

УДК 541

Теоретический подход к определению кинетических характеристик  
обратимой реакции

Theoretical approach of reversible reaction kinetic parameters determination

Аяпбергенов К.А.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kargu\_chem@ksu.kz)

Мақалада қайтымды реакциялардың кинетикалық сипаттамаларын теориялық жолмен анықтау мақсатында әрекет жасалынды. Жұмыстың мақсаты — ізделінетін шамаларды есептеуге мүмкіндік беретін алгоритм алу. Реакцияның бастапқы және соңғы өнімдерінің ағымдық концентрацияларының өзгеру заңдылығы квадраттық параболаның теңдеуімен аппроксимацияланды. Өрнектерге уақыт факторы енгізілді. Уақыт бірлігі ішінде түзілген және шығындалынатын молекулалардың саны бірдей болғандықтан, реакция жылдамдығы үшін оның дәстүрлі өрнегі пайдаланылды. Есептеу жүйесіне уақыт факторын тікелей енгізу тура және кері реакциялардың жылдамдықтарының тұрақтыларын есептеп шығаруға мүмкіндік берді. Бұл жағдай дәл осы күйінде кинетикаға арналған классикалық ғылыми әдебиеттерде кездеспейді. Өрнектерді пайдалану үлгісі ретінде бір мысал келтірілді.

Theoretical approach of reversible reaction kinetic parameters calculation was undertaken in the article. The aim of the work is obtaining algorithm making possible to calculate values required. The regularity of change of current concentrations of the reaction reagents was approximated by the quadratic parabola. Time factor was introduced to the calculating system. Because of the equality of the numbers of disappeared (as a result of direct reaction) and appeared (as a result of reverse reaction) molecules of reagents traditional ratio of rate was used. Introduction of the factor of time has given an opportunity to calculate the constant of direct and reverse reactions. This circumstance in described here type is not seen in scientific literature, which is devoted to the problems of chemical kinetics. As a sample the example is given.

Рассмотрим уравнение реакции



Ниже в таблице приведены термины и формулы, которыми оперировали в данной работе:

Т а б л и ц а

	Параметры					
	прямой реакции			обратной реакции		
Время	$t = 0$	$t$	$\bar{t}$	$t = 0$	$t$	$\bar{t}$
Концентрация	$A_0$	$A_0 - x$	$A_0 - \bar{x}$	0	$x$	$\bar{x}$
Скорость	$v_{np}(0) = k_{np} A_0^2$	$v_{np}(t) = k_{np} (A_0 - x)^2$	$v_{np}(\bar{t}) = k_{np} (A_0 - \bar{x})^2$	$v_{об}(0) = 0$	$v_{об}(t) = k_{об} x^2$	$v_{об}(\bar{t}) = k_{об} \bar{x}^2$

Примечание.  $v_{np}(t)$ ,  $v_{об}(t)$  — скорости прямой и обратной реакций в момент времени  $t$  соответственно;  $k_{np}$ ,  $k_{об}$  — константы скоростей прямой и обратной реакций;  $\bar{t}$  — продолжительность обратимой реакции (время наступления динамического равновесия);  $\bar{x}$  — израсходованная часть (количество) концентрации каждого из исходных веществ (А и В) за время

$\bar{t}$  и образованное за это же время ( $\bar{t}$ ) количество каждого из конечных продуктов (С и D);  $x$  — такое же количество концентрации, отнесенное ко времени  $t$ , и  $x$  зависит от времени, т.е.  $x(t)$  — функция от времени (в целях упрощения вычислительной процедуры предполагалось, что  $A_0 = B_0$ );  $A_0$  и  $B_0$  — начальные концентрации исходных веществ А и В, а  $A(t)$  и  $B(t)$  — их текущие концентрации, зависящие от времени;  $C_0 = 0$  и  $D_0 = 0$  — начальные концентрации конечных продуктов С и D (которые отсутствуют), а  $C(t) = x$  и  $D(t) = x$  (согласно стехиометрии реакции (I)) — текущие концентрации конечных продуктов С и D.

Характер изменения концентрации  $x$  в зависимости от особенностей воздействующих на развитие реакции (I) факторов может быть различным. Рассмотрим ради конкретности случай, когда  $x$  изменяется по кривой, представляющей собой параболу

$$a_1 t^2 + a_2 t + a_3 = x(t), \quad (1)$$

т.е. закон изменения концентрации в ходе реакции (I) аппроксимируем квадратной параболой (1).

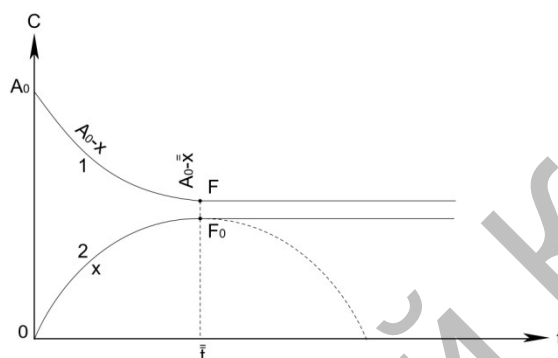


Рис. 1. Графическое изображение изменения текущих концентраций:  $A_0 - x$  — в результате прямой реакции (кривая 1) и  $x$  — в ходе обратной реакции (кривая 2).  $OC$  означает ось концентрации

Как видно из рисунка 1, при  $t = 0$

$$x(0) = 0 \text{ и } a_3 = 0, \quad (1.1)$$

а при  $t = \bar{t}$ , с учетом (1.1),

$$x(\bar{t}) = a_1 \bar{t}^2 + a_2 \bar{t} \quad (2)$$

и

$$x(t) = a_1 t^2 + a_2 t. \quad (2.1)$$

Наиболее вероятно, что равновесие наступит, когда концентрация  $x = x(t)$  достигнет своего экстремума — максимума, т.е. точки  $F_0(\bar{t}, \bar{x})$  с координатами  $\bar{t}$  (абсциссой) и  $\bar{x}$  (ординатой), являющейся вершиной параболы (2.1). Следовательно, в момент времени  $\bar{t}$  первая производная от  $x(t)$  по времени  $t$  равняется нулю, т.е.  $x'(\bar{t}) = 2a_1 \bar{t} + a_2 = 0$ , откуда

$$a_1 = -\frac{a_2}{2\bar{t}}. \quad (3)$$

Тогда из (2) имеем, что

$$\bar{x} = x(\bar{t}) = \frac{1}{2} a_2 \bar{t}, \quad (4)$$

а из (2.1) имеем, что

$$x = x(t) = \frac{a_2}{2\bar{t}} (2\bar{t}t - t^2). \quad (5)$$

На рисунке 2 графически изображена зависимость скоростей  $v$  прямой (кривая 1) и обратной реакций (кривая 2, или кривая  $OE_0Q$ ) от времени. Как видно из рисунка 2, в точке  $Q$  (когда наступит равновесие) скорости прямой и обратной реакции равны (кривые 1 и 2 сливаются друг с другом, начиная с точки  $Q$ ), т.е.

$$k_{np} \left( A_0^2 - 2A_0 \bar{x} + \bar{x}^2 \right) = k_{об} \bar{x}^2 \quad (6)$$

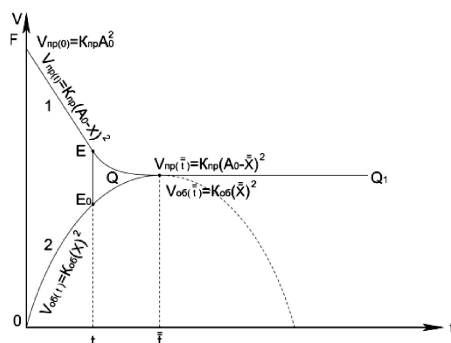


Рис. 2. Кривые зависимости скоростей прямой и обратной реакций от времени. В каждой точке отрезка  $QQ_1$   $v_{np}(\bar{t}) \equiv v_{об}(\bar{t})$

С учетом (4) перепишем (6) в виде

$$k_{np} \left( A_0^2 - A_0 a_2 \bar{t} + \frac{1}{4} a_2^2 \bar{t}^2 \right) = \frac{1}{4} k_{об} a_2^2 \bar{t}^2 \quad (6.1)$$

На рисунке 2 отрезок  $E_0E$  представляет собой разность скоростей прямой и обратной реакций в момент времени  $\bar{t}$ , или, что одно и то же,

$$E_0E = v_{np}(\bar{t}) - v_{об}(\bar{t}) = k_{np}(A_0 - \bar{x})^2 - k_{об}\bar{x}^2, \quad (7)$$

где  $k_{np}(A_0 - \bar{x})^2$  выражает количество конечного продукта, преобразованное из исходных веществ (в результате прямой реакции) за единицу времени в единице объема (полный реакционный объем постоянен, о чем свидетельствует стехиометрия реакции (I) — число исчезнувших и возникающих за единицу времени молекул одинаково). Так что сумма (7), или интеграл от (7) по времени (от нуля до  $\bar{t}$ ), дает накопленное за время  $\bar{t}$  количество  $\bar{x}$  конечного продукта (C или D), иначе говоря, этот интеграл геометрически изображает площадь криволинейного треугольника  $OFQ$ :

$$\int_0^{\bar{t}} \left\{ k_{np} \left[ A_0^2 - 2A_0 \cdot \frac{a_2}{2\bar{t}} (2\bar{t}\bar{t} - \bar{t}^2) + \frac{a_2^2}{4\bar{t}} (4\bar{t}^2 \bar{t}^2 - 4\bar{t}\bar{t}^3 + \bar{t}^4) \right] - k_{об} \cdot \frac{a_2^2}{4\bar{t}} (4\bar{t}^2 \bar{t}^2 - 4\bar{t}\bar{t}^3 + \bar{t}^4) \right\} d\bar{t} = 2\bar{x}. \quad (8)$$

Отсюда после тождественного преобразования имеем

$$k_{np} \left( A_0^2 - \frac{2}{3} A_0 a_2 \bar{t} + \frac{2}{15} a_2^2 \bar{t}^2 \right) = \frac{2}{15} k_{об} a_2^2 \bar{t}^2 + a_2. \quad (8.1)$$

Далее, составив почленное отношение (8.1) к (6.1), получаем следующее соотношение:

$$\frac{15A_0^2 - 10A_0 a_2 \bar{t} + 2a_2^2 \bar{t}^2}{4A_0^2 - 4A_0 a_2 \bar{t} + a_2^2 \bar{t}^2} = \frac{2k_{об} a_2^2 \bar{t}^2 + 15a_2}{k_{об} a_2^2 \bar{t}^2} \quad (9.1)$$

или

$$k_{об} = \frac{15}{a_2 \bar{t}^2} \cdot \frac{4A_0^2 - 4A_0 a_2 \bar{t} + a_2^2 \bar{t}^2}{7A_0^2 - 2A_0 a_2 \bar{t}} \quad (9.2)$$

Отсюда

$$k_{об} = \frac{60A_0^2 - 60A_0 a_2 \bar{t} + 15a_2^2 \bar{t}^2}{7A_0^2 - 2A_0 a_2 \bar{t}^3} \quad (9.3)$$

Из (8.1) с учетом (9.2) имеем, что

$$k_{np} = \frac{225A_0^2 a_2 - 150A_0 a_2^2 t + 30a_2^3 t^2}{105A_0^4 - 100A_0^3 a_2 t + 34A_0^2 a_2^2 t^2 - 4A_0 a_2^3 t^3}. \quad (10)$$

Далее, составив отношение  $k_{np}$  к  $k_{об}$ , определим константу равновесия  $K$ :

$$K = \frac{105A_0^3 a_2^2 t - 100A_0^2 a_2^3 t^2 + 34A_0 a_2^4 t^3 - 4a_2^5 t^4}{420A_0^5 - 820A_0^4 a_2 t + 641A_0^3 a_2^2 t^2 - 252A_0^2 a_2^3 t^3 + 50A_0 a_2^4 t^4 - 4a_2^5 t^5}. \quad (11)$$

При известном  $a_2$  можно вычислить константу равновесия  $K$  из соотношения (6.1):

$$K = \frac{k_{np}}{k_{об}} = \frac{a_2^2 t^2}{4A_0^2 - 4A_0 a_2 t + a_2^2 t^2}. \quad (6.2)$$

Формулы (6.2) и (11) для константы равновесия дают идентичные результаты.

Из (11) можно получить (6.2) путем разложения на множители выражения числителя и знаменателя следующим образом:

$$k = \frac{a_2^2 t^2 \left( 105A_0^3 - 100A_0^2 a_2 t + 34A_0 a_2^2 t^2 - 4a_2^3 t^3 \right)}{\left( 4A_0^2 - 4A_0 a_2 t + a_2^2 t^2 \right) \left( 105A_0^3 - 100A_0^2 a_2 t + 34A_0 a_2^2 t^2 - 4a_2^3 t^3 \right)} = \left( \frac{a_2 t}{2A_0 - a_2 t} \right)^2. \quad (11.1)$$

#### Выводы

1) формула (6), дающая при известных  $A_0$ ,  $x$  и  $t$  возможность определить константу равновесия  $k$ , встречается в классической литературе, например, в [1–6];

2) формулы (8), (9.2) и (10), позволяющие определить константы скоростей  $k_{np}$  и  $k_{об}$ , получены благодаря введению в расчетную систему временного фактора  $t$  и не встречаются в классической литературе, посвященной проблемам химической кинетики.

*Рассмотрим пример.* Задана начальная концентрация вещества А (или В, так как предполагалось, что  $A_0 = B_0$ ).  $A_0 = 120$  моль/л, и на основании количественного анализа материального баланса реакции (I) определено прореагировавшее (равновесное) количество  $x = 100$  моль/л вещества А за время  $t = 0,5$  ч продолжительности реакции. Следует вычислить  $k$ ,  $k_{об}$  и  $k_{np}$ .

По формулам (6), (6.1), (6.2) и (11), которые дают одинаковый результат (по любой из них), вычислим  $k$  и будем иметь, что  $k = 25$ . Работая по формуле (9.2), получим, что  $k_{об} = 1,263 \cdot 10^{-6}$  л/моль·с. Далее из соотношения  $k_{np} = k \cdot k_{об} = 25 \cdot 1,263 \cdot 10^{-6}$  л/моль·с =  $3,158 \cdot 10^{-5}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Точно такой же результат дает и формула (10) для константы скорости прямой реакции.

#### References

1. Zaharevskiy M.S. Kinetics and catalysis. — L.: LSU, 1963. — P. 9–151.
2. Wilos S. Chemical kinetics and calculations of industrial reactors. — M.: Chemistry, 1964. — P. 19–79.
3. Laidler K. Kinetics of organic reactions. — M.: Mir, 1966. — P. 11–147.
4. Emanuel N.M., Knorre D.G. The course of chemical kinetics. — M.: High School, 1969. — P. 36–229.
5. Entelis S.G., Tiger R.P. Kinetics of the reactions in liquid phase. — M.: Chemistry, 1973. — P. 17–253.
6. Denisov E.T. Kinetics of homogenous chemical reactions. — M.: High School, 1978. — P. 6–55.