \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$[A] = a - x, [A]_0 = a$$
$$[B] = b - x, [B]_0 = b$$
$$d[A] = -dx$$

1. Вещества находятся в стехиометрическом соотношении

$$[B]_0 = [A]_0$$
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) = k(a-x)^2 \longrightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k\,dt$$
$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

2. Вещества находятся в нестехиометрическом соотношении

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k\,dt$$

Математическое отступление:
метод неопределенных коэффициентов

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=\frac{\alpha}{a-x}+\frac{\beta}{b-x}$$

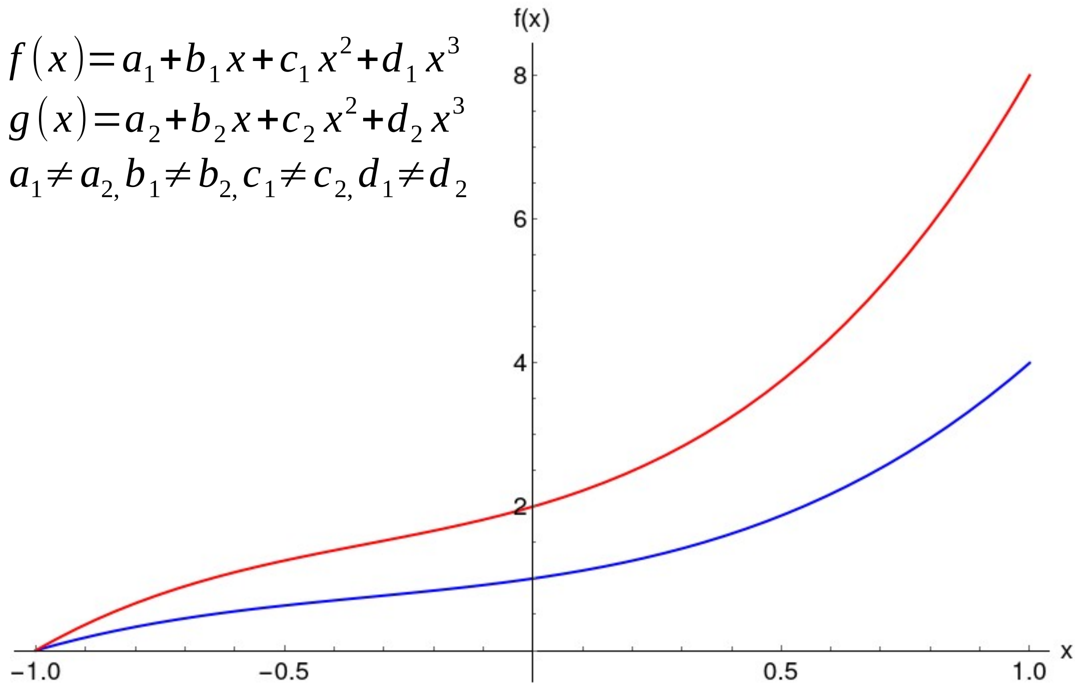
Математическое отступление:
метод неопределенных коэффициентов

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=\frac{\alpha}{a-x}+\frac{\beta}{b-x}$$

Как найти α и β?

$$1=\alpha(b-x)+\beta(a-x)$$
$$1=\alpha b-\alpha x+\beta a-\beta x$$
$$1=(\alpha b+\beta a)-(\alpha+\beta)x$$

$$f(x)=a_1+b_1 x+c_1 x^2+d_1 x^3$$
$$g(x)=a_2+b_2 x+c_2 x^2+d_2 x^3$$
$$a_1\neq a_2,\ b_1\neq b_2,\ c_1\neq c_2,\ d_1\neq d_2$$



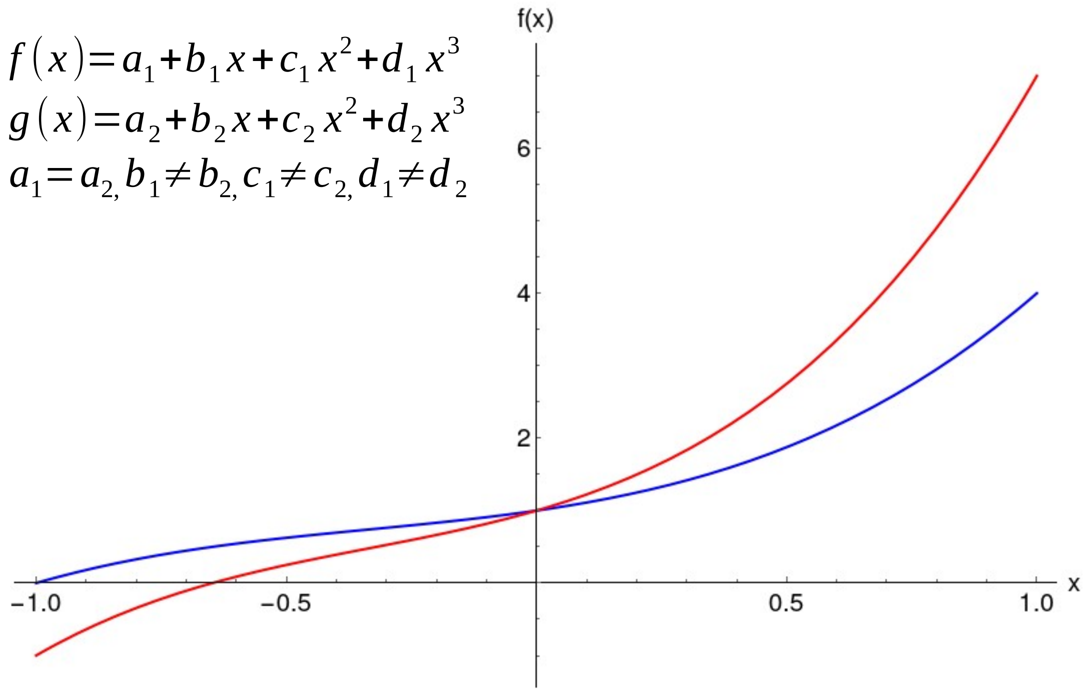
Математическое отступление:
метод неопределенных коэффициентов

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{\alpha}{a-x} + \frac{\beta}{b-x}$$

Как найти α и β?

$$1 = \alpha(b-x) + \beta(a-x)$$
$$1 = \alpha b - \alpha x + \beta a - \beta x$$
$$1 = (\alpha b + \beta a) - (\alpha + \beta) x$$

$$f(x) = a_1 + b_1 x + c_1 x^2 + d_1 x^3$$
$$g(x) = a_2 + b_2 x + c_2 x^2 + d_2 x^3$$
$$a_1 = a_2, b_1 \neq b_2, c_1 \neq c_2, d_1 \neq d_2$$



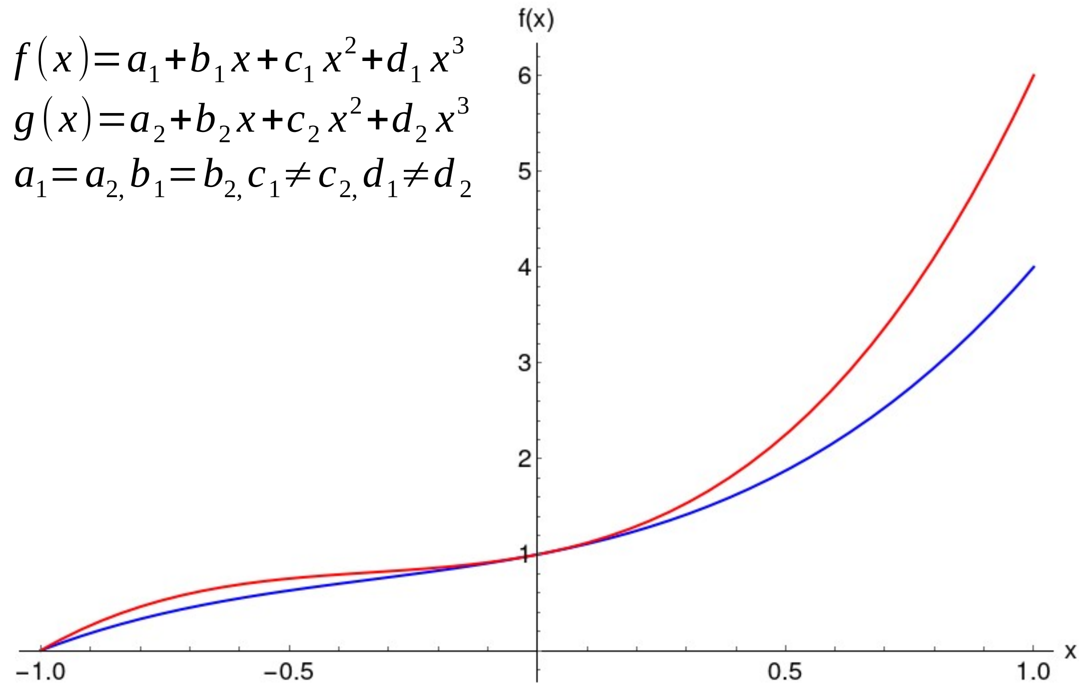
Математическое отступление:
метод неопределенных коэффициентов

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=\frac{\alpha}{a-x}+\frac{\beta}{b-x}$$

Как найти α и β?

$$1=\alpha(b-x)+\beta(a-x)$$
$$1=\alpha b-\alpha x+\beta a-\beta x$$
$$1=(\alpha b+\beta a)-(\alpha+\beta)x$$

$$f(x)=a_1+b_1x+c_1x^2+d_1x^3$$
$$g(x)=a_2+b_2x+c_2x^2+d_2x^3$$
$$a_1=a_2,\ b_1=b_2,\ c_1\neq c_2,\ d_1\neq d_2$$



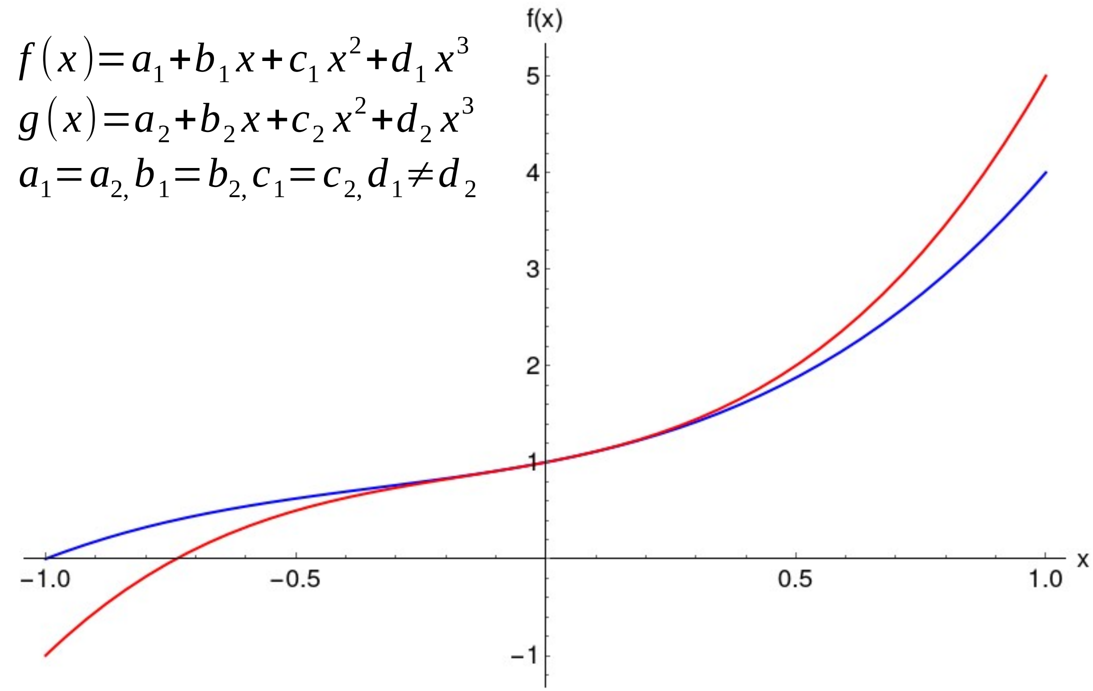
Математическое отступление:
метод неопределенных коэффициентов

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=\frac{\alpha}{a-x}+\frac{\beta}{b-x}$$

Как найти α и β?

$$1=\alpha(b-x)+\beta(a-x)$$
$$1=\alpha b-\alpha x+\beta a-\beta x$$
$$1=(\alpha b+\beta a)-(\alpha+\beta)x$$

$$f(x)=a_1+b_1x+c_1x^2+d_1x^3$$
$$g(x)=a_2+b_2x+c_2x^2+d_2x^3$$
$$a_1=a_{2,}\,b_1=b_{2,}\,c_1=c_{2,}\,d_1\neq d_2$$



Математическое отступление:
метод неопределенных коэффициентов

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=\frac{\alpha}{a-x}+\frac{\beta}{b-x}$$

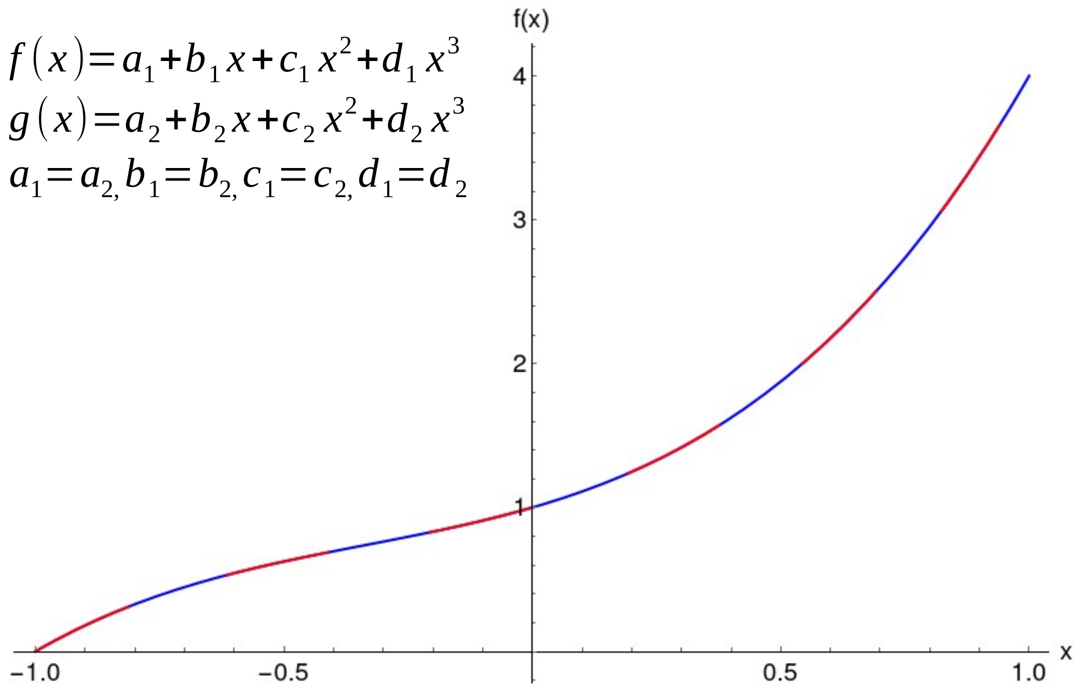
Как найти α и β?

$$1=\alpha(b-x)+\beta(a-x)$$
$$1=\alpha b-\alpha x+\beta a-\beta x$$
$$1=(\alpha b+\beta a)-(\alpha+\beta)x$$

$$\Downarrow$$

$$\begin{cases}1=\alpha b+\beta a\\ 0=\alpha+\beta\end{cases}\qquad \alpha=-\beta=\frac{1}{b-a}$$

$$f(x)=a_1+b_1x+c_1x^2+d_1x^3$$
$$g(x)=a_2+b_2x+c_2x^2+d_2x^3$$
$$a_1=a_2,\ b_1=b_2,\ c_1=c_2,\ d_1=d_2$$



Бимолекулярная реакция

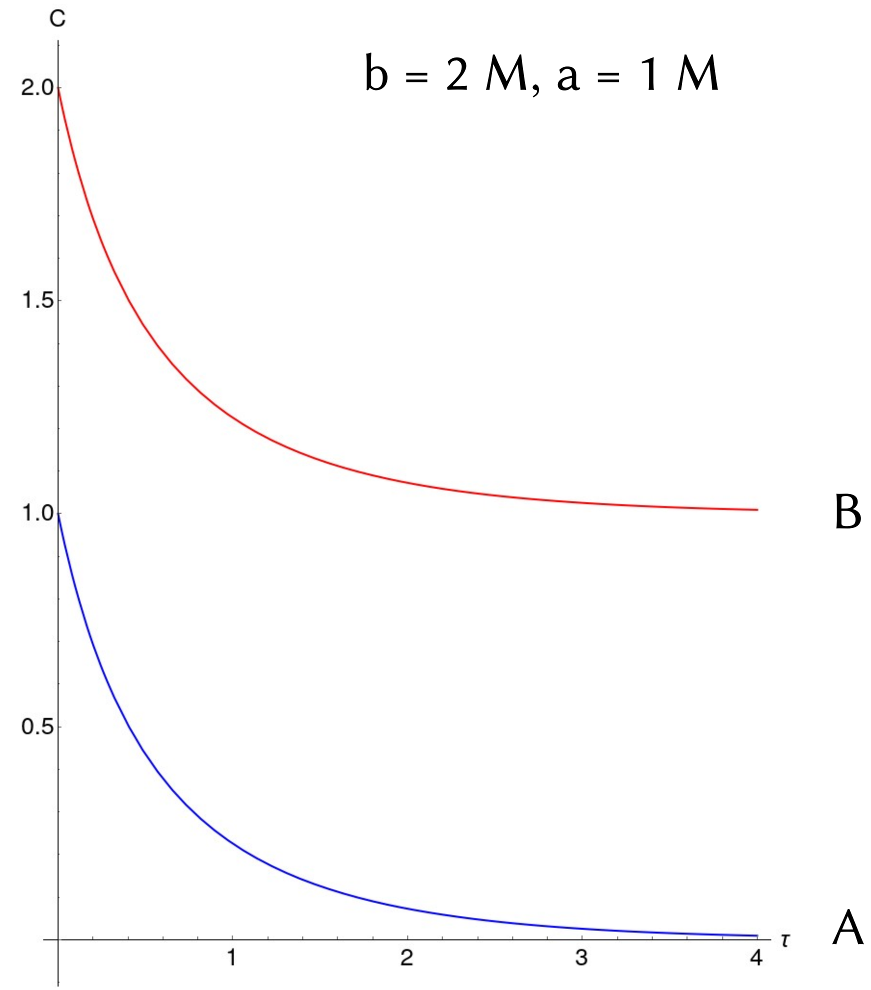
$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-x)\Rightarrow\frac{dx}{(a-x)(b-x)}=k\,dt$$

$$\int\limits_0^{x(\tau)}\frac{dx}{(a-x)(b-x)}=\alpha\int\limits_0^{x(\tau)}\frac{dx}{a-x}+\beta\int\limits_0^{x(\tau)}\frac{dx}{b-x}=k\,\tau$$

$$\alpha\ln\frac{a}{a-x}+\beta\ln\frac{b}{b-x}=k\,\tau$$

$$\frac{1}{b-a}\ln\frac{(b-x)a}{(a-x)b}=k\,\tau$$

$$x=b\frac{1-\exp[(b-a)k\,\tau]}{1-b/a\exp[(b-a)k\,\tau]}$$



Бимолекулярная реакция

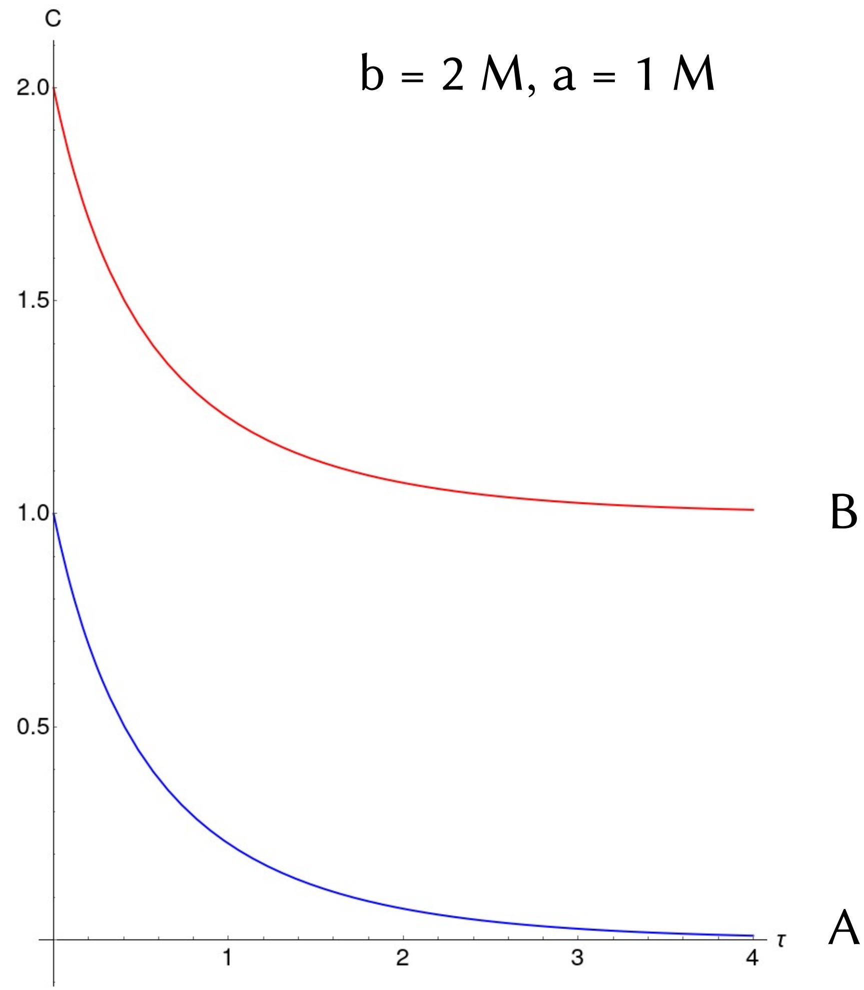
$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-x)\Rightarrow\frac{dx}{(a-x)(b-x)}=k\,dt$$

$$\int\limits_0^{x(\tau)}\frac{dx}{(a-x)(b-x)}=\alpha\int\limits_0^{x(\tau)}\frac{dx}{a-x}+\beta\int\limits_0^{x(\tau)}\frac{dx}{b-x}=k\,\tau$$

$$\alpha\ln\frac{a}{a-x}+\beta\ln\frac{b}{b-x}=k\,\tau$$

$$\frac{1}{b-a}\ln\frac{(b-x)a}{(a-x)b}=k\,\tau$$

$$x=b\frac{1-\exp[(b-a)k\,\tau]}{1-b/a\exp[(b-a)k\,\tau]}$$



Убедитесь, что при b » a получается уравнение 1 порядка с $k_{\mathrm{eff}} = bk$

Автокатализ

A + B ⟶ 2B

$$\frac{d[A]}{dt}=-k[A][B] \xrightarrow{\text{Замена переменной}} \frac{dx}{dt}=k(a-x)(b+x)$$

$$[A]=a-x,[A]_0=a$$
$$[B]=b+x,[B]_0=b$$
$$d[A]=-dx$$

$$\int_0^{x(\tau)}\frac{dx}{(a-x)(b+x)}=\alpha\int_0^{x(\tau)}\frac{dx}{a-x}+\beta\int_0^{x(\tau)}\frac{dx}{b+x}=k\tau$$

$$\alpha\ln\frac{a}{a-x}+\beta\ln\frac{b+x}{b}=k\tau \qquad \alpha=\beta=\frac{1}{b+a}$$

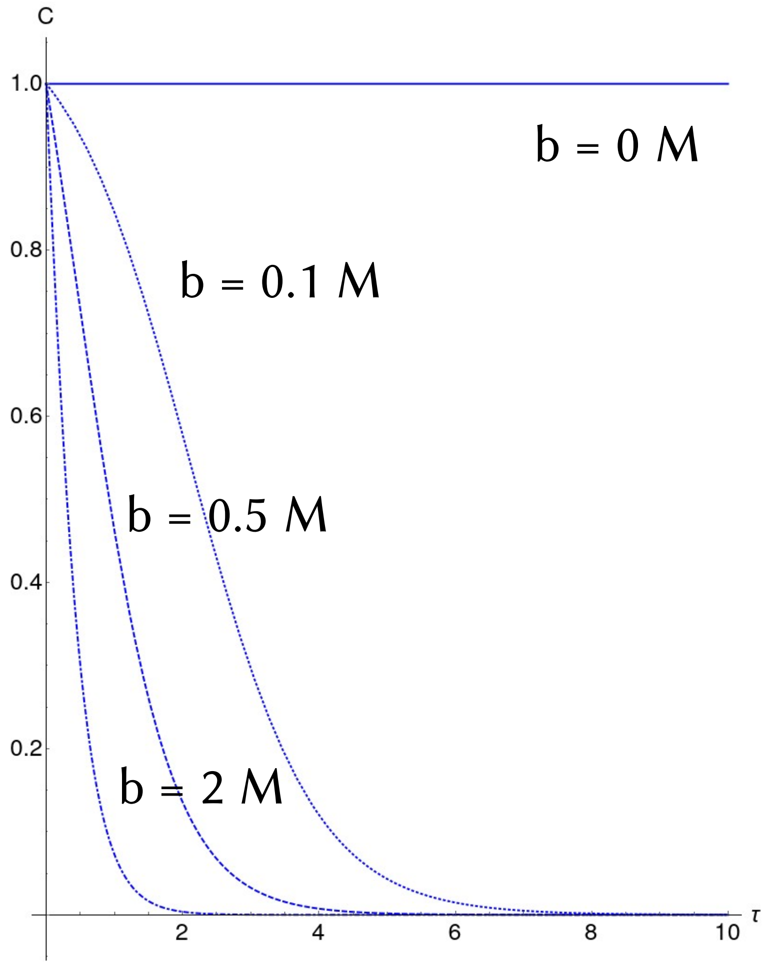
Проверьте самостоятельно!

$$\frac{1}{a+b}\ln\frac{(b+x)a}{(a-x)b}=k\tau \longrightarrow x=b\frac{\exp[(a+b)k\tau]-1}{1+b\exp[(a+b)k\tau]}$$

Автокатализ

$$x = b\frac{\exp[(a+b)k\tau]-1}{1+b\exp[(a+b)k\tau]}$$

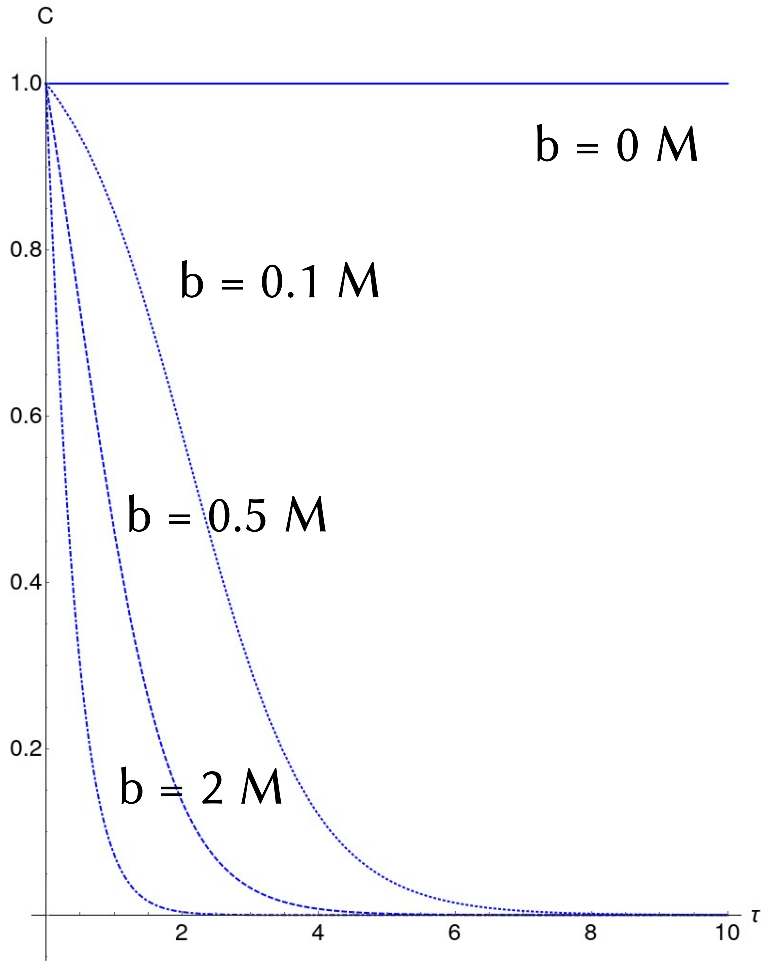
a = 1 M, b - переменная

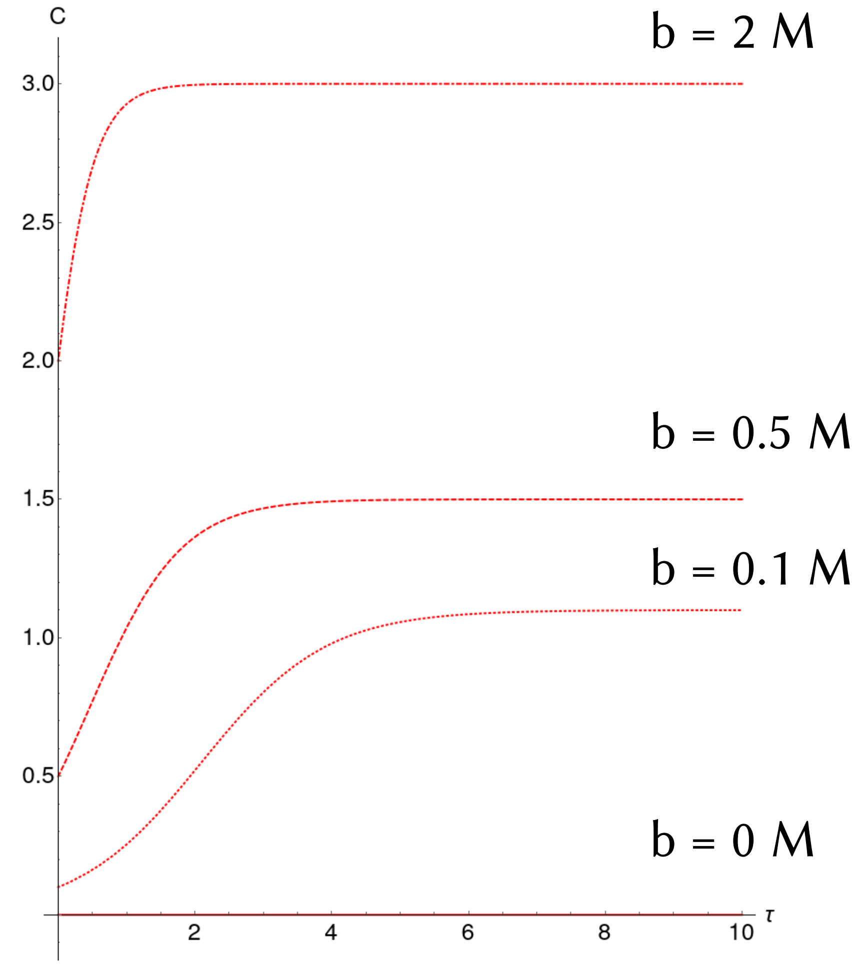


Автокатализ

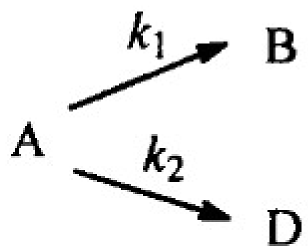
$$x = b\frac{\exp[(a+b)k\,\tau]-1}{1+b\exp[(a+b)k\,\tau]}$$

a = 1 M, b - переменная





Параллельные реакции

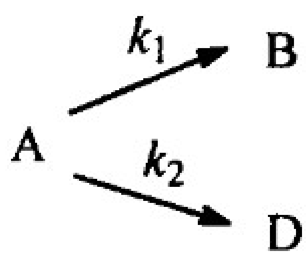


$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A],\ \frac{d[D]}{dt}=k_2[A],$$

$$\frac{d[A]}{dt}=-\frac{d[B]}{dt}-\frac{d[D]}{dt}$$

$$\frac{d[A]}{dt}=-(k_1+k_2)[A]=-k_{eff}[\mathrm{A}]$$

Параллельные реакции

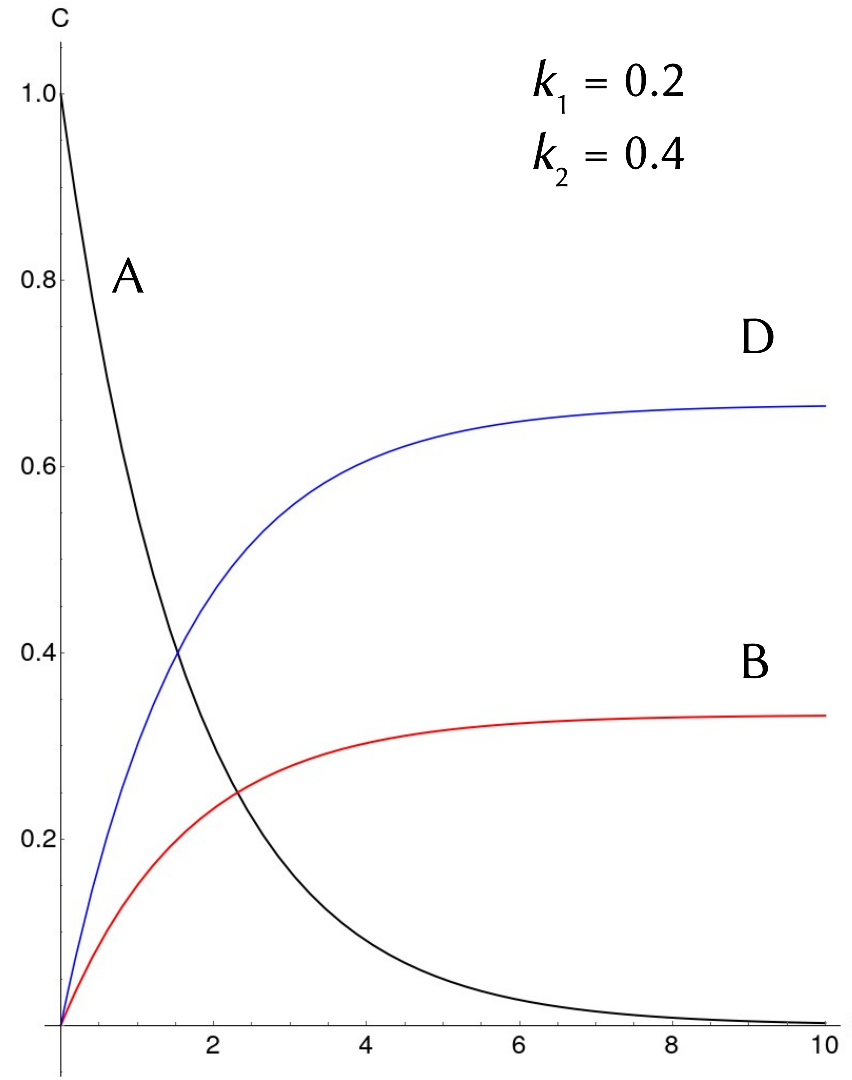


$$[A]=[A]_0 e^{-(k_1+k_2)\tau}$$

$$[B]=\frac{k_1}{k_1+k_2}([A]_0-[A])=\frac{k_1[A]_0}{k_1+k_2}\left(1-e^{-(k_1+k_2)\tau}\right)$$

$$[D]=\frac{k_2}{k_1+k_2}([A]_0-[A])=\frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2}\left(1-e^{-(k_1+k_2)\tau}\right)$$

$$\frac{[B]}{[D]}=\frac{k_1}{k_2}$$



Обратимые реакции:
связь с термодинамикой

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$[A](\tau=0)=[A]_0=a,[B](\tau=0)=0$$
$$[A](\tau)=a-x(\tau),[B](\tau)=x(\tau)$$
$$[A](\tau=\infty)=[A]_\infty=a-x_\infty$$
$$[B](\tau=\infty)=[B]_\infty=x_\infty$$

$$r_1=r_{-1}\Rightarrow k_1[A]_\infty=k_{-1}[B]_\infty$$
$$\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{[B]_\infty}{[A]_\infty}=K$$
$$\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{x_\infty}{(a-x_\infty)}\Rightarrow x_\infty=\frac{k_1 a}{k_1+k_{-1}}$$

Обратимые реакции:
кинетика

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$[A](\tau)=a-x(\tau),[B](\tau)=x(\tau)$$

$$x_{\infty}=\frac{k_1 a}{k_1+k_{-1}}$$

$$\frac{dA}{dt}=-k_1[A]+k_{-1}[B]$$

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)-k_{-1}x=k_1 a-(k_1+k_{-1})x$$

$$\frac{dx}{k_1 a-(k_1+k_{-1})x}=dt$$

$$\int\limits_0^{x(\tau)}\frac{dx}{k_1 a-(k_1+k_{-1})x}=\tau$$

Обратимые реакции:
кинетика

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$[A](\tau)=a-x(\tau),[B](\tau)=x(\tau)$$

$$x_\infty=\frac{k_1 a}{k_1+k_{-1}}$$

$$\frac{dA}{dt}=-k_1[A]+k_{-1}[B]$$

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)-k_{-1}x=k_1 a-(k_1+k_{-1})x$$

$$\frac{dx}{k_1 a-(k_1+k_{-1})x}=dt$$

$$\int_0^{x(\tau)}\frac{dx}{k_1 a-(k_1+k_{-1})x}=\tau$$

$$\int_0^{x(\tau)}\frac{dx}{k_1 a-(k_1+k_{-1})x}=\tau$$

$$u=k_1 a-(k_1+k_{-1})x,du=-(k_1+k_{-1})dx$$

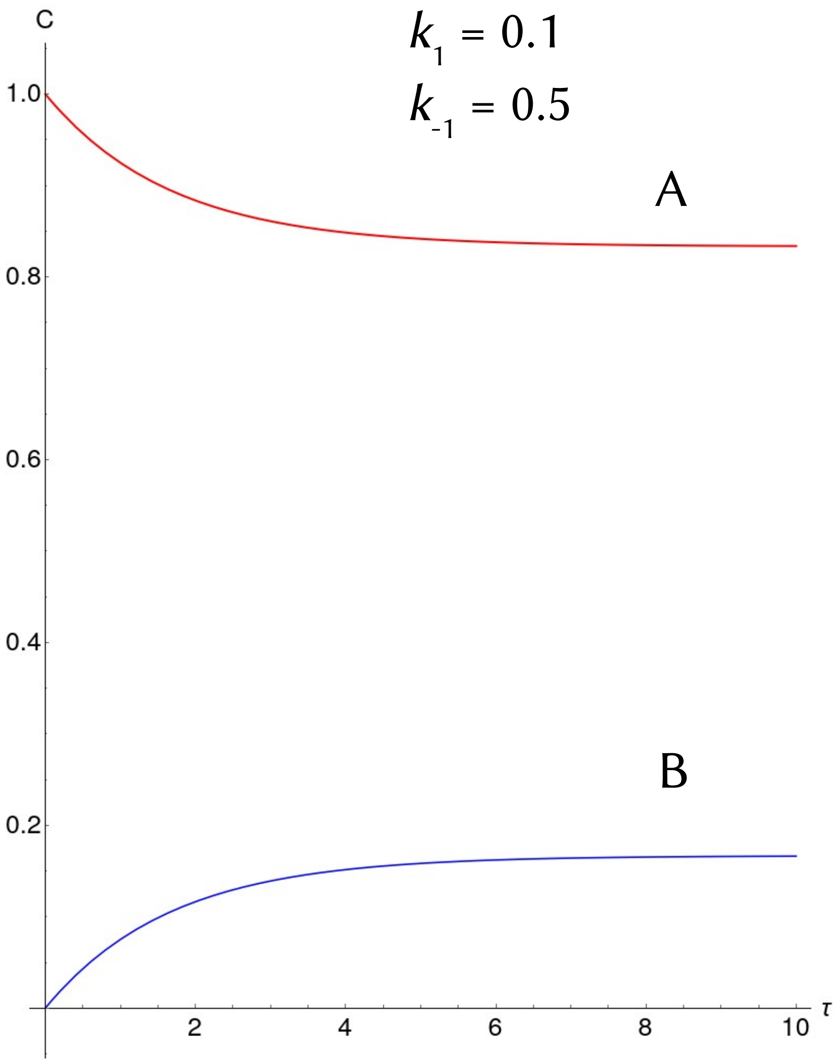
$$\int_{k_1 a}^{k_1 a-(k_1+k_{-1})x(\tau)}\frac{du}{u}=-(k_1+k_{-1})\tau$$

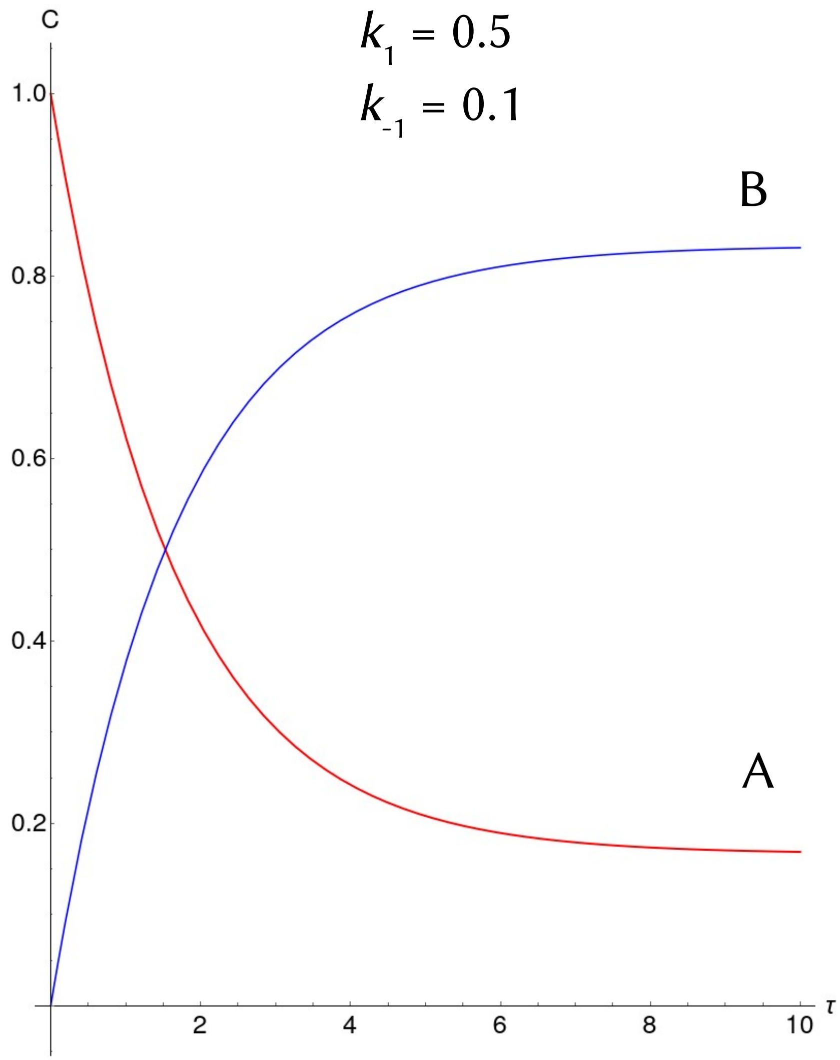
$$\ln\frac{k_1 a-(k_1+k_{-1})x}{k_1 a}=-(k_1+k_{-1})\tau$$

$$x=\frac{k_1 a}{k_1+k_{-1}}(1-\exp[-(k_1+k_{-1})t])$$

$$x=x_\infty(1-\exp[-(k_1+k_{-1})t])$$

Обратимые реакции:
кинетика





Пример 1

Скорость автокаталитической реакции

$$A + P \longrightarrow 2P$$

описывается кинетическим уравнением $r = k[A][P]$. При какой степени превращения скорость реакции будет максимальна, если начальные концентрации: $[A]_0 = a$, $[P]_0 = p$?

Пример 1

Скорость автокаталитической реакции

$$A + P \longrightarrow 2P$$

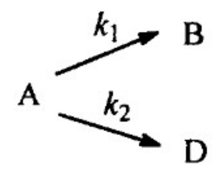
описывается кинетическим уравнением r = k[A][P]. При какой степени превращения скорость реакции будет максимальна, если начальные концентрации: $[A]_0$ = a, $[P]_0$ = p?

$$r = k(a - x)(b - x)$$

$$\frac{dr}{dt} = -k(a-x) - k(b-x) = 0 \Rightarrow -a + x = b - x \Rightarrow x = \frac{b+a}{2}$$

Пример 2

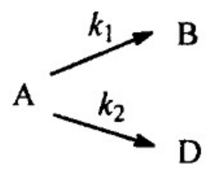
В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества B равен 53%, а время превращения A на 1/3 равно 40 с. Найдите k_1 и k_2.

Пример 2

В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества В равен 53%, а время превращения А на 1/3 равно 40 с. Найдите k_1 и k_2.

$$\begin{cases} \dfrac{k_1}{k_2} = 53/47 \\ \ln 2/3 = -40\left(k_1 + k_2\right) \end{cases} \longrightarrow \begin{array}{l} k_1 = 5.37 \cdot 10^{-3}\ \text{c}^{-1} \\ k_2 = 4.76 \cdot 10^{-3}\ \text{c}^{-1} \end{array}$$