

# Цифровое моделирование физико-химических систем

## Раздел 4. Кинетика и катализ

### Лекция 4.1. Кинетика простых реакций

Лектор: доцент кафедры  
информационных компьютерных технологий,  
к.т.н. Митричев Иван Игоревич  
Москва  
2024

# Химическая кинетика

**Химическая кинетика** — раздел физической химии, в котором изучаются закономерности протекания во времени химических реакций и их механизм [Семиохин].

Разделы: **формальная кинетика** (изучаются зависимости скорости реакции от концентрации веществ, температуры, внешней среды, наличия излучения и других факторов), **химическая физика** (вычисление кинетических констант и параметров статистическими, квантовыми и другими методами), **макрокинетика** (описание кинетики совместно с учетом тепловых процессов и массопередачи) [Кубасов], **микрокинетика** (изучение механизма сложных реакций).

Термодинамика: важнейшие величины  $K$ ,  $T$ , кинетика -  $k$ ,  $t$  [Конюхов]. Кинетика показывает развитие процесса во времени, определяет скорость - то, что за рамками термодинамики.

# Как происходит реакция?

Как правило, все известные нам реакции – сложные многостадийные процессы. Особенно, каталитические реакции.

**Элементарная реакция** – реакция, для которой нет интермедиатов (или они не обнаружены и их наличия не требует теория). Элементарная реакция протекает в одну стадию и проходит ровно через одно переходное состояние [Золотая книга IUPAC].



Современные представления – теория активированного комплекса.

Время жизни комплекса  $10^{-13}$  с, за такой промежуток времени происходит элементарный акт реакции (что мы увидим в порядках предэкспоненциальных множителей, см. далее).

Последовательность элементарных реакций, входящих в состав одной наблюдаемой (брутто-) реакции, называют **механизмом** реакции.

# Основные понятия

Последовательность элементарных реакций, входящих в состав одной наблюдаемой (брутто-) реакции, называют **механизмом** реакции.

Механизм химической реакции условно записывают в виде **кинетической схемы** — последовательности стадий, где участвующие вещества обозначены словами или знаками.

**Кинетическая модель** — это математическая модель, позволяющая рассчитать скорости химических реакций и изменение концентраций участвующих в них веществ. В общем случае для закрытой системы — система дифференциальных уравнений.

**Молекулярность** — число молекул, участвующих в элементарном акте реакции.

$\text{HBr} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$  бимолекулярная

Трехмолекулярные реакции (три частицы одновременно столкнулись) уже редки, а четырехмолекулярные — не вероятны.

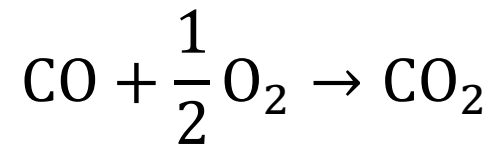
# Скорость химической реакции по компоненту

Рассмотрим реакцию в закрытой системе при  $V = \text{const}$ .

**Скоростью реакции по  $i$ -му компоненту** (скоростью образования или расходования  $i$ -го компонента) называют изменение количества этого компонента в единицу времени в единице реакционного пространства [Семиохин]

$$w_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} [\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$$

или для гетерогенной реакции  $w_i = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} [\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}]$



$$w_{\text{CO}} = \frac{dC(\text{CO})}{dt}, w_{\text{O}_2} = \frac{dC(\text{O}_2)}{dt}, w_{\text{CO}_2} = \frac{dC(\text{CO}_2)}{dt}$$

Заметим,  $\frac{dC(\text{CO})}{dt} < 0$ , а  $\frac{dC(\text{CO}_2)}{dt} > 0$ .

Скорость образования продуктов больше нуля. Скорость расходования реагентов меньше нуля.

# Скорость химической реакции

$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , скорость реакции по компонентам различна.  $w_{\text{CO}} = \frac{dc(\text{CO})}{dt}$ ,  $w_{\text{O}_2} = \frac{dc(\text{O}_2)}{dt}$

**Введем понятие скорость реакции (не зависит от выбора i)**

$$r = \frac{w_i}{\nu_i} = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

$\nu_i < 0$  – реагент

$\nu_i > 0$  – продукт

Для вышеуказанной реакции:

$$r = -\frac{dc(\text{CO})}{dt} = -2\frac{dc(\text{O}_2)}{dt} = +\frac{dc(\text{CO}_2)}{dt}$$

$$w_i = \nu_i r$$

Например,  $w_{\text{O}_2} = \frac{dc(\text{O}_2)}{dt} = -\frac{1}{2}r$

# Классификация химических реакций (1)

1. В зависимости от числа элементарных стадий:

простые (одностадийные),  
сложные (многостадийные).

Особо выделяют несколько типов сложных реакций:

- обратимые  $A \rightleftharpoons B$ ;
- последовательные:  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ;
- параллельные:  $A \rightarrow B, A \rightarrow C$

2. По обратимости:

- кинетически необратимые,
- кинетически обратимые.

$K_c \approx 10^8$  – кинетически необратимая (односторонняя) – в равновесии почти одни продукты (другой критерий - см. следующую лекцию). Какие-то из элементарных актов, входящих в состав обратной реакции, маловероятны. Например, реакции горения, с выпадением осадка, выделением газа из (тв) или (ж).

С точки зрения термодинамики все реакции являются обратимыми.

# Классификация химических реакций (2)

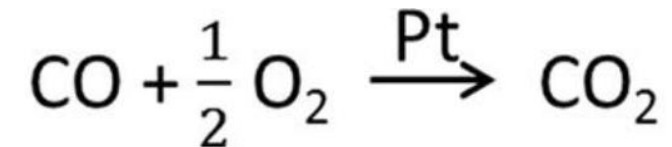
3. В зависимости от места протекания реакции:

**Гомогенная** – реакция происходит в объеме фазы.

**Гетерогенная** – реакция происходит на поверхности раздела фаз.

4. Каталитические и некаталитические.

Пример: гетерогенная каталитическая реакция окисления СО на платиновом катализаторе





# Основной постулат химической кинетики (закон действующих масс)

$$r = k \prod_i c_i^{n_i}$$

**Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени (закон д.м. Гульдберга-Вааге).**

В случае реальной смеси, вместо концентраций ставятся активности.

**$k$  – константа скорости,  $[\text{концентрация}]^{(1-n)}[\text{время}]^{-1}$**

$n_i$  – частный порядок реакции по реагенту, равен стехиом. коэфф.  $\nu_i$  для элементарных реакций.

$\sum n_i = n$  – общий кинетический порядок реакции, равен молекулярности для элементарных (простых, и отдельных стадий сложных) реакций.

Простая реакция второго порядка:  $A + B \rightarrow C$

# Кинетика реакций в закрытых системах. Кинетика простых необратимых реакций 1 порядка

$A \rightarrow \text{продукты}$

**Кинетическое уравнение в дифференциальной форме**

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Интегрируем от начала реакции ( $t=0, C_0$ ) до времени  $t$ :

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt; \quad -(\ln C_A - \ln C_{A0}) = kt$$

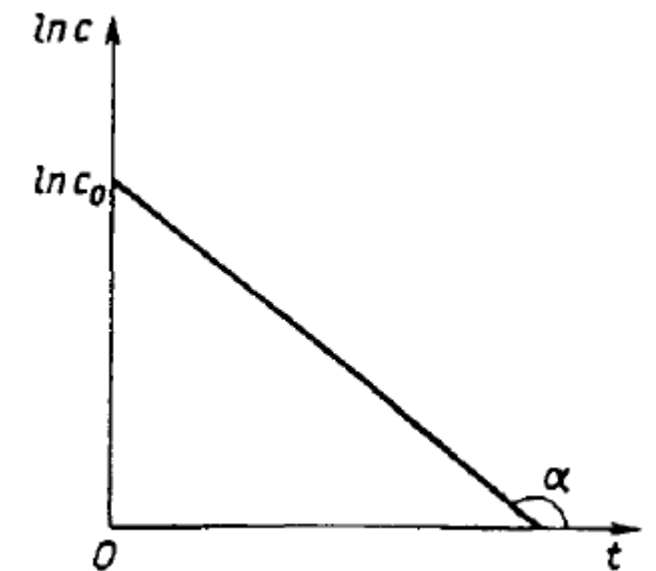
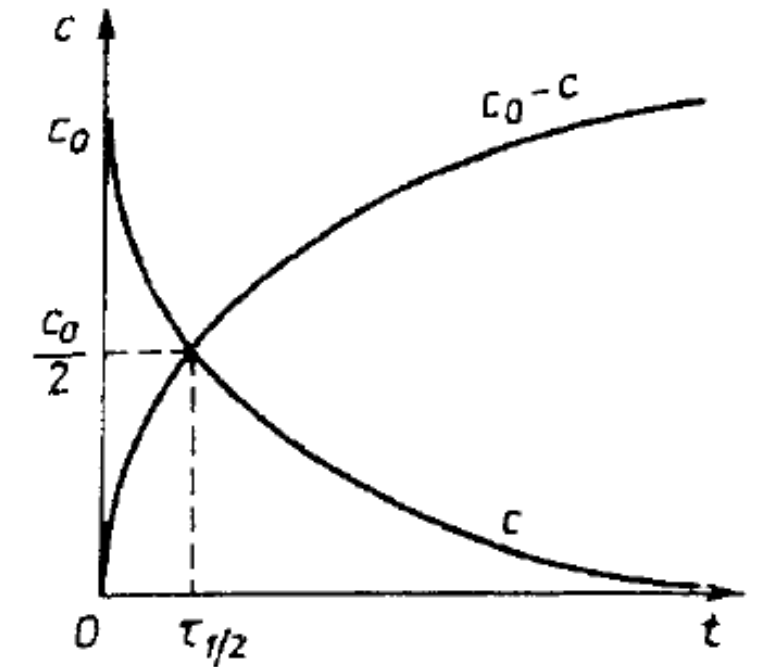
Или

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt}$$

**Получили кинетическое уравнение в интегральной форме.**

Линейная анаморфоза  $\ln C_A = \ln C_{A0} - kt$ , где  $\operatorname{tg} \alpha = k$ .

Размерность  $k$  обратна скорости, обычно  $[c^{-1}]$



# Реакции первого порядка (2)

Найдем время полупревращения, то есть, время, за которое превратится половина исходного количества реагента:

$$\ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = k\tau_{1/2}, \text{ поэтому } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Заметим, что  $\tau_{1/2} \neq f(C_{A0})$ .

Обозначим сколько А прореагировало как  $x = C_{A0} - C_A$ .

Для реакции  $A \rightarrow B$ , очевидно,  $x = C_B$  :

$$\frac{dx}{dt} = r = k(C_{A0} - x)$$

$$\text{Отсюда } x = C_B = C_{A0}(1 - e^{-kt})$$

# Дифференциальный метод определения (частных, общего) порядков реакции

Дана реакция  
 $A + B \rightarrow C$

Меняют концентрации и измеряют скорость реакции в начальный момент времени («дифференциальный режим»).

[A]	[B]	Скорость, моль/л/с
0.1	0.1	2.3e-3
0.2	0.1	4.6e-3
0.1	0.2	2.3e-3

$$r = k [A]^a [B]^b$$

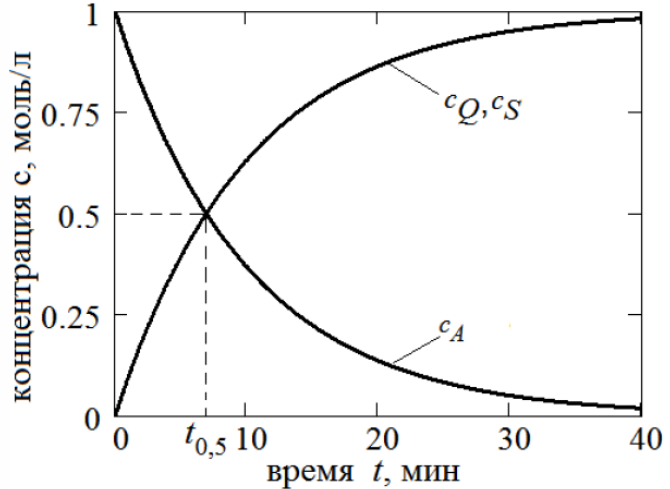
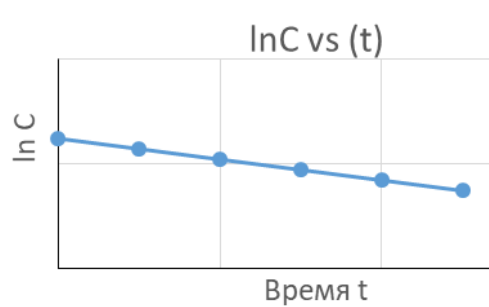
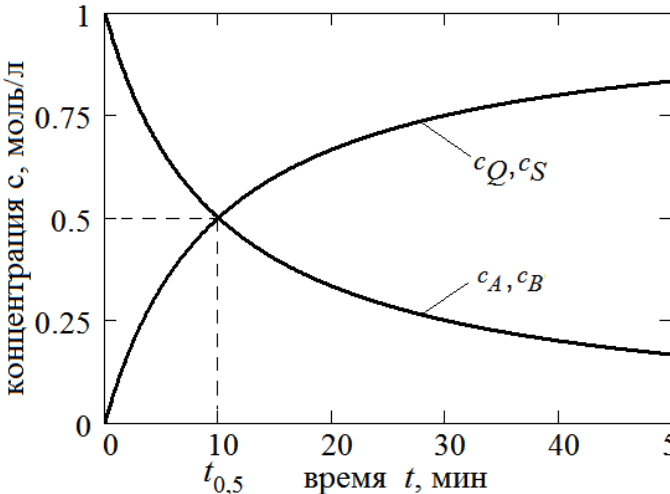
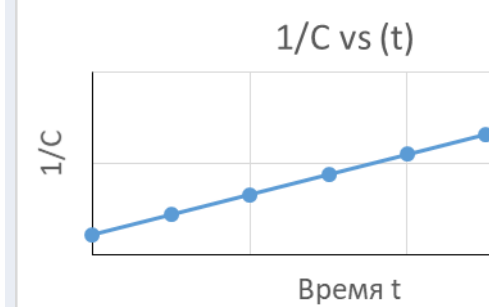
[A] x2 -> r увеличилось в  $2^a$  раз, но известно, что r x2 ->  $a = 1$

[B] x2 -> r увеличилось в  $2^b$  раз, но известно, что r x1 (не изменилась) ->  $b = 0$

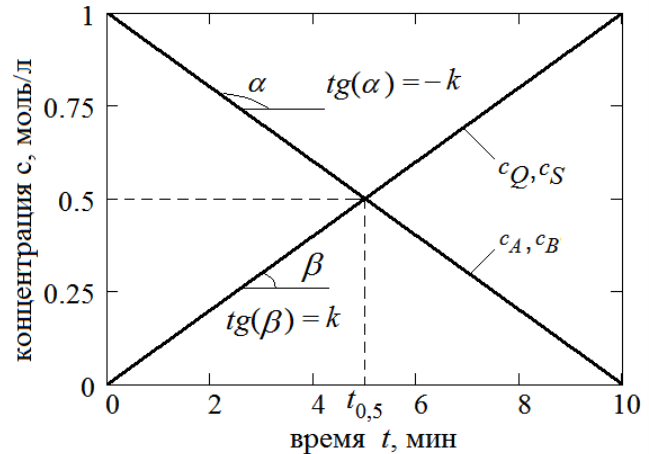
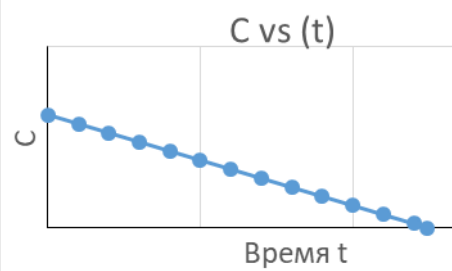
Общий порядок реакции =  $a + b = 1$  (первый)

Метод удобен тогда, когда мы можем варьировать концентрации (активный эксперимент). Если эксперимент уже проведен при постоянных начальных концентрациях, то используют графический/интегральный методы.

# Реакции 1, 2 порядка

Кинетическое уравнение в дифф. форме	Кинетическое уравнение в интегр. форме	Израсходовано реагента, $x = C_{A0} - C_A$	$\tau_{1/2}$	Кинетические кривые	Линейная анаморфоза
$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$ <div>1</div>	$C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt}$ $k \left[ \frac{1}{c} \right]$	$x = C_{A0}(1 - e^{-kt})$ <div><math>A \rightarrow \text{продукты}</math></div>	$\frac{\ln 2}{k}$		$\ln C_A = -kt + \ln C_{A0}$ 
$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$ <div>2</div>	$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0}kt}$ $k \left[ \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$ $(C_{A0} = C_{B0})$	$x = \frac{ktC_{A0}^2}{1 + ktC_{A0}}$ <div><math>A + B \rightarrow \text{продукты}</math></div>	$\frac{1}{kC_{A0}}$		$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}}$ 

# Реакции нулевого порядка

Кинетическое уравнение в дифф. форме	Кинетическое уравнение в интегр. форме	Израсходовано реагента, $x = C_{A0} - C_A$	$\tau_{1/2}$	Кинетические кривые	Линейная анаморфоза
$r = -\frac{dC_A}{dt}$ $= k$ <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> <div style="border: 2px solid red; border-radius: 50%; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin: 0 auto;">0</div> </div>	$C_A = C_{A0} - kt$ $k \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3 \cdot \text{С}} \right]$ <div style="border: 1px solid black; background-color: #e0ffff; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p><i>К примеру, гетерогенная реакция разложения <math>\text{NH}_3</math> на пов-ти <math>W</math></i></p> <p style="text-align: center;"><math>A \rightarrow \text{продукты}</math></p> </div>	$x = kt$	$\frac{C_{A0}}{2k}$		$C_A = -kt + C_{A0}$ 

Реакции третьего порядка встречаются редко и нами не рассматриваются.

# Установление порядка реакции

Зачем? Понять, является ли реакция простой. Выбрать наиболее подходящее кинетическое выражение для скорости реакции, чтобы получить простую модель реакции.

- 1) Графический способ. Строят вышеуказанные графики и ищут линейный.
- 2) Интегральный (метод подбора уравнения). Сравнивают  $C(t)$  экспериментальную с посчитанной по разным уравнениям. Лучшее совпадение ( $R^2$ ) указывает порядок.
- 3) Дифференциальный
- 4) Метод избытка (изоляции).

Все реагенты, кроме одного, берутся в избытке. Определяется частный порядок по нему.

$$r = -\frac{dc}{dt} = k'c_1^{n_1},$$

где  $k' = kc_2^{n_2} \cdots c_i^{n_i}$ ;  $n_1$  – порядок по первому реагенту.

Для сложных реакций (а мы помним, почти все реакции – сложные) порядок часто ДРОБНЫЙ. Поэтому самой простой выход – подбор кривых (минимизация отклонения от экспериментальных данных по концентрации) с коэффициентом детерминации или расчетом средней ошибки.

# Принцип детального баланса при равновесии

Принцип микроскопической обратимости: механизм реакции в прямом и обратном направлении одинаков (Золотая книга IUPAC).

Общий принцип статистической механики. Работает и для химической кинетики (исключая фотохимические реакции). А с точки зрения теории переходного состояния прямая и обратная реакция протекают через одно и то же переходное состояние.



(1884) Вант Гофф – «равновесие имеет динамическую природу, и скорость прямой и обратной реакции в состоянии равновесия равны».

(1901) Вегшайдер показал, что для сложных химических реакций, состоящих из отдельных стадий, выполняется принцип детального баланса при равновесии:

в состоянии равновесия все стадии реакции уравниваются обратными,

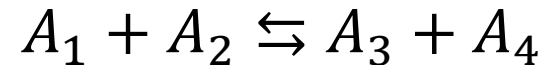
То есть их скорости в прямом и обратном направлении становятся равны.

Подчеркну: не нулю! Ноль – реакция не идет (истинное термодинамическое равновесие при абсолютном нуле). **А в химическом динамическом равновесии реакции идут в прямую и обратную стороны с равной скоростью.**



# Связь термодинамики и кинетики

Рассмотрим обратимую реакцию (две элементарных стадии)



$$r = r_1 - r_{-1} = k_1 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} - k_{-1} c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}$$

В состоянии равновесия  $r = 0$  (по принципу детального баланса это справедливо для всех стадий сложной реакции!), поэтому

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}} = K_c$$

Связь термодинамики и кинетики

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

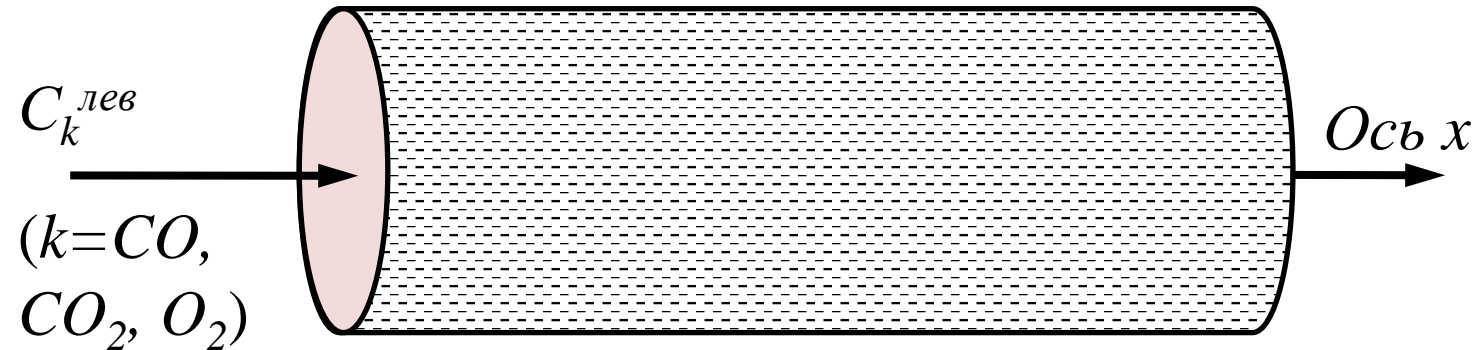
$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_c = -RT \ln \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)$$

Кинетические константы стадий реакции связаны с термодинамикой!

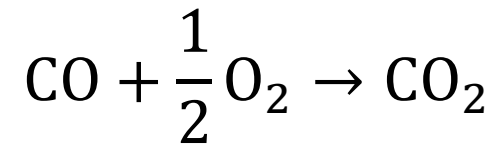
# Реакции в закрытых и открытых системах

Напомним, что различают процессы **стационарные** (переменные постоянны во времени) и **нестационарные**. Реакции могут протекать и в стационарном режиме.

В нестационарных **открытых** системах (проточный реактор) концентрация может меняться во времени и по пространству.

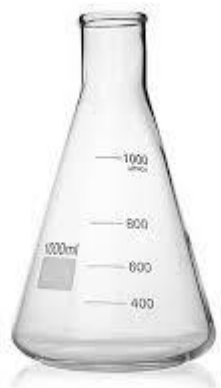


Тогда в наиболее общем случае  $C_k = (t, x, y, z)$ , имеем в уравнениях **частные производные концентрации** по  $t, x, y, z$ . Пример: в трубчатом реакторе для реакции



$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{CO}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{CO}}{\partial x} &= w_{CO} \\ \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} &= w_{O_2} \\ \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} &= w_{CO_2} \end{aligned}$$

Надо знать  $C_k^{лев}$   
+ надо знать  $C_k^0$  в начальный момент  
времени для любого  $x$

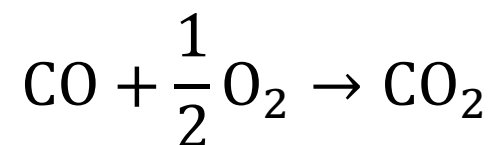


# Реакции в закрытых системах

*Начальные концентрации  $C_k^0$  ( $t = 0$ )*

*( $k = CO, CO_2, O_2$ )*

В нестационарных **закрытых** системах (колба) нет обмена веществом с окружающей средой. Поэтому, в случае однородного распределения вещества по реактору, для изотермического случая, имеем, что в каждой точке пространства в некоторый момент времени концентрация  $i$ -го вещества постоянна. То есть,  $C_k = f(t)$ . Поэтому, система уравнений изменения концентрации компонентов есть система обыкновенных дифференциальных уравнений



$$\begin{aligned} \frac{dC_{CO}}{dt} &= w_{CO} \\ \frac{dC_{O_2}}{dt} &= w_{O_2} \\ \frac{dC_{CO_2}}{dt} &= w_{CO_2} \end{aligned}$$

*Надо знать  $C_k^0$  в начальный момент времени*