



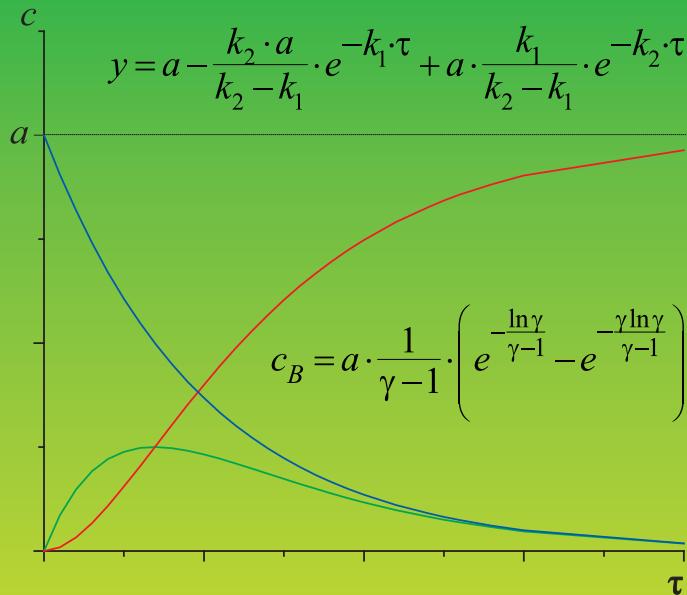
Уральский
федеральный
университет
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт
естественных наук

В. А. ЧЕРЕПАНОВ
Т. В. АКСЕНОВА

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

В. А. Черепанов
Т. В. Аксенова

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по программе бакалавриата по направлениям подготовки
04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»,
по программе специалитета по направлению
04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2016

УДК 544(075.8)

Ч467

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра химии Уральского государственного
лесотехнического университета
(заведующий кафедрой
кандидат химических наук, доцент Е. Ю. Серова);
Н. В. Проскурнина, кандидат химических наук
(Институт физики металлов УрО РАН)

Черепанов, В. А.

Ч467 Химическая кинетика : [учеб. пособие] / В. А. Черепанов,
Т. В. Аксенова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал.
федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 132 с.

ISBN 978-5-7996-1745-5

В учебном пособии даны основы формальной кинетики простых и сложных гомогенных реакций, рассмотрены особенности кинетики цепных, фотохимических, гетерогенных и каталитических реакций, изложены современные теоретические представления химической кинетики: теории активных соударений и переходного комплекса.

Адресовано студентам химических факультетов университетов и химико-технологических институтов, изучающим дисциплину «Физическая химия».

УДК 544(075.8)

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА | 6 |
| 1.1. Основные понятия и определения | 6 |
| 1.2. Кинетические уравнения простых односторонних реакций | 10 |
| 1.3. Способы определения порядков реакций..... | 22 |
| 2. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ | 31 |
| 2.1. Двусторонние (обратимые) реакции | 31 |
| 2.2. Параллельные односторонние реакции..... | 36 |
| 2.3. Сопряженные реакции | 39 |
| 2.4. Односторонние последовательные реакции | 41 |
| 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ | 51 |
| 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ | 56 |
| 4.1. Теория активных соударений..... | 56 |
| 4.2. Мономолекулярные реакции. Теория Линдемана | 64 |
| 4.3. Расчет средней продолжительности жизни реагирующих молекул..... | 66 |
| 4.4. Теория переходного комплекса..... | 68 |
| 5. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ..... | 82 |
| 6. КИНЕТИКА ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ | 92 |
| 6.1. Основные понятия и определения | 92 |
| 6.2. Кинетика цепных реакций | 96 |
| 6.2.1. Описание кинетики с учетом механизма реакции | 97 |
| 6.2.2. Вероятностная теория кинетики цепных реакций | 99 |
| 7. КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ..... | 105 |
| 8. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ..... | 111 |
| 9. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ | 116 |
| 9.1. Гомогенный катализ | 117 |
| 9.2. Гетерогенный катализ..... | 122 |
| СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 130 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предметом настоящего учебного пособия является материал, относящийся к базовым разделам курса физической химии, а именно к химической кинетике и катализу. Материал, изложенный в пособии, условно может быть разбит на традиционные разделы, такие как «Формальная кинетика», «Теоретические представления химической кинетики», «Кинетика особых типов реакций: цепных, фотохимических, гетерогенных и катализитических процессов».

Основной целью пособия является формирование у студентов современных представлений об основах химической кинетики, способах математического описания динамики их протекания, механизмах химических превращений, о методах расчета констант скоростей различных процессов и изменения концентраций участников реакции во времени. Значительное внимание в пособии уделено разъяснению основных понятий, и благодаря этому оно может служить элементарным учебником, но в то же время приведены математические выводы основных уравнений. Теоретические сведения изложены в объеме, необходимом для последующего решения практических задач, выполнения расчетов при обработке результатов, полученных в лабораторном практикуме, а также для подготовки к теоретическому коллоквиуму.

Следует подчеркнуть, что учебное пособие не ставит своей целью заменить существующие учебники по физической химии и химической кинетике, которые желательно использовать для освоения материала наряду с настоящим пособием, а лишь в краткой форме подытоживает сведения лекций и систематизирует рассматриваемые разделы.

ВВЕДЕНИЕ

В отличие от химической термодинамики, которая отвечает на вопрос об энергетической выгодности и принципиальной возможности протекания того или иного процесса, предметом химической кинетики является изучение того, с какой скоростью осуществляются эти процессы. Известно, что одни реакции протекают очень быстро, практически мгновенно, прохождение других длится достаточно продолжительное время, а некоторые энергетически выгодные процессы в определенных условиях практически неосуществимы. Предметом химической кинетики является также и выявление механизмов, по которым протекают химические взаимодействия, так как их знание может дать ответ на вопрос, каким образом можно наиболее эффективно влиять на скорость того или иного процесса.

В соответствии с отмеченными выше задачами учение о химической кинетике можно условно подразделить на две части. Формальная кинетика устанавливает математические выражения и уравнения, описывающие скорость процесса, или концентрации участников реакции как функцию времени, без рассмотрения детального механизма процесса. Другой раздел химической кинетики рассматривает детальный механизм протекания химических превращений, которые чаще всего являются совокупностью многих элементарных процессов. Такой подход позволяет получить физико-химически обоснованные теоретические уравнения, описывающие скорости соответствующих реакций.

1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

1.1. Основные понятия и определения

Скоростью реакции по данному компоненту называется изменение количества одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице реакционного пространства R :

$$w_i = \pm \frac{1}{R} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (1.1)$$

где n_i — количество молей i -го вещества участника реакции, τ — время, R — параметр, характеризующий реакционное пространство. Учитывая то, что скорость реакции является величиной положительной, знак «+» соответствует изменению количества продукта реакции (производная $\frac{dn_i}{d\tau} > 0$), а «-» — изменению содержания исходных веществ (производная $\frac{dn_i}{d\tau} < 0$). Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем, и изменение количества вещества рассматривают в единице объема ($R \equiv V$). Если реакция гетерогенная и протекает на границе раздела фаз, то реакционным пространством является поверхность, и изменение количества вещества относят к единице площади поверхности ($R \equiv S$). В условиях проведения реакции при постоянном значении объема (для гомогенных реакций) или площади раздела фаз (в случае гетерогенной реакции) объем или площадь соответственно могут быть внесены в дифференциал и тогда скорость может быть выражена через изменение концентрации $\left(w_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau} \right)$, объемной или поверхностной соответственно.

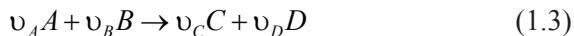
Далее в основном мы будем рассматривать гомогенные реакции и лишь в некоторых случаях гетерогенные.

Иногда для практических расчетов помимо истинной скорости (w), определяемой производной $\left(w_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau} \right)$, используют понятие средней скорости (\bar{w}) в определенном интервале времени:

$$\bar{w}_i = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta \tau}, \quad (1.2)$$

рассчитываемой как отношение конечной разности концентраций, отнесенной к соответствующему промежутку времени. Если использовать традиционную размерность для выражения концентрации в (моль/л), а времени в секундах, то скорость реакции будет иметь размерность: $[w] = \text{моль/л} \cdot \text{с}$.

Изменения концентраций участников реакции в любой момент времени пропорциональны друг другу, поскольку количества взаимодействующих исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции. Например, для реакции:



$$-\frac{1}{v_A} dc_A = -\frac{1}{v_B} dc_B = +\frac{1}{v_C} dc_C = +\frac{1}{v_D} dc_D.$$

Поэтому от скорости реакции по определенному компоненту путем нормирования с использованием стехиометрических коэффициентов можно перейти к общему понятию скорости химической реакции:

$$w = \frac{1}{v_A} w_A = \frac{1}{v_B} w_B = \frac{1}{v_C} w_C = \frac{1}{v_D} w_D. \quad (1.4)$$

При практических расчетах чаще используют скорость по определенному компоненту.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации, среды, в которой протекает реакция, от присутствия катализатора и его концентрации.

Основной постулат химической кинетики.

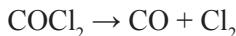
Порядок реакции и молекулярность

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом (постулатом) химической кинетики, впервые предложенным К. Гульдбергом и П. Вааге в 1864–1867 гг., который в настоящее время можно сформулировать следующим образом: *скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях.*

В соответствии с основным постулатом химической кинетики для реакции (1.3) скорость реакции можно выразить в виде следующего уравнения:

$$w = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B}. \quad (1.5)$$

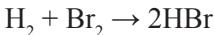
Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Он называется *константой скорости реакции* и численно равен скорости при единичных концентрациях реагирующих веществ. Сумма показателей степени $n = n_A + n_B + \dots$ называется *общим порядком реакции*, а величины n_A, n_B, \dots — *частными порядками реакции* по компонентам A и B соответственно. Порядок реакции по компонентам может быть как целым, так и дробным, как положительными, так и отрицательными, что объясняется сложным механизмом протекания реакции. Так, скорость реакции разложения фосгена



при температурах от 80 до 180 °C описывается уравнением:

$$w_{\text{COCl}_2} = -\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} = k \cdot c_{\text{COCl}_2} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{\gamma_2}, \quad (1.6)$$

а скорость реакции взаимодействия брома с водородом



описывается еще более сложным уравнением:

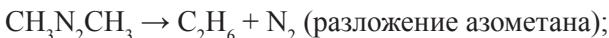
$$w_{\text{HBr}} = \frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \cdot \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}. \quad (1.7)$$

Если реакция является *элементарной*, т. е. протекает в одну стадию, механизм которой соответствует уравнению реакции, то величины n_A и n_B совпадают со стехиометрическими коэффициентами. При этом стехиометрическое уравнение должно быть записано так, чтобы коэффициенты перед формулами реагентов были бы минимальными целыми числами.

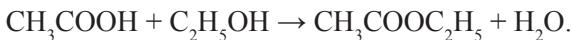
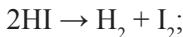
Для характеристики элементарных реакций используют понятие молекулярности.

Молекулярность — это число частиц, одновременно взаимодействующих в элементарном акте. Для простых реакций, идущих в одну стадию, молекулярность равна числу молекул исходных веществ, определяемому стехиометрическим уравнением. Если реакция идет в несколько стадий, то каждая из стадий имеет свою молекулярность. Таким образом, для многостадийных реакций порядок в интегральном (суммарном) уравнении может существенно отличаться от молекулярности, так как является комбинацией молекулярностей в различных стадиях. Учитывая, что в серии последовательных процессов скорость суммарного процесса определяется скоростью самого медленного, то зачастую и общие порядки реакции отражаются простыми целыми числами. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции.

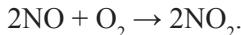
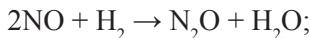
Примером мономолекулярной реакции могут служить реакции изомеризации, термического разложения, например:



Примеры бимолекулярных реакций:



Тримолекулярных реакций известно немного. Это, например, реакции:



Реакции более высокой молекулярности неизвестны, поскольку одновременное столкновение четырех и более молекул маловероятно.

В отличие от молекулярности, порядок реакции — понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает механизм реакции. Однако, зная порядок, можно судить о соответствии ему предполагаемого механизма процесса (т. е. совокупности промежуточных элементарных реакций).

С точки зрения учения о кинетике, все химические реакции обратимы, т. е. превращение протекает как в прямом, так и в обратном направлениях, но с разными скоростями. Когда скорость прямой и обратной реакций станут равными друг другу, наступает состояние химического равновесия. Однако, при определенных условиях (например, когда продукты выводятся из сферы реакции), реакции могут протекать только в одном направлении — до практически полного исчезновения исходных веществ. К таким же реакциям могут быть отнесены и те, константы равновесия которых имеют очень большие значения, и концентрации исходных веществ в состоянии равновесия пренебрежимо малы. Такие реакции называют необратимыми или односторонними.

1.2. Кинетические уравнения простых односторонних реакций

Зависимости концентраций участников реакции от времени для элементарных гомогенных, односторонних реакций нулевого, первого, второго и третьего порядка при постоянном объеме

и температуре несложно получить из основного постулата химической кинетики.

Реакции нулевого порядка $n = 0$.

Для элементарной реакции *нулевого порядка*



основной постулат химической кинетики, с учетом выражения для скорости реакции, имеет вид:

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A^0 = k. \quad (1.8)$$

Согласно (1.8), скорость реакции не зависит от концентрации и при заданной температуре реакция протекает с постоянной скоростью. Это имеет место в случаях, когда убыль вещества в результате протекания реакции восполняется поставкой его из другой фазы. Примером может служить омыление водой малорастворимых в воде сложных эфиров в присутствии эфирного слоя.

Нулевой порядок наблюдается также, если скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул. Например, при фотохимических реакциях определяющим фактором может служить количество поглощенного света, а не концентрация веществ.

Часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Проинтегрируем выражение (1.8), разделив переменные:

$$-\int_{c_0}^c dc_A = \int_0^\tau k \cdot d\tau. \quad (1.9)$$

Получим

$$c_0 - c = k \cdot \tau \quad \text{или} \quad c = c_0 - k \cdot \tau, \quad (1.10)$$

где c_0 — начальная концентрация исходного вещества A , отвечающая моменту времени, равному нулю; c — концентрация этого

же вещества к моменту времени τ . Согласно (1.10), концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем (рис. 1.1). Размерность константы скорости совпадает с размерностью скорости.

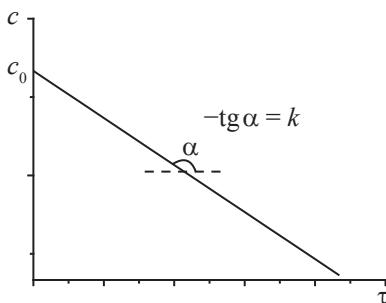


Рис. 1.1. Зависимость концентрации исходного вещества A от времени для реакции нулевого порядка

Размерность константы скорости для реакции нулевого порядка $[k] = \text{моль}/\text{л} \cdot \text{с}$.

В кинетике часто используется понятие времени (периода) полупревращения, т. е. времени, за которое пропреагирует половина исходного вещества, $\tau_{\frac{1}{2}}$. Подставляя в уравнение (1.10) $c = \frac{c_0}{2}$, найдем время полупревращения:

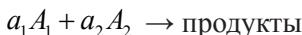
$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2 \cdot k}. \quad (1.11)$$

Реакции первого порядка $n = 1$.

Для элементарной реакции (или стадии) *первого порядка*



или для частного случая формально простой реакции первого порядка по веществу A_1 , например



(по веществу A_2 порядок реакции равен нулю, например, при избытке A_2) выражение основного постулата химической кинетики запишется следующим образом:

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A. \quad (1.12)$$

Уравнением первого порядка могут описываться скорости мономолекулярных реакций (изомеризация, термическое разложение), а также ряд реакций с более сложным механизмом, например гидролиза сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы. Эта реакция бимолекулярная, однако из-за избытка воды скорость зависит только от концентрации сахарозы.

Разделив переменные в уравнении (1.12), получим:

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k \cdot d\tau. \quad (1.13)$$

Интегрирование выражения (1.13) дает:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^\tau k \cdot d\tau \quad \text{и} \quad \ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau. \quad (1.14)$$

Тогда для константы скорости и концентрации реагирующего вещества в любой момент времени получим:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} \quad \text{и} \quad c = c_0 \cdot e^{-k \cdot \tau}. \quad (1.15)$$

Из (1.15) видно, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность, обратную времени ($\text{время})^{-1}$, например с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} , и не зависит от единиц измерения концентрации. Согласно (1.15), концентрация реагирующего вещества убывает со временем, как показано на рис. 1.2.

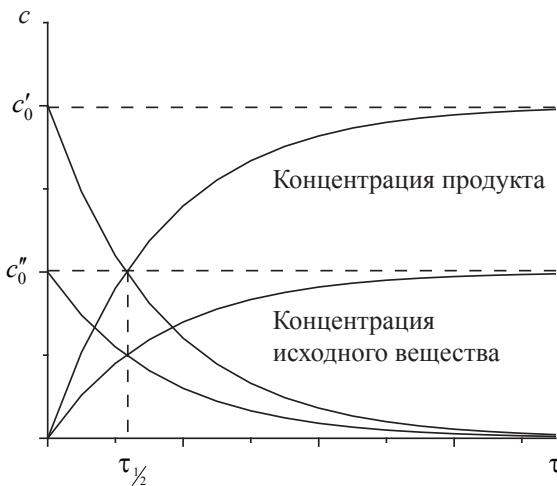


Рис. 1.2. Зависимость концентрации исходного вещества A от времени для реакции первого порядка

При подстановке в уравнение (1.15) $c = \frac{c_0}{2}$ получаем выражение для времени полупревращения $\tau_{1/2}$ реакции первого порядка, которое для мономолекулярных реакций еще называют периодом полураспада:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (1.16)$$

Как видно, время полупревращения не зависит от исходной концентрации реагирующего вещества (рис. 1.2) и обратно пропорционально константе скорости реакции.

Простое преобразование уравнения (1.15) к виду $\ln c = \ln c_0 - k\tau$ показывает, что зависимость концентрации исходного вещества от времени может быть линеаризована при использовании полулогарифмических координат $\ln c = f(\tau)$ (рис. 1.3), и ее также можно применять для определения константы скорости из экспериментальных данных.

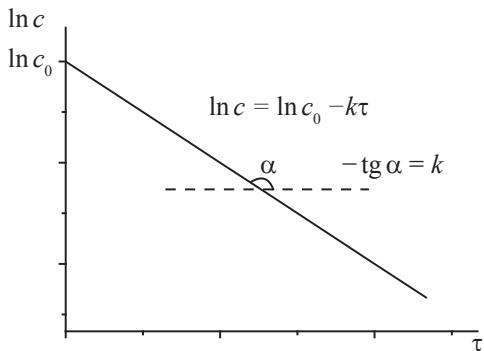


Рис. 1.3. Зависимость $\ln c = f(\tau)$ для реакции первого порядка

При кинетическом изучении реакции первого порядка вместо концентраций можно использовать любые другие величины, которые меняются пропорционально концентрации, так как в уравнение (1.15) входит отношение концентраций. Например, концентрации можно заменить через количество исходного вещества в системе:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k \cdot \tau, \quad (1.17)$$

где $a = c_0 \cdot V$ — начальное количество вещества; $a-x = c \cdot V$ — количество вещества, которое осталось во всем объеме V системы к моменту времени τ ; x — количество прореагированного вещества.

Преобразуя уравнение (1.17), можно получить зависимость количества прореагированного вещества к моменту времени τ :

$$\frac{a}{a-x} = e^{k \cdot \tau},$$

$$a-x = a \cdot e^{-k \cdot \tau},$$

$$x = a - a \cdot e^{-k \cdot \tau} = a \cdot (1 - e^{-k \cdot \tau}). \quad (1.18)$$

Реакции второго порядка $n = 2$.

Для элементарной реакции (или стадии) второго порядка, когда в элементарном акте реагируют две одинаковые частицы



или



основной постулат химической кинетики имеет вид

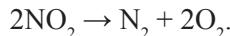
$$w = k \cdot c_A^2 \quad (1.21)$$

и

$$w = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.22)$$

соответственно.

Примерами реакций, скорость которых описывается уравнением второго порядка, являются: взаимодействие йода с водородом с образованием йодистого водорода, разложение йодистого водорода, омыление ацетоуксусного эфира щелочью, а также разложение диоксида азота



Разделив переменные в уравнении (1.21), получим:

$$-\frac{dc_A}{c_A^2} = k \cdot d\tau. \quad (1.23)$$

Интегрирование выражения (1.23) дает:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^\tau k \cdot d\tau, \quad (1.24)$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau \Rightarrow \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot \tau \Rightarrow \frac{c_0 - c}{cc_0} = k \cdot \tau. \quad (1.25)$$

В этом случае от времени линейно зависит $\frac{1}{c}$ (рис. 1.4).

Размерность константы скорости реакции второго порядка ($\text{время}^{-1} \cdot \text{конц}^{-1}$) зависит от размерности, в которой выражено не только время, но и концентрация. Если время выражено в секундах, а концентрация в (моль/л), то размерность константы $\text{л/моль} \cdot \text{с}$.

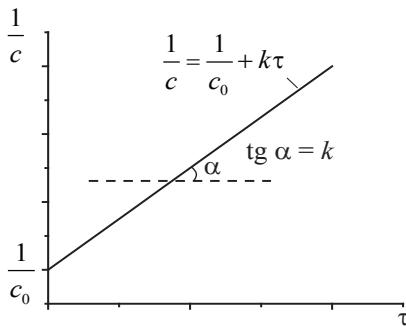


Рис. 1.4. Зависимость обратной концентрации исходного вещества от времени для реакции второго порядка

Подставляя в (1.25) $c = \frac{c_0}{2}$, найдем время полупревращения:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} \right) \Rightarrow \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot c_0}. \quad (1.26)$$

В реакциях второго порядка время полупревращения $\tau_{\frac{1}{2}}$ обратно пропорционально концентрации исходного вещества.

Уравнения (1.25) и (1.26) получаются и в том случае, если реагируют разные частицы согласно реакции (1.20), при равенстве концентраций исходных веществ ($c_A = c_B$).

Если в элементарной реакции реагируют две разные частицы с разными концентрациями, то выражение для скорости можно представить в виде:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = k \cdot c_A \cdot c_B. \quad (1.27)$$

Обозначим начальные концентрации веществ A и B как a и b соответственно, а количество A и B , вступивших во взаимодействие ко времени τ , как x . Тогда текущие концентрации веществ A и B соответственно равны $c_A = a - x$ и $c_B = b - x$, уравнение (1.27) примет вид:

$$-\frac{d(a-x)}{d\tau} = k \cdot (a-x) \cdot (b-x). \quad (1.28)$$

Разделив переменные в уравнении (1.28), получим:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = \int_0^\tau k \cdot d\tau. \quad (1.29)$$

Интегрирование рациональных дробей проводят методом неопределенных коэффициентов. Для этого разложим подынтегральное выражение на простейшие дроби:

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{\varphi_1}{(a-x)} + \frac{\varphi_2}{(b-x)}. \quad (1.30)$$

Приводя к общему знаменателю правую часть равенства (1.30), получаем

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{\varphi_1 \cdot (b-x) + \varphi_2 \cdot (a-x)}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{\varphi_1 \cdot b - \varphi_1 \cdot x + \varphi_2 \cdot a - \varphi_2 \cdot x}{(a-x) \cdot (b-x)}.$$

Поскольку знаменатели одинаковы, то можно приравнять числители дробей:

$$\varphi_1 \cdot b - \varphi_1 \cdot x + \varphi_2 \cdot a - \varphi_2 \cdot x = \varphi_1 \cdot b + \varphi_2 \cdot a - x \cdot (\varphi_1 + \varphi_2) = 1. \quad (1.31)$$

Так как в любой момент времени, отличный от нуля, $x \neq 0$, то это означает, что для выполнения равенства сумма неопределенных коэффициентов должна быть равна нулю:

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 0. \quad (1.32)$$

Тогда из уравнения (1.31) получаем, что:

$$\varphi_1 \cdot b + \varphi_2 \cdot a = 1. \quad (1.33)$$

Так как из уравнения (1.32) следует, что $\varphi_1 = -\varphi_2$, можно провести замену в уравнении (1.33):

$$-\varphi_2 \cdot b + \varphi_2 \cdot a = 1 \quad (1.34)$$

и решить его относительно φ_2 :

$$\varphi_2 = \frac{1}{a-b}. \quad (1.35)$$

Из (1.32) получим выражение для φ_1 :

$$\varphi_1 = \frac{1}{b-a}. \quad (1.36)$$

Тогда искомое разложение имеет вид:

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{1}{b-a} \cdot \frac{1}{(a-x)} + \frac{1}{a-b} \cdot \frac{1}{(b-x)}. \quad (1.37)$$

Делая подстановку полученного уравнения (1.37) в уравнение (1.29) и интегрируя его

$$\int_0^x \frac{1}{b-a} \cdot \frac{dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{1}{a-b} \cdot \frac{dx}{(b-x)} = \int_0^\tau k \cdot d\tau, \quad (1.38)$$

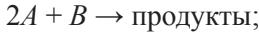
получим

$$-\frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{a-x}{a} - \frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b-x}{b} = k \cdot \tau, \quad (1.39)$$

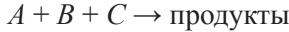
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b \cdot (a-x)}{a \cdot (b-x)} = k \cdot \tau. \quad (1.40)$$

Реакции третьего порядка $n = 3$.

Уравнения элементарных реакций *третьего порядка*



или



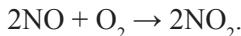
можно описать соответствующими выражениями для скорости реакций:

$$w = k \cdot c_A^3, \quad (1.41)$$

$$w = k \cdot c_A^2 \cdot c_B, \quad (1.42)$$

$$w = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C. \quad (1.43)$$

Примером реакции, скорость которой описывается уравнением третьего порядка, является реакция окисления оксида азота (II) до диоксида:



Разделив переменные в уравнении (1.41), получим:

$$-\frac{dc_A}{c_A^3} = k \cdot d\tau. \quad (1.44)$$

Интегрирование выражения (1.44) дает:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc_A}{c_A^3} = \int_0^\tau k \cdot d\tau \quad \text{и} \quad \frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k \cdot \tau. \quad (1.45)$$

В данном случае от времени линейно зависит $\frac{1}{c^2}$ (рис. 1.5).

Подставляя в (1.45) $c = \frac{c_0}{2}$, получаем выражение для времени полупревращения:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{4}{2c_0^2} - \frac{1}{2c_0^2} \right) \Rightarrow \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k \cdot c_0^2}. \quad (1.46)$$

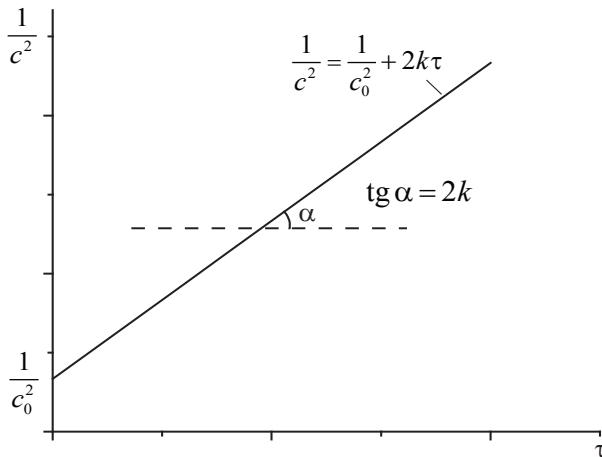


Рис. 1.5. Зависимость квадрата обратной концентрации исходного вещества от времени для реакции третьего порядка

В реакциях третьего порядка время полупревращения обратно пропорционально квадрату концентрации исходных веществ. Видно, что константа скорости третьего порядка имеет размерность (время⁻¹ · конц⁻²), например л²/моль² · с.

Уравнения (1.45) и (1.46) получаются и в том случае, если реагируют разные частицы, согласно вышеприведенным реакциям, с одинаковыми концентрациями ($c_A = c_B = c_C$).

Аналогичным способом, как это было сделано для реакции второго порядка, можно получить выражение для концентраций реагирующих веществ от времени при их неравных друг другу исходных концентрациях:

$$\frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right] = k \cdot \tau. \quad (1.47)$$

Аналитические интегральные уравнения, описывающие изменение концентраций исходных веществ от времени, размерности

констант скоростей и выражения для времени полупревращения, полученные в данном разделе, сведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Кинетические уравнения односторонних реакций
различных порядков**

| Порядок реакции | Кинетическое уравнение | Размерность константы скорости | $\tau_{\frac{1}{2}}$ |
|--------------------|--|---|---|
| 0 | $c_0 - c = k \cdot \tau$ | $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$ | $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2 \cdot k}$ |
| 1 | $\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau$ | с^{-1} | $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$ |
| 2 | $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau$ | $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ | $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot c_0}$ |
| 3 | $\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k \cdot \tau$ | $\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$ | $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k \cdot c_0^2}$ |

1.3. Способы определения порядков реакций

Исходными данными для кинетического анализа служат полученные в опыте кинетические кривые, отражающие зависимость изменения концентрации исходных веществ или продуктов реакции от времени (рис. 1.6). Применяемые в кинетике для этой цели методы условно можно разделить на химические и физические.

Химические методы сводятся к непосредственному измерению концентраций в ходе протекания реакции. Для этого из реакционного пространства через определенные промежутки времени отбирают небольшие пробы. Путем быстрого охлаждения или химическими способами резко замедляют протекающие в них реакции и проводят химический анализ. Иногда реакцию начинают одновременно в нескольких термостатированных сосудах, и через различные промежутки времени сосуды поочередно быстро охлаждают и анализируют состав смеси.

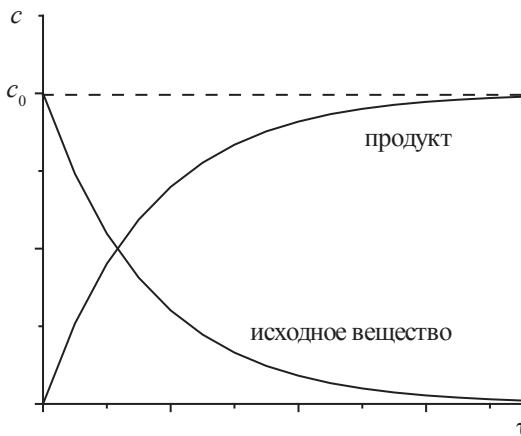


Рис. 1.6. Кинетические кривые

Более удобными являются *физические методы* контроля, поскольку они не нарушают течения реакции. Например, контроль за ходом процесса (изменением концентрации реагирующих веществ или продуктов) можно проводить по поглощению света определенной длины волны, по вращению плоскости поляризации, по электропроводности, и т. д. Если реакция идет в газовой фазе и сопровождается изменением числа молей участников, то необходимые сведения можно получить из измерений давления или объема, если реакция протекает при постоянном давлении.

Указанные методы применимы к сравнительно медленно протекающим реакциям, в которых заметное количество продукта образуется за секунды, минуты или даже часы. Для изучения скоростей быстрых реакций, завершающихся в течение миллисекунд или быстрее, используются специальные методы (релаксации, импульсного фотолиза, струйные методы).

Для реакции



зависимость скорости от концентрации исходных веществ описывается выражением:

$$w = k \cdot c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot \dots, \quad (1.49)$$

где n_1, n_2, \dots — порядок реакции по компонентам A_1, A_2 и т. д.

Общий порядок реакции равен сумме порядков реакции по отдельным исходным веществам:

$$n = n_1 + n_2 + \dots \quad (1.50)$$

Обычно сначала определяют порядок реакции по отдельным компонентам, а потом общий порядок по уравнению (1.50). Для того чтобы скорость реакции в уравнении (1.49) зависела только от концентрации одного из исходных веществ, используют способ избыточных концентраций.

Способ избыточных концентраций. Эксперимент проводят сначала в условиях, когда концентрация исходного вещества A_2 по сравнению с веществом A_1 была избыточной. При протекании реакции считаем, что меняется только концентрация вещества A_1 , а концентрация вещества A_2 остается практически постоянной и ее можно внести в константу. Тогда уравнение (1.49) примет вид:

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = k' \cdot c_1^{n_1}. \quad (1.51)$$

Затем проводим реакцию при избытке вещества A_1 по сравнению с веществом A_2 . Тогда уравнение (1.49) преобразуется к виду:

$$-\frac{dc_2}{d\tau} = k'' \cdot c_2^{n_2}. \quad (1.52)$$

Далее определяем порядок реакции по данному исходному веществу одним из перечисленных ниже способов и рассчитываем общий порядок реакции по формуле (1.50).

Способы определения частных порядков подразделяются на дифференциальные и интегральные.

Дифференциальные способы сводятся к построению зависимостей концентрации компонентов от времени (кинетические кривые) и проведению графического дифференцирования, путем построения касательных в разных точках кинетической кривой (рис. 1.7, *a*). Тангенсы углов наклона касательных равны производным от концентрации по времени $\left(\frac{dc}{d\tau}\right)$, т. е. скорости реакции по данному веществу w в данный момент времени. Полученные результаты представляют в логарифмических координатах $\lg w = f(\lg c)$. Если прологарифмировать уравнение $w = k \cdot c^n$, получим:

$$\lg w = \lg k + n \cdot \lg c. \quad (1.53)$$

График зависимости $\lg w$ от $\lg c$ должен быть прямой (рис. 1.7, *б*), тангенс угла наклона которой равен порядку реакции по данному компоненту, а отрезок на оси ординат на этом графике дает значение $\lg k$.

При таком расчете порядок по данному веществу может получиться и нецелочисленным. Если экспериментальные точки не располагаются на прямой, это указывает на то, что уравнение (1.53) не соответствует опытным данным, и скорость реакции зависит от концентрации по более сложной зависимости, чем простой степенной закон.

Предложенный метод может быть модифицирован. Вместо построения одной кинетической кривой на протяженном участке времени (рис. 1.7, *a*) и определения скоростей в различные моменты времени можно воспользоваться определением начальных скоростей реакции (w_0) при использовании различных начальных концентраций (c_0). Дальнейший анализ результатов проводят по аналогичному уравнению:

$$\lg w_0 = \lg k + n \cdot \lg c_0. \quad (1.54)$$

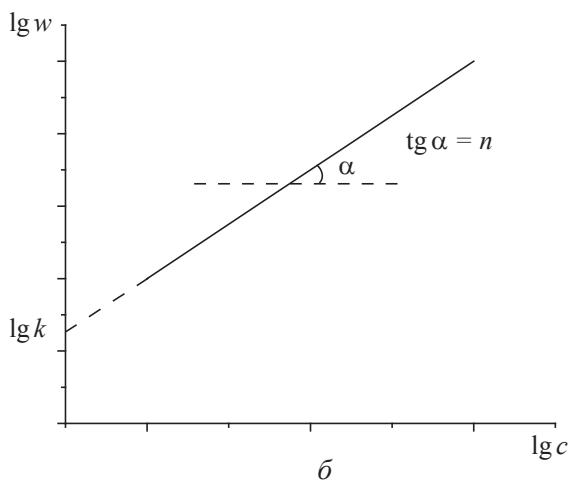
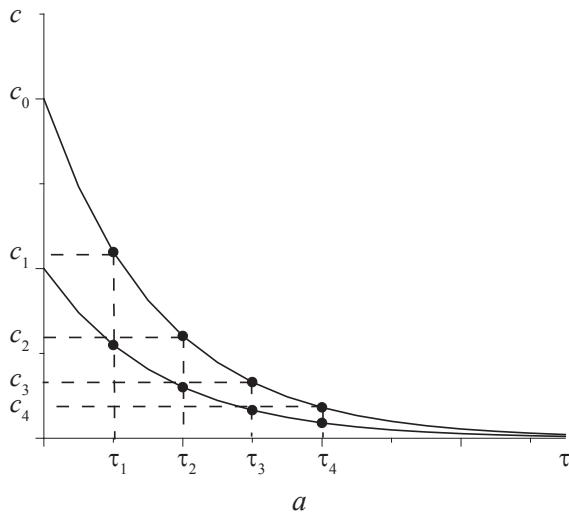


Рис. 1.7. Кинетические кривые (а) и логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации (б)

Основной недостаток графического дифференцирования заключается в большой погрешности при оценке тангенсов углов

наклона касательных в разных точках кинетической кривой и, следовательно, большой погрешности при оценке скорости реакции. В современных условиях для экспериментальных точек кинетической кривой подбирают сглаживающее уравнение, которое можно аналитически продифференцировать и рассчитать скорость реакции в различные моменты времени.

Интегральные способы

Способ подстановки применяется только в случае целочисленных значений порядка реакции по данному веществу.

В предыдущем разделе нами были получены интегральные выражения для расчета концентраций исходного вещества от времени для реакций различных порядков:

$$c_0 - c = k_0 \cdot \tau \quad \text{при } n_1 = 0, \quad (1.55)$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 \cdot \tau \quad \text{при } n_1 = 1, \quad (1.56)$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{\text{II}} \cdot \tau \quad \text{при } n_1 = 2, \quad (1.57)$$

$$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k_{\text{III}} \cdot \tau \quad \text{при } n_1 = 3. \quad (1.58)$$

Последовательно подставляя в эти уравнения опытные значения концентрации исследуемого вещества в разные моменты времени протекания реакции, вычисляют значение k . Если использование одного из этих уравнений дает постоянную величину константы скорости k , то реакция имеет соответствующий порядок.

Часто более удобным бывает графическая проверка применимости кинетических уравнений.

Перепишем уравнения (1.55), (1.56), (1.57) и (1.58) в виде:

$$c = c_0 - k_0 \cdot \tau \quad \text{при } n_1 = 0, \quad (1.59)$$

$$\ln c = \ln c_0 - k_1 \cdot \tau \quad \text{при } n_1 = 1, \quad (1.60)$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_{II} \cdot \tau \quad \text{при } n_1 = 2, \quad (1.61)$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2 \cdot k_{III} \cdot \tau \quad \text{при } n_1 = 3. \quad (1.62)$$

По приведенным уравнениям видно, что график зависимости концентрации рассматриваемого исходного вещества от времени будет выражаться прямой линией в разных координатах в зависимости от порядка по данному веществу: при $n_1 = 0$ — в координатах $c = f(\tau)$; при $n_1 = 1$ — в координатах $\ln c = f(\tau)$; при $n_1 = 2$ — в координатах $\frac{1}{c} = f(\tau)$; при $n_1 = 3$ — в координатах $\frac{1}{c^2} = f(\tau)$.

Если опытные данные не удовлетворяют ни одному из уравнений для целочисленных значений n_1 , то это может означать, что реакция характеризуется более сложным кинетическим уравнением.

Способ определения времени полупревращения. Подставляя в уравнения (1.55), (1.56), (1.57) и (1.58) $c = \frac{c_0}{2}$, получаем:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2 \cdot k_0} \quad \text{при } n_1 = 0, \quad (1.63)$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \text{при } n_1 = 1, \quad (1.64)$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_{II} \cdot c_0} \quad \text{при } n_1 = 2, \quad (1.65)$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k_{III} \cdot c_0^2} \quad \text{при } n_1 = 3. \quad (1.66)$$

Для определения порядка проводят опыты с разными начальными концентрациями и находят соответствующее значение времени, за которое концентрация исходного вещества уменьшилась в два раза. Подставляя в уравнения (1.63)–(1.66) исходные концентрации исследуемого вещества и соответствующее время полупревращения, вычисляют значение константы скорости k . Если использование одного из этих уравнений дает постоянное значение k , то реакция имеет соответствующий порядок. Отметим, что при $n_1 = 1$ время полупревращения не будет зависеть от начальной концентрации исследуемого вещества.

Если порядок реакции нецелочисленный, то удобно получить обобщенное выражение для времени полупревращения при любом порядке n_1 .

Разделив переменные в уравнении (1.51), получим:

$$-\frac{dc_1}{c_1^{n_1}} = k_1 \cdot d\tau. \quad (1.67)$$

Интегрирование выражения (1.67) и подстановка пределов интегрирования при произвольном фиксированном значении n_1 дает:

$$\int_{c_0}^{\frac{c_0}{2}} -\frac{dc_1}{c_1^{n_1}} = \int_0^{\tau_{1/2}} k_1 \cdot d\tau, \quad (1.68)$$

$$\frac{1}{n_1 - 1} \cdot \left(\frac{2^{n_1-1}}{c_0^{n_1-1}} - \frac{1}{c_0^{n_1-1}} \right) = k_1 \cdot \tau_{1/2} \quad (1.69)$$

Преобразуя выражение (1.69), получим:

$$\frac{2^{n_1-1} - 1}{c_0^{n_1-1}} = (n_1 - 1) \cdot k_1 \cdot \tau_{1/2}. \quad (1.70)$$

Прологарифмируем уравнение (1.70) при двух различных значениях c_0 и $\tau_{\frac{1}{2}}$ (при данном n_1) и вычтем из первого уравнения второе:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{aligned} \lg(2^{n_1-1}-1)-(n_1-1)\lg c'_0 &= \lg(n_1-1) + \lg k_1 + \lg \tau'_{\frac{1}{2}} \\ \lg(2^{n_1-1}-1)-(n_1-1)\lg c''_0 &= \lg(n_1-1) + \lg k_1 + \lg \tau''_{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right. - \\ & (n_1-1) \cdot (\lg c''_0 - \lg c'_0) = \lg \tau'_{\frac{1}{2}} - \lg \tau''_{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (1.71)$$

Выразим из (1.71) порядок реакции по исследуемому веществу:

$$n_1 = \frac{\lg(\tau'_{\frac{1}{2}} / \tau''_{\frac{1}{2}})}{\lg(c''_0 / c'_0)} + 1. \quad (1.72)$$

Таким образом, измерив время полупревращения для двух различных начальных концентраций, можно рассчитать порядок реакции.

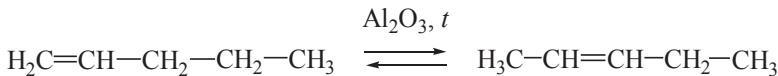
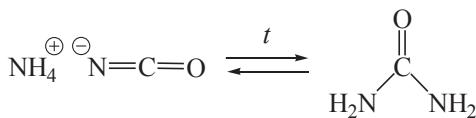
2. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

2.1. Двусторонние (обратимые) реакции

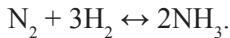
Все многообразие сложных реакций можно свести к комбинации нескольких типов простейших сложных реакций: двусторонних (обратимых), параллельных и последовательных. Скорость всего процесса зачастую является сложной функцией скоростей отдельных стадий. При анализе кинетики сложных реакций обычно принимают, что каждая отдельная стадия протекает независимо от других.

Обратимыми называют реакции, в которых, наряду с превращением исходных веществ в продукты, с заметной скоростью протекает и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества. Такие реакции идут до достижения состояния равновесия. По сути, все реакции являются обратимыми, вопрос лишь в том, как соотносятся между собой концентрации реагентов и продуктов реакции в состоянии равновесия.

К обратимым реакциям относятся, например, изомерные превращения в различных классах органических соединений:



процесс синтеза аммиака:



Рассмотрим простейший случай обратимой реакции, в которой и прямая, и обратная реакции описываются кинетическими уравнениями первого порядка:



где k_1 и k_{-1} — константы скорости прямой и обратной элементарных стадий соответственно.

Скорость протекания такой обратимой реакции будет равна разности скоростей прямой и обратной элементарных реакций:

$$w = w_1 - w_{-1} = k_1 \cdot c_A - k_{-1} \cdot c_B, \quad (2.2)$$

где w_1 и w_{-1} — скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Обозначим начальные концентрации веществ A и B как a и b соответственно, а количество вещества A , претерпевшего превращение ко времени t , как x . Тогда текущие концентрации веществ A и B равны $c_A = a - x$ и $c_B = b + x$, и уравнение (2.2) примет вид:

$$w = k_1 \cdot (a - x) - k_{-1} \cdot (b + x). \quad (2.3)$$

При достижении состояния равновесия скорости прямой и обратной реакций выровняются:

$$\begin{aligned} w_1 &= w_{-1} \\ k_1 \cdot (a - x_\infty) &= k_{-1} \cdot (b + x_\infty), \end{aligned} \quad (2.4)$$

где x_∞ — изменение концентрации через достаточно большой промежуток времени после начала реакции, когда система достигает состояния равновесия.

Простое преобразование уравнения (2.4) показывает, что отношение констант скоростей прямой и обратной реакций представляет собой константу равновесия соответствующей обратимой реакции:

$$K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{a - x_\infty}{b + x_\infty} = \frac{c_A^{\text{равнов}}}{c_B^{\text{равнов}}}. \quad (2.5)$$

Учитывая, что скорость реакции

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau},$$

выражение (2.3) принимает вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a-x) - k_{-1} \cdot (b+x). \quad (2.6)$$

Преобразуя (2.6), получим

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= k_1 \cdot a - k_1 x - k_{-1} \cdot b - k_{-1} x = \\ &= k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b - x \cdot (k_1 + k_{-1}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Вынося $(k_1 + k_{-1})$ за скобки, выражение (2.7) преобразуем к виду:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= (k_1 + k_{-1}) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} - x \right) = \\ &= (k_1 + k_{-1}) \cdot (L - x), \end{aligned} \quad (2.8)$$

где

$$L = \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}}.$$

Физический смысл константы L можно понять из анализа уравнения (2.8). При $\tau \rightarrow \infty$ скорость реакции стремится к нулю: $\frac{dx}{d\tau} \rightarrow 0$. Так как в правой части уравнения (2.8) сумма констант скоростей прямой и обратной реакций (первая скобка) не может быть равна нулю, то, следовательно, к нулю должна стремиться вторая скобка. Это приводит к тому, что $L = x_\infty$, т. е. соответствует количеству вещества, претерпевшего превращение от начала реакции до достижения состояния равновесия.

Разделив числитель и знаменатель на k_{-1} и учитывая соотношение (2.5), можно преобразовать соотношение для L к виду:

$$L = \frac{K_p \cdot a - b}{K_p + 1}. \quad (2.9)$$

Разделив переменные в уравнении (2.8), получим:

$$\frac{dx}{L-x} = (k_1 + k_{-1}) \cdot d\tau. \quad (2.10)$$

Интегрирование выражения (2.10) дает:

$$\int_0^x \frac{dx}{L-x} = \int_0^\tau (k_1 + k_{-1}) \cdot d\tau, \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} -\ln(L-x) + \ln L &= (k_1 + k_{-1}) \cdot \tau \\ \ln \frac{L}{L-x} &= (k_1 + k_{-1}) \cdot \tau. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Изменение концентрации участников реакции показано на рис. 2.1.

При экспериментальном изучении кинетики обратимых реакций используют *метод релаксации*.

Релаксацией называют постепенный переход системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в состояние термодинамического равновесия. Скорость релаксации характеризуется временем t , за которое измеряемая характеристика изменяется в несколько раз. В зависимости от типа процесса время релаксации может иметь разную величину: от 10^{-18} с — для сверхбыстрых процессов до 10^6 лет — для очень медленных.

В методе релаксации реагирующую систему первоначально приводят в состояние равновесия при определенных условиях. Затем быстро изменяют один из параметров (например, температуру или давление) и следят за эволюцией системы в сторону нового состояния равновесия.

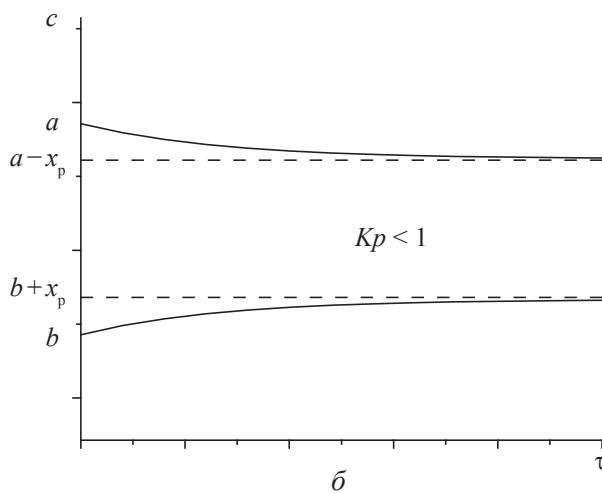
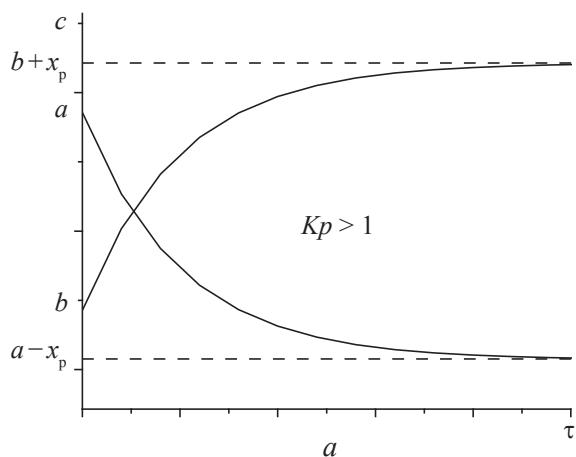


Рис. 2.1. Кинетические кривые обратимой реакции первого порядка

Для обратимой реакции первого порядка время релаксации

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}, \quad (2.13)$$

и уравнение (2.12) можно записать как:

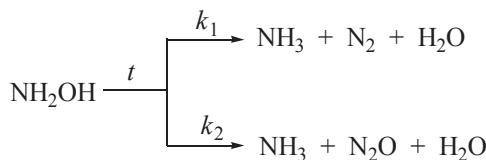
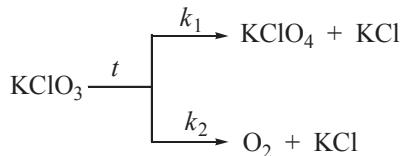
$$\ln \frac{L}{L-x} = \frac{\tau}{t}. \quad (2.14)$$

Для быстрых ионных реакций в растворах используют метод температурного скачка, заключающийся в том, что через ячейку с раствором разряжают высоковольтный конденсатор. Таким образом можно повысить температуру на 2–10 °С за 10^{-6} с. За изменением состава следят по электропроводности или спектрофотометрически. Это позволяет измерять время релаксации от 1 до 10^{-6} с.

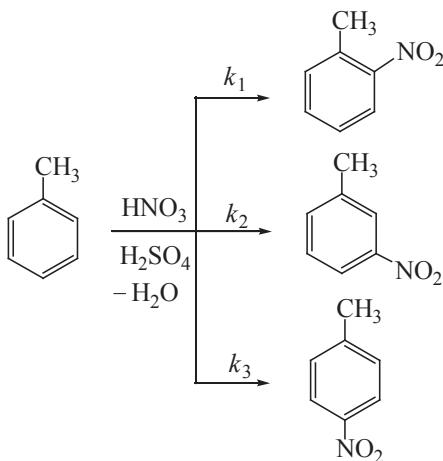
2.2. Параллельные односторонние реакции

Параллельными называют такие реакции, в которых взятые вещества реагируют одновременно в двух и более направлениях.

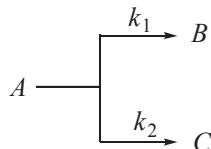
Примерами этих реакций могут служить разложение бертолетовой соли и гидроксилиамина:



нитрование толуола, при котором получается смесь, содержащая *ортоп*-, *мета*- и *пара*-нитротолуол.



Рассмотрим гомогенную реакцию в закрытой системе, когда вещество *A* одновременно претерпевает мономолекулярное превращение в вещества *B* и *C*, причем обе параллельные элементарные односторонние реакции имеют первый порядок по исходному веществу *A*:



где k_1 и k_2 — константы скорости первой и второй реакции соответственно.

Запишем выражения для скоростей обеих реакций:

$$w_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x), \quad (2.15)$$

$$w_2 = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2 \cdot (a - x), \quad (2.16)$$

где x_1 и x_2 — концентрация веществ *B* и *C* соответственно к моменту времени τ ; a — исходная концентрация вещества *A*; $x = x_1 + x_2$ — убыль вещества *A* к моменту времени τ .

Общая скорость расходования вещества A равна сумме скоростей реакций по обоим направлениям:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau},$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x) + k_2 \cdot (a - x). \quad (2.17)$$

Преобразуем выражение (2.17) к виду

$$\frac{dx}{d\tau} = (a - x) \cdot (k_1 + k_2). \quad (2.18)$$

Разделив переменные в уравнение (2.18), получим:

$$\frac{dx}{(a - x)} = (k_1 + k_2) \cdot d\tau. \quad (2.19)$$

Интегрирование выражения (2.19) дает:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)} = \int_0^\tau (k_1 + k_2) \cdot d\tau, \quad (2.20)$$

$$-\ln(a - x) + \ln a = (k_1 + k_2) \cdot \tau,$$

$$\ln \frac{a}{a - x} = (k_1 + k_2) \cdot \tau. \quad (2.21)$$

Форма полученного уравнения совпадает с таковым для простой реакции первого порядка с той лишь разницей, что на месте константы скорости стоит сумма констант скоростей параллельных реакций.

Для получения еще одного уравнения связи констант скоростей k_1 и k_2 , поделим уравнение (2.15) на (2.16):

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (2.22)$$

Интегрирование выражения (2.22) после разделения переменных в пределах от 0 до x_1 и x_2 , дает:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (2.23)$$

Таким образом, соотношение концентраций продуктов параллельных реакций в любой момент времени постоянно и соответствует отношению констант скоростей этих реакций.

Кинетические кривые для рассмотренного случая показаны на рис. 2.2.

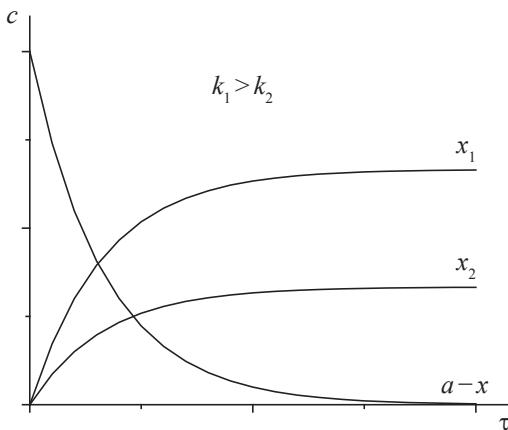
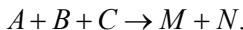
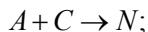
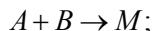


Рис. 2.2. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка

2.3. Сопряженные реакции

Особую группу представляют собой *сопряженные реакции*, когда самопроизвольно идущая в системе реакция вызывает проекание другой реакции, неосуществимой в отсутствие первой. Это явление называется химической индукцией.

Сопряженные реакции можно представить в виде схемы:

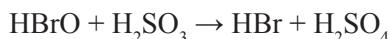
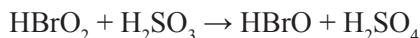
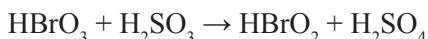


При взаимодействии веществ A и B образуется вещество M . Вещество A не взаимодействует с веществом C в отсутствие вещества B , а при одновременном взаимодействии веществ A , B и C в качестве продуктов реакции образуются вещества M и N . Таким образом, вещество B , реагируя с веществом A , вызывает реакцию между A и C .

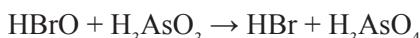
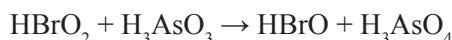
Вещество A , участвующее в обеих реакциях, называется *актором*; вещество B , реагирующее с актором и индуцирующее реакцию A с C , называется *индуктором*. Вещество C , взаимодействие которого с актором возможно только при наличии химической индукции, называется *акцептором*.

Примером сопряженных реакций может служить реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота HBrO_3 окисляет H_2SO_3 , но не окисляет H_3AsO_3 . При действии HBrO_3 на смесь H_2SO_3 и H_3AsO_3 окисляются обе кислоты. Причины такого поведения можно объяснить при рассмотрении механизмов протекания соответствующих процессов.

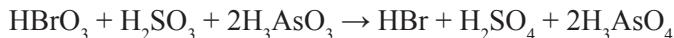
Процесс окисления H_2SO_3 идет по стадиям:



Промежуточные вещества HBrO_2 и HBrO окисляют мышьяковистую кислоту до мышьяковой:



Суммарная реакция:



В рассмотренной реакции:

HBrO_3 — актор;

H_2SO_3 — индуктор;

H_3AsO_3 — акцептор.

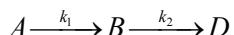
Еще одним примером сопряженных реакций является реакция окисления пероксидом водорода бензола или йодоводорода, которые могут идти лишь в том случае, если параллельно с ними протекает реакция окисления пероксидом водорода двухвалентного железа.

Количественной характеристикой эффективности химической индукции является *степень индукции*, равная отношению скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора:

$$I = \frac{w_{\text{акцептора}}}{w_{\text{индуктора}}} = \frac{\Delta c_{\text{акцептора}}}{\Delta c_{\text{индуктора}}}. \quad (2.24)$$

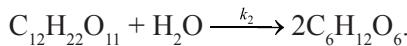
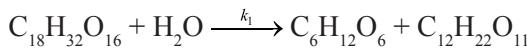
2.4. Односторонние последовательные реакции

Многие сложные реакции состоят из нескольких последовательных элементарных стадий. При этом промежуточные вещества, которые образуются в одной стадии, расходуются в последующей:



Примером последовательных реакций является гидролиз трисахаридов, протекающий в две последовательные стадии.

В первой получаются дисахарид и моносахарид, а во второй дисахарид расщепляется до моносахарида:



В общем случае число стадий может быть больше двух. Кинетика последовательных реакций описывается системой дифференциальных уравнений, которая может быть решена методами численного интегрирования. В аналитическом виде получаются решения только для совокупности последовательных односторонних реакций первого порядка.

Обозначим концентрации веществ A , B и D в момент времени τ через:

$a - x$ — текущая концентрация вещества A ;

x — уменьшение концентрации вещества A и количество образовавшегося вещества B ;

$x - y$ — текущая концентрация вещества B ;

y — концентрация вещества D .

Запишем выражения для скорости первой и второй реакции:

$$w_1 = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = k_1(a-x),$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x), \quad (2.25)$$

$$w_2 = \frac{dy}{d\tau} = k_2(x-y). \quad (2.26)$$

Разделив переменные в уравнении (2.25), получим:

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 \cdot d\tau. \quad (2.27)$$

Интегрирование выражения (2.27) дает:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^\tau k_1 \cdot d\tau$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 \cdot \tau. \quad (2.28)$$

Выразим из (2.28) x :

$$\frac{a}{a-x} = e^{k_1 \cdot \tau},$$

$$a - x = a \cdot e^{-k_1 \cdot \tau},$$

$$x = a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}). \quad (2.29)$$

Подставим выражение для x в уравнение (2.26):

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2 \cdot a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - k_2 \cdot y. \quad (2.30)$$

Для решения данного дифференциального уравнения временно приравняем один из его членов к нулю:

$$\frac{dy}{d\tau} = -k_2 \cdot y. \quad (2.31)$$

Интегрирование (2.31) дает:

$$\int \frac{dy}{y} = - \int k_2 \cdot d\tau$$

$$\ln y = -k_2 \cdot \tau + \ln z, \quad (2.32)$$

где константа интегрирования, обозначенная $\ln z$, не является истинной константой, а зависит от времени вследствие того, что второе слагаемое уравнения (2.30) было приравнено к нулю. Для

того чтобы найти эту константу интегрирования, выразим из (2.32) y :

$$y = z \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} \quad (2.33)$$

и проделаем обратную интегрированию процедуру, т. е. продифференцируем (2.33) по времени (учитывая, что z является некоторой функцией времени):

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{dz}{d\tau} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - z \cdot k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}. \quad (2.34)$$

Используя уравнение (2.33), выражение (2.34) можно преобразовать к виду:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{dz}{d\tau} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - k_2 \cdot y. \quad (2.35)$$

Приравняем (2.35) и (2.30):

$$\begin{aligned} \frac{dz}{d\tau} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - k_2 \cdot y &= k_2 \cdot a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - k_2 \cdot y \\ \frac{dz}{d\tau} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} &= k_2 \cdot a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Разделим переменные в уравнении (2.36):

$$\begin{aligned} dz &= k_2 \cdot a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) \cdot e^{k_2 \cdot \tau} \cdot d\tau, \\ dz &= k_2 \cdot a \cdot (e^{k_2 \cdot \tau} - e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau}) \cdot d\tau. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Интегрирование (2.37) дает:

$$\begin{aligned} \int dz &= \int k_2 \cdot a \cdot e^{k_2 \cdot \tau} \cdot d\tau - \int k_2 \cdot a \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} \cdot d\tau \\ z &= k_2 \cdot a \cdot \frac{1}{k_2} \cdot e^{k_2 \cdot \tau} - k_2 \cdot a \cdot \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} + \text{const.} \end{aligned} \quad (2.38)$$

В данном случае константа интегрирования уже является истинной константой, не зависящей от времени. Подставим (2.38) в (2.33):

$$y = e^{-k_2 \cdot \tau} \cdot \left(k_2 \cdot a \cdot \frac{1}{k_2} \cdot e^{k_2 \cdot \tau} - k_2 \cdot a \cdot \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} + \text{const} \right),$$

$$y = a - \frac{k_2 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} + \text{const} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}. \quad (2.39)$$

В заключение осталось лишь определить константу интегрирования в уравнении (2.39). Чаще всего это делается из граничных условий. В момент времени $\tau = 0$ концентрация вещества D равна нулю ($y = 0$), тогда:

$$\text{const} = -a + \frac{k_2 \cdot a}{k_2 - k_1} = \frac{-a \cdot k_2 + a \cdot k_1 + k_2 \cdot a}{k_2 - k} = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1}. \quad (2.40)$$

С учетом (2.40), получим выражение для концентрации вещества D :

$$y = a - \frac{k_2 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} + a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau},$$

$$y = a \cdot \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right). \quad (2.41)$$

Получим выражение для концентрации промежуточного продукта B ($x - y$), для чего воспользуемся полученными ранее уравнениями (2.29) и (2.41):

$$x - y = a \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - a \cdot \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right),$$

$$x - y = a \cdot \left(1 - e^{-k_1 \cdot \tau} - 1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right),$$

$$x - y = a \cdot \left(-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} - 1 \right) \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right),$$

$$x - y = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau} \right). \quad (2.42)$$

На рис. 2.3 показано изменение количества вещества A (кривая 1), B (кривая 2) и D (кривая 3) по мере протекания реакции.

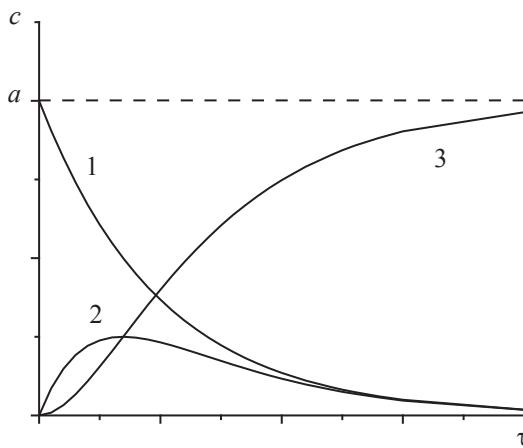


Рис. 2.3. Концентрации участников последовательных реакций первого порядка: исходного вещества A (кривая 1), промежуточного продукта B (кривая 2) и продукта реакции D (кривая 3)

Прохождение кривой 2 через максимум означает, что промежуточное вещество B сначала накапливается, а потом исчезает. Координаты этого максимума (τ_{\max} , $c_{B\max}$) легко определяются из условия $\frac{dc_B}{d\tau} = 0$:

$$\frac{d(x - y)}{d\tau} = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left((-k_1) \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\max}} + k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\max}} \right) = 0. \quad (2.43)$$

Поскольку сомножитель $a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1}$ не может быть равен нулю ($a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \neq 0$), то нулю следует приравнять выражение в скобках:

$$-k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\max}} + k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\max}} = 0. \quad (2.44)$$

Решением уравнения (2.44) относительно τ_{\max} является:

$$k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau_{\max}} = k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau_{\max}},$$

$$\frac{e^{-k_1 \cdot \tau_{\max}}}{e^{-k_2 \cdot \tau_{\max}}} = \frac{k_2}{k_1},$$

$$e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau_{\max}} = \frac{k_2}{k_1},$$

$$(k_2 - k_1) \cdot \tau_{\max} = \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \text{и} \quad \tau_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (2.45)$$

Подставляя (2.45) в (2.42), находим концентрацию в максимуме кривой:

$$c_B = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{\frac{-k_1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{\frac{-k_2}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} \right). \quad (2.46)$$

Введем новую переменную $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$. После небольших преобразований получаем:

$$c_B = a \cdot \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \left(e^{\frac{\ln \gamma}{\gamma - 1}} - e^{\frac{-\gamma \ln \gamma}{\gamma - 1}} \right)$$

И

$$\tau_{\max} = \frac{1}{k_1(\gamma - 1)} \cdot \ln \gamma. \quad (2.47)$$

Из уравнения (2.47) следует, что величина максимума на кинетической кривой для промежуточного вещества B зависит только от $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$ и не зависит от абсолютного значения констант скоростей стадий. Однако местоположение максимума на оси времени при неизменном отношении $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$ и уменьшении константы k_1 смещается в сторону больших времен. С ростом отношения $\frac{k_2}{k_1}$ максимум на кинетической кривой для промежуточного вещества становится ниже и смещается к началу координат.

Исследуем кинетическую кривую для конечного продукта (вещество D) на перегиб. В точке перегиба $\frac{\partial^2 y}{\partial \tau^2} = 0$:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = a \cdot \left(\frac{-k_1 \cdot k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + \frac{k_2 \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right), \quad (2.48)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \tau^2} = a \cdot \left(\frac{k_1 \cdot k_2^2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - \frac{k_2 \cdot k_1^2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \tau^2} = a \cdot \frac{k_1 \cdot k_2}{k_2 - k_1} \left(k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \right) = 0. \quad (2.49)$$

Поскольку множитель перед скобкой в уравнении (2.49) не может быть равен нулю ($a \cdot \frac{k_1 \cdot k_2}{k_2 - k_1} \neq 0$), следовательно:

$$k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} - k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} = 0. \quad (2.50)$$

Решением уравнения (2.50) относительно $\tau_{\text{неп}}$ является:

$$k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} = k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau},$$

$$\frac{e^{-k_1 \cdot \tau}}{e^{-k_2 \cdot \tau}} = \frac{k_2}{k_1},$$

$$e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} = \frac{k_2}{k_1},$$

$$\tau_{\text{неп}} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (2.51)$$

Сравнивая (2.51) и (2.45), можно констатировать, что перегиб на зависимости концентрации для конечного продукта D реализуется в тот же момент времени, что и максимум для концентрации промежуточного продукта B . При малых отношениях $\frac{k_2}{k_1}$ начальная часть кривой 3 практически совпадает с осью абсцисс. Этот период развития процесса называется периодом индукции.

В связи со сложностью точного анализа последовательных реакций в химической кинетике используются приближенные методы, позволяющие упростить системы дифференциальных уравнений. Основным методом такого рода является метод стационарных концентраций, предложенный М. Боденштейном. В нем предполагается, что если концентрации промежуточных веществ малы, то их можно считать стационарными, т. е. не меняющимися в течение всего процесса.

Это приближение достаточно хорошо выполняется, если промежуточные продукты обладают высокой реакционной способностью ($k_2 \gg k_1$), что наблюдается, в частности, в каталитических и цепных реакциях. Важной особенностью таких процессов является быстрое установление в системе режима, при котором разность скоростей образования и расходования промежуточных частиц становится малой по сравнению с самими скоростями. Этот режим и называется *стационарным* (точнее его называют *квазистационарным*, так как концентрации участников процессов изменяются).

Проиллюстрируем применение метода стационарных концентраций в случае двух последовательных реакций первого порядка. Кинетические уравнения имеют вид:

$$\begin{aligned}-\frac{dc_A}{d\tau} &= k_1 \cdot c_A, \\ \frac{dc_B}{d\tau} &= k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B, \\ \frac{dc_D}{d\tau} &= k_2 \cdot c_B.\end{aligned}\tag{2.52}$$

Используя условие квазистационарности, получим:

$$k_1 \cdot c_A \approx k_2 \cdot c_B.\tag{2.53}$$

С помощью последнего выражения можно исключить концентрацию промежуточного вещества B :

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_2 \cdot c_B \approx k_1 \cdot c_A.\tag{2.54}$$

В результате мы получаем, что скорость сложного процесса определяется скоростью наиболее медленной первой стадии и зависит только от одной из констант скоростей — от k_1 . Отметим, что такой же результат получается из точного решения системы дифференциальных уравнений при условии $k_2 \gg k_1$.

3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, так как при этом возрастает скорость движения реагирующих частиц, частота их столкновений, энергия сталкивающихся частиц и, как следствие, увеличивается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Из величин, входящих в выражение для скорости химической реакции, от температуры зависит только константа скорости. Концентрация не зависит от нее, а порядок реакции при не слишком большом изменении температуры обычно не меняется. Поэтому, анализируя влияние температуры на скорость химической реакции, можно рассматривать влияние температуры на константу скорости.

Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при увеличении температуры на каждые $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость гомогенной реакции увеличивается в $2 \div 4$ раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры по степенному закону:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma \quad \text{или} \quad \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (3.1)$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2 \div 4$). Величины γ для некоторых реакций приведены в табл. 3.1.

Правило Вант-Гоффа довольно грубо описывает экспериментальные данные и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Таблица 3.1

Примеры температурных коэффициентов реакций

| Реакция | Фаза | Порядок | Температурный интервал, °C | γ |
|--|---------|---------|----------------------------|----------|
| $\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$ | раствор | II | 10–45 | 1,9 |
| $\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | раствор | III | 10–32 | 2,4 |
| $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow$ | газ | II | 283–293 | 2,5 |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | раствор | I | 25–55 | 3,6 |
| $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ | газ | I | 0–65 | 3,8 |

Более точно зависимость константы скорости от температуры передает эмпирическое уравнение Аррениуса:

$$\ln k = \frac{A}{T} + C, \quad (3.2)$$

где k — константа скорости реакции, A и C — некоторые постоянные. Согласно этому уравнению, $\ln k$ линейно зависит от обратной температуры $\left(\frac{1}{T}\right)$. Постоянные A и C можно найти по экспериментальным значениям константы скорости при различных температурах.

Теоретический вывод уравнения Аррениуса сделан только для элементарных реакций, но опыт показывает, что подавляющее большинство сложных реакций также удовлетворительно подчиняются этому уравнению.

Рассмотрим реакцию первого порядка: $A \rightarrow$ продукты. Аррениус предположил, что в реакцию вступают не все молекулы, а только активные (A^*), которые образуются из обычных молекул при поглощении ими энергии (E), причем между активными и обычными молекулами существует равновесие (активные частицы могут дезактивироваться), а образование продуктов реакции из активных молекул происходит необратимо:



Константа скорости превращения активных молекул в продукты (k_2), по Аррениусу, не зависит от температуры. Влияние температуры на скорость реакции сводится только к сдвигу равновесия $A \leftrightarrow A^*$ в ту или иную сторону.

Скорость реакции (3.3) определяется концентрацией активных молекул:

$$w = k_2 \cdot [A^*]. \quad (3.4)$$

В условиях равновесия между A и A^* константа равновесия равна:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[A^*]}{[A]} = \frac{[A^*]}{c_A - [A^*]}, \quad (3.5)$$

где $[A^*]$ — равновесная концентрация активных молекул, c_A — исходная концентрация A . Поскольку равновесная концентрация активных молекул очень мала, то выражение для константы равновесия принимает вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[A^*]}{c_A}. \quad (3.6)$$

Выразим из (3.6) $[A^*]$ и подставим в (3.4):

$$\begin{aligned} [A^*] &= K_{\text{равн}} \cdot c_A, \\ w &= k_2 \cdot K_{\text{равн}} \cdot c_A. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Тогда константа скорости процесса равна:

$$k = k_2 \cdot K_{\text{равн}}. \quad (3.8)$$

Прологарифмируем выражение для константы скорости (3.8), с последующим дифференцированием его по температуре:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln k_2 + \ln K_{\text{равн}}, \\ \frac{d \ln k}{dT} &= \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_{\text{равн}}}{dT}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

С учетом того, что k_2 — величина постоянная, температурная зависимость константы скорости определяется уравнением изохоры Вант-Гоффа для константы равновесия:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_{\text{равн}}}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (3.10)$$

где ΔU — тепловой эффект реакции активации $A \rightarrow A^*$ при постоянном объеме, который называют энергией активации E_A , R — универсальная газовая постоянная.

Интегрируя (3.10) и обозначая $\Delta U = E_A$,

$$\int d \ln k = \int \frac{E_A}{RT^2} dT,$$

записав константу интегрирования в логарифмической форме, получаем уравнение Аррениуса

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A, \quad (3.11)$$

или

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (3.12)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A — энергия активации, характеризующая необходимый избыток энергии (по сравнению со средним уровнем), которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была возможной. Энергия активации также не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50–100 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса можно интерпретировать как долю молекул, энергия которых превышает E_A при данной температуре. В случае сложных реакций параметр E_A не имеет простого физического смысла и является некоторой функцией энергии активации отдельных стадий. Поэтому

ее правильнее называть эффективной энергией активации, еще ее называют аррениусовой, или опытной энергией активации. Множитель A в случае сложных реакций также необходимо рассматривать как эмпирический параметр.

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах по уравнению:

$$\begin{aligned} \int_{k_1}^{k_2} d \ln k &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_A}{RT^2} dT, \\ \ln \frac{k_2}{k_1} &= -\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \\ E_A &= \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

или более точно — по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого строят зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 3.1). Тангенс угла наклона полученной прямой равен $\left(-\frac{E_A}{R}\right)$.

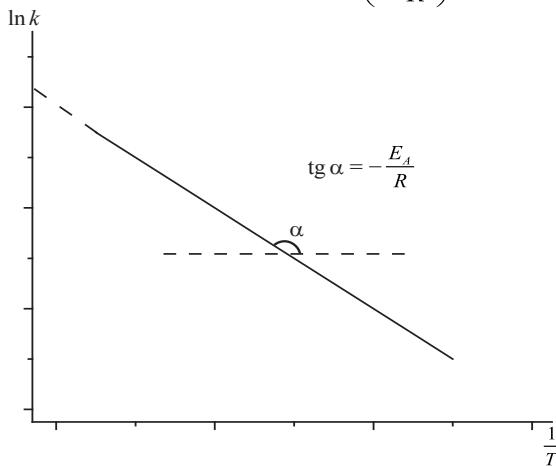


Рис. 3.1. Зависимость константы скорости от обратной температуры

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

4.1. Теория активных соударений

Теория активных соударений (ТАС) ставит задачу рассчитать скорость бимолекулярной элементарной реакции, протекающей в газовой фазе, опираясь на представления и математический аппарат молекулярно-кинетической теории идеальных газов. Поскольку химическое взаимодействие между молекулами возможно только при их столкновении, то *скорость химической реакции* должна определяться числом столкновений молекул в единицу времени. Однако для любой реакции число таких столкновений настолько велико, что если бы каждое из них приводило к химическому акту, то реакции заканчивались бы за очень короткое время, практически мгновенно. Поскольку это не так, можно предположить, что не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к химическому превращению. Так появилась гипотеза С. Аррениуса о возможности химических превращений только «быстрых» молекул, обладающих при столкновении энергией, достаточной для разрыва межатомных связей. Гипотеза С. Аррениуса легла в основу теории активных соударений, развитой в работах М. Траутца (1916) и В. Льюиса (1918).

Основные положения ТАС

Очевидно, что условием химического взаимодействия двух частиц является необходимость их соприкосновения (столкновения) в пространстве.

Молекулярно-кинетическая теория газов позволяет рассчитать полное число столкновений за единицу времени в единице объема газовой смеси при данной температуре:

между двумя одинаковыми молекулами:

$$z_0 = 2 \cdot D^2 \cdot \left(\frac{\pi \cdot R \cdot T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n^2, \quad (4.1)$$

или двумя разными по природе молекулами:

$$z_0 = D_{AB}^2 \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B, \quad (4.2)$$

где z_0 — количество столкновений; n — число молекул в единице объема; D_{AB} — сумма радиусов молекул A и B ; m — масса молекул.

В молекулярно-кинетической теории молекулы газа рассматриваются как упругие шары определенного диаметра, не испытывающие межмолекулярных притяжений. Однако в реальных системах взаимным притяжением сближающихся молекул преубречать нельзя. При подсчете числа столкновений необходимо учитывать эффективный диаметр молекул (σ).

Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию:



Пусть молекула A неподвижна, а молекула B движется в пространстве параллельно прямой, проходящей через центр молекулы A (рис. 4.1).

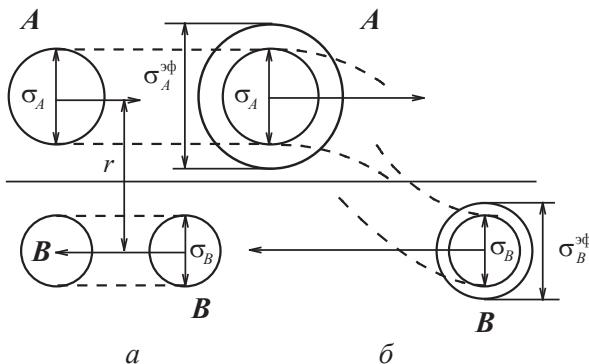


Рис. 4.1. Траектории движения идеальных (a) и реальных молекул (δ)

При отсутствии взаимодействия между молекулами A и B с молекулой A столкнутся все молекулы B , центры которых находятся внутри цилиндра, имеющего радиус r :

$$\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = \sigma_{AB} = r,$$

где σ_A и σ_B — диаметры молекул A и B соответственно. При притяжении между молекулами A и B прямолинейные пути молекул B искривляются, и молекулы сближаются, в результате чего с молекулой A столкнется и часть молекул B , центры которых первоначально находились вне цилиндра радиуса r . Тогда:

$$\frac{\sigma'_A + \sigma'_B}{2} = \sigma'_{AB} > r.$$

При отталкивании молекул

$$\frac{\sigma''_A + \sigma''_B}{2} = \sigma''_{AB} < r,$$

где $\sigma'_A, \sigma'_B, \sigma''_A, \sigma''_B$ — эффективные диаметры молекул. Таким образом, эффективный диаметр молекул характеризует не только диаметр столкновения молекул, но и взаимодействие между ними. Эффективные диаметры можно определить независимым способом, например, по вязкости газов или плотности жидкостей и твердых тел.

С учетом вышесказанного, выражение (4.2) для элементарной бимолекулярной реакции принимает вид:

$$z_0 = \sigma_{AB}^2 \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B, \quad (4.3)$$

где $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A^{\phi} + \sigma_B^{\phi}}{2}$ — полусумма эффективных диаметров молекул A и B ; m_A и m_B — массы молекул A и B ; n_A и n_B — число молекул в единице объема; T — температура.

Если бы каждое столкновение приводило к химической реакции, то число столкновений в единицу времени в единичном объеме по определению соответствовало бы скорости химической реакции. Простое сравнение рассчитанных величин с опытными данными показывает, что значения экспериментально определенных скоростей реакции в несколько порядков раз меньше рассчитанного числа всех столкновений. Это наталкивает на мысль, что далеко не каждое столкновение приводит к химическому превращению. Важным для возможности протекания реакции считается условие достаточности энергии при соударении для преодоления отталкивания электронных оболочек и возникновения деформаций в атомах, приводящее к возникновению новых связей. Иными словами, реагирующие молекулы должны обладать некоторым избыточным запасом энергии по сравнению со средним значением для того, чтобы реакция произошла.

Распределение молекул по энергиям в простейшем случае можно описать классической статистикой Максвелла — Больцмана, согласно которой число частиц (N), обладающих энергией, большей некоторой средней энергии, равно:

$$N = N_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (4.4)$$

где N_0 — общее число частиц.

Тогда число активных столкновений можно рассчитать по формуле:

$$z = z_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}, \quad (4.5)$$

где z_0 — полное число столкновений.

Подставляя (4.3) в (4.5), получим выражение для числа активных соударений:

$$z = \sigma_{AB}^2 \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B \cdot e^{\frac{-E}{RT}}. \quad (4.6)$$

Если считать, что при активных столкновениях происходят химические превращения, то скорость реакции может быть записана как:

$$w = -\frac{dn_A}{d\tau} = z = \sigma_{AB}^2 \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.7)$$

величину E называют истинной энергией активации.

Скорость рассматриваемой бимолекулярной реакции согласно основному постулату химической кинетики выражается уравнением:

$$w = k \cdot c_A \cdot c_B, \quad (4.8)$$

где k — константа скорости, c_A и c_B — концентрации веществ A и B . Чтобы сопоставить записанные выше выражения для скорости химической реакции, необходимо сделать некоторые преобразования. В уравнении (4.7) скорость выражена в штуках молекул, вступающих в реакцию в единицу времени в единичном объеме, а в уравнении (4.8) она выражена в молях:

$$n_A = c_A \cdot N_a \quad \text{и} \quad n_B = c_B \cdot N_a, \quad (4.9)$$

где n_A и n_B — число молекул A и B в единице объема; N_a — постоянная Авогадро; выражение для скорости реакции принимает вид:

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dn_A}{d\tau} \cdot \frac{1}{N_a} = \frac{z}{N_a},$$

$$w = \sigma_{AB}^2 \cdot N_a \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot c_A \cdot c_B \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.10)$$

Соотношение (4.10) является основным математическим выражением теории активных столкновений для бимолекулярной реакции.

Уравнение (4.10) показывает, что скорость элементарной реакции $A + B \rightarrow$ продукты, как это следует из закона действующих масс, пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, а константа скорости может быть вычислена по формуле:

$$k = \sigma_{AB}^2 \cdot N_a \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.11)$$

Как видно из (4.11), константа скорости определяется размерами молекул (σ_A, σ_B) и их массой (m_A, m_B). Чтобы выявить зависимость константы скорости k от температуры и сопоставить истинную энергию активации E в уравнении (4.11) с аппениусской E_A , объединим постоянные величины в предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры:

$$\sigma_{AB}^2 \cdot N_a \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} = \text{const}, \quad (4.12)$$

тогда

$$k = \text{const} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.13)$$

После логарифмирования уравнения (4.13):

$$\ln k = \ln (\text{const}) + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{R \cdot T} \quad (4.14)$$

и дифференцирования уравнения (4.14) по температуре получим:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2 \cdot T} + \frac{E}{R \cdot T^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2} \cdot R \cdot T}{R \cdot T^2}. \quad (4.15)$$

Сравнивая уравнение (4.15) с уравнением Аррениуса в дифференциальной форме

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (4.16)$$

получим:

$$E_A = E + \frac{1}{2}RT. \quad (4.17)$$

Если реакции идут с небольшими скоростями и при невысоких температурах, то чаще всего $E_A \gg \frac{1}{2}RT$ (при 300–400 К $\frac{1}{2}RT = 1,2\text{--}1,4$ кДж/моль, а значение E_A обычно изменяется от 50 до 200 кДж/моль). Поэтому можно считать, что уравнения (4.15) подтверждают уже известный нам закон Аррениуса. Использование уравнения (4.16) оправдано, когда энергии активации достаточно высоки, $E_A \gg RT$. Если это условие не соблюдается, следует использовать более точное уравнение (4.15).

Грубая оценка предэкспоненциального множителя уравнения (4.12)

$$A = \sigma_{AB}^2 \cdot N_a \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}},$$

если принять, что диаметр молекулы имеет порядок 10^{-8} см, и взять некоторые усредненные значения при средних температурах, выглядит как:

$$A \approx 2,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с} = 2,8 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

Реакции, предэкспоненциальные множители которых близки к указанному значению, называют *нормальными*. Необходимо отметить, что далеко не для всех реакций наблюдаются такие предэкспоненциальные множители, встречаются реакции, в которых они в несколько порядков раз больше — такие реакции называют *быстрыми*, и, наоборот, во много раз меньше — такие называют *медленными*. Для быстрых и медленных реакций в формулу для константы скорости вводят поправочный множитель P , называемый часто *стериическим множителем*:

$$k = P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot N_a \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot R \cdot T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{E}{RT}}. \quad (4.18)$$

Для объяснения быстрых реакций при расчете числа активных соударений учитывают вклад не только энергии поступательного, но и других видов движения, в частности колебательного. Несколько сложнее дело обстоит с объяснением медленных реакций. В качестве одного из объяснений приводят факт, что даже при условии энергетически активного столкновения молекулы для возможности реакции должны быть правильно сориентированы в пространстве друг относительно друга своими функциональными группами (рис. 4.2), откуда и термин *стерический фактор*. Однако, такое объяснение не всегда может оправдать уменьшение предэкспоненциального множителя в несколько порядков раз.

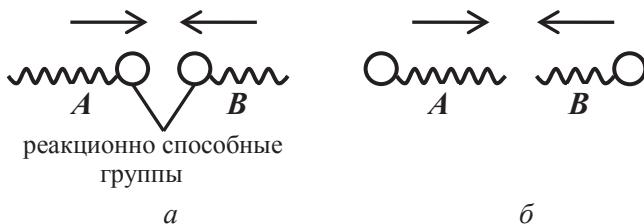


Рис. 4.2. «Удачная» (а) и «неудачная» (б) ориентация сталкивающихся молекул

Достиинства теории активных соударений

Теория объяснила экспоненциальную зависимость константы скорости от температуры, подтвердила справедливость в области невысоких температур уравнения Аррениуса, прояснив физический смысл энергии активации. Также теория дала возможность оценить значение предэкспоненциального множителя.

Недостатки теории активных соударений

Теория не позволяет рассчитать энергию активации E_A и стерический фактор P . В рамках теории нет объяснения и тому факту, что для некоторых реакций $P > 1$. Таким образом, в ТАС стерический фактор представляет собой эмпирический поправочный множитель. Также теория активных соударений не объясняет влияния на скорость реакции растворителя, давления, добавок инертных газов и других факторов.

В 1935 г. Г. Эйринг, М. Поляни и М. Эванс предложили теорию, которая принципиально дает возможность рассчитать не только стерический фактор, но и энергию активации, исходя из свойств участников реакции.

Эта теория получила название теории переходного состояния, или теории активированного комплекса.

4.2. Мономолекулярные реакции. Теория Линдемана

На сегодняшний день известно большое количество гомогенных мономолекулярных реакций, протекающих в газовой фазе и удовлетворяющих кинетическому уравнению первого порядка. К ним относятся реакции изомеризации, термического разложения, гидролиз ряда углеводородов и т. д.

Для мономолекулярных реакций при понижении давления, как правило, наблюдается переход от кинетики реакций первого порядка к кинетике реакций второго порядка.

Механизм протекания мономолекулярных реакций в рамках теории активных соударений можно объяснить с помощью теории Линдемана, согласно которой мономолекулярное превращение является сложным процессом, состоящим из бимолекулярной стадии активации и мономолекулярного превращения активных частиц:



где A — неактивная молекула; A^* — активная молекула; k_1 — константа скорости процесса активации; k_{-1} — константа скорости процесса дезактивации; k_2 — константа скорости превращения активных молекул в продукты реакции. Таким образом, процесс является последовательной реакцией с промежуточным продуктом A^* . При некоторых условиях (см. разд. 2.4 «Односторонние последовательные реакции») максимум на зависимости

концентрации промежуточного вещества от времени является размытым, и на продолжительном отрезке времени концентрация промежуточного вещества A^* остается практически неизменной. Такое состояние приводит к стационарному течению процесса. При стационарном процессе скорость активации равна сумме скоростей дезактивации и химического превращения:

$$w_{\text{активации}} = w_{\text{дезактивации}} + w_{\text{продукт}},$$

$$k_1 \cdot c_A^2 = k_{-1} \cdot c_A \cdot c_{A^*} + k_2 \cdot c_{A^*}. \quad (4.19)$$

Из (4.19) находим концентрацию активных молекул:

$$c_{A^*} = \frac{k_1 \cdot c_A^2}{k_{-1} \cdot c_A + k_2}. \quad (4.20)$$

Скорость химической реакции первого порядка определяется по уравнению $w = k_2 \cdot c_{A^*}$, тогда с учетом (4.20) получим:

$$w = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot c_A^2}{k_{-1} \cdot c_A + k_2}. \quad (4.21)$$

Проанализируем выражение (4.21):

1) при высоком давлении, когда $k_2 \ll k_{-1}$ и/или c_A — велика ($k_2 \ll c_A$), в знаменателе можно пренебречь константой k_2 , и выражение (4.21) принимает вид:

$$w = \frac{k_2 \cdot k_{-1} \cdot c_A}{k_{-1}} = k' \cdot c_A. \quad (4.22)$$

Процесс описывается уравнением для реакций первого порядка;
2) при низком давлении, когда $k_2 \gg k_{-1}$ и/или c_A — небольшая величина ($k_2 \gg c_A$), выражение $k_{-1} \cdot c_A + k_2 \approx k_2$, тогда

$$w = k_1 \cdot c_A^2. \quad (4.23)$$

Процесс описывается уравнением для реакций второго порядка.

Таким образом, если молекулы, активированные при столкновении, не сразу переходят в продукты, то часть из них дезактивируется при последующих соударениях. При этом доля активных молекул остается постоянной, число их оказывается пропорциональным концентрации и реакция идет по кинетическому уравнению первого порядка. Если же время существования активных молекул мало, то большинство их перейдет в продукты, не успев дезактивироваться. Скорость активации тогда будет пропорциональна числу двойных столкновений (квадрату концентрации) и реакция идет по уравнению второго порядка.

Чем больше давление, тем чаще дезактивируются возбужденные молекулы. Поэтому при высоком давлении наблюдается первый порядок реакции. При понижении давления уменьшается концентрация исходного вещества, возбужденные молекулы дезактивируются реже и реакция идет по кинетическому уравнению второго порядка.

Теория Линдемана послужила основой для многих более сложных теорий мономолекулярных реакций.

4.3. Расчет средней продолжительности жизни реагирующих молекул

Рассмотрим систему, в которой протекает мономолекулярная реакция по типу:



Обозначим начальное число молекул в системе N_0 , а текущее количество молекул в любой произвольный момент времени N . В этом случае скорость реакции (выраженная в шт/с) в произвольный момент времени τ описывается обычным уравнением:

$$-\frac{dN}{d\tau} = k_1 \cdot N \quad (4.24)$$

или

$$-dN = k_1 \cdot N \cdot d\tau. \quad (4.25)$$

Величина в левой части уравнения (4.25) представляет собой уменьшение числа молекул за период в интервале от τ до $\tau + d\tau$. Иными словами, dN — это число молекул A , которые «дожили» до момента времени τ и разложились в последующий бесконечно малый отрезок времени $d\tau$. Если время жизни каждой из этих молекул принять равным τ , тогда суммарное время их жизни составит $(\tau \cdot dN)$. Помножим левую и правую части уравнения (4.25) на τ , получим:

$$-\tau \cdot dN = k_1 \cdot \tau \cdot N \cdot d\tau. \quad (4.26)$$

Учитывая, что для реакции первого порядка можно представить текущее содержание молекул в каждый момент времени следующим уравнением:

$$N = N_0 \cdot e^{-k_1 \tau}, \quad (4.27)$$

уравнение (4.26) можно преобразовать к виду:

$$-\tau \cdot dN = k_1 \cdot N_0 \cdot \tau \cdot e^{-k_1 \tau} \cdot d\tau. \quad (4.28)$$

Полагая, что все молекулы A разложатся до продуктов за бесконечно большое время, можно получить суммарное время жизни всех N_0 молекул системы, проинтегрировав уравнение (4.28) от $\tau = 0$ до $\tau = \infty$. Тогда общее время жизни всех молекул A равно:

$$\tau_{\text{общ}} = k_1 \cdot N_0 \cdot \int_0^{\infty} \tau \cdot e^{-k_1 \tau} \cdot d\tau. \quad (4.29)$$

Поделив общее время жизни всех молекул A на их начальное количество N_0 , получим значение средней продолжительности жизни молекулы:

$$\bar{\tau} = k_1 \cdot \int_0^{\infty} \tau \cdot e^{-k_1 \tau} \cdot d\tau. \quad (4.30)$$

В результате интегрирования правой части уравнения по частям получаем итоговую формулу:

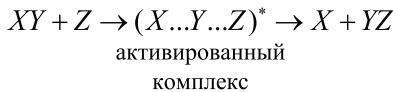
$$\bar{\tau} = \frac{1}{k_1}. \quad (4.31)$$

Понятие средней продолжительности жизни, равной обратному значению константы скорости, является формальной величиной, однако позже оно будет использовано при выводе уравнения теории активированного комплекса.

4.4. Теория переходного комплекса

Иной метод расчета скоростей элементарных реакций предлагает теория активированного комплекса (Г. Эйринг, М. Поляни и М. Эванс, 1935 г.).

Рассмотрим бимолекулярную реакцию между двухатомной молекулой XY и одноатомной молекулой Z , протекающую в газовой фазе. Теория полагает, что элементарный акт химического превращения протекает не мгновенно при столкновении, а заключается в сближении молекулы XY и атома Z , образовании на какое-то время системы, состоящей из трех атомов (активированного комплекса), когда новые связи еще не вполне образовались, а существующие еще не полностью разорваны, и, наконец, разрушении этого комплекса с образованием продуктов X и YZ .



При сближении молекулы XY и атома Z изменяются расстояния между атомами X и Y ($r_{X\dots Y}$) и атомами Y и Z ($r_{Y\dots Z}$) и, соответственно, изменяется потенциальная энергия трехатомной системы $X - Y - Z$. Потенциальную энергию в трехатомной системе как функцию расстояний ($r_{X\dots Y}$) и ($r_{Y\dots Z}$) можно теоретически рассчитать, используя уравнение Лондона:

$$U_{r_1, r_2} = A + B + C - \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4.32)$$

которое представляет взаимодействие в трехатомной системе как суперпозицию взаимодействий атомов в трех двухатомных молекулах XY , YZ и ZX соответственно. В формуле (4.32) A , B и C представляют собой кулоновские силы взаимодействия, а α , β и γ — обменные энергии связи в упомянутых двухатомных молекулах. Следовательно, $(A + \alpha)$ представляет собой полную энергию связи в молекуле XY , $(B + \beta)$ — в молекуле YZ и $(C + \gamma)$ — в молекуле ZX . Полную энергию связи в каждой из молекул можно установить экспериментально. Чаще всего такую информацию получают из спектроскопических измерений с последующим использованием эмпирической формулы Морса, представляющей зависимость энергии двухатомной молекулы как функцию расстояния между атомами:

$$U_r = A + \alpha = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \quad (4.33)$$

где $D_e = D + \frac{1}{2}hv$ является суммой энергии диссоциации (D) и нулевой колебательной энергии молекулы (рис. 4.3), r_e — равновесное межатомное расстояние в молекуле, a — константа, характерная для каждой молекулы.

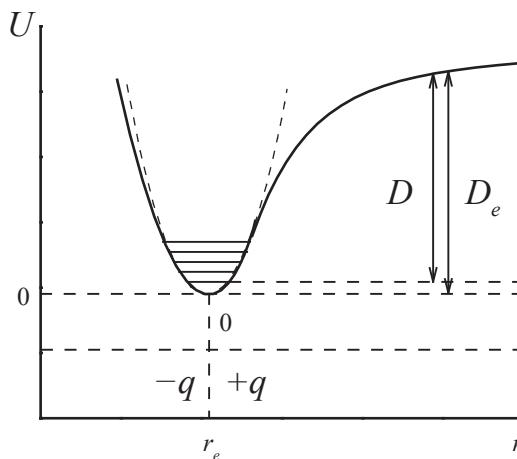


Рис. 4.3. Зависимость потенциальной энергии молекул от межатомного расстояния: D_e — спектроскопическая и D — химическая энергии диссоциации молекул

Перечисленные характеристики определяются из спектроскопических данных. Разделение полной энергии связи на кулоновскую и обменную составляющие, необходимые для подстановки в уравнение Лондона, возможно при использовании допущения Эйринга, согласно которому кулоновское взаимодействие при всех межатомных расстояниях составляет примерно 15–20 % от полной энергии связи.

Используя такой подход, можно вычислить значения потенциальной энергии U как функции r_1 , r_2 и построить трехмерную диаграмму (рис. 4.4). Для более сложных случаев требуется многомерная диаграмма.

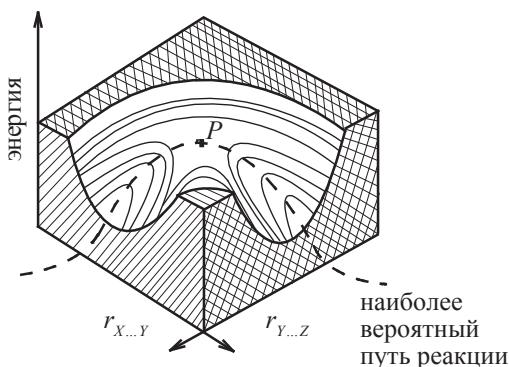


Рис. 4.4. Зависимость потенциальной энергии от межатомных расстояний $r_{X...Y}$ и $r_{Y...Z}$

Трехмерную диаграмму можно заменить двухмерной, если криволинейную поверхность пересечь плоскостями, параллельными координатной плоскости r_1 , r_2 , и получившиеся линии пересечения спроектировать на эту координатную плоскость. Получившиеся кривые являются линиями равных энергий (изоэнергетические линии) (рис. 4.5), по частоте которых можно судить о кривизне энергетической поверхности. Цифры около горизонталей обозначают энергию в условных единицах, которой

обладает система, состоящая из трех атомов X, Y, Z , в зависимости от расстояний $X - Y$ или $Y - Z$.

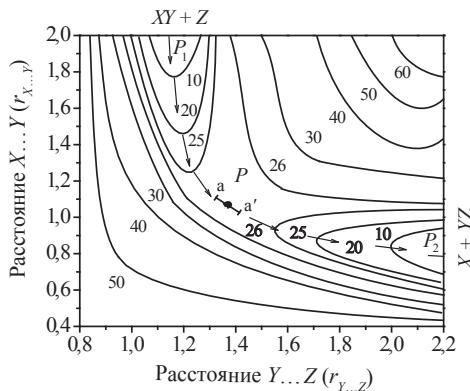


Рис. 4.5. Карта поверхности потенциальной энергии системы из трех атомов X, Y, Z . Кривые — изоэнергетические линии

На энергетической карте можно выделить долину P_1 , в которой система в виде $XY + Z$ находилась до реакции, и долину P_2 , в которой система в форме $X + YZ$ находится по завершении реакции. Для перехода системы от P_1 к P_2 существует наиболее выгодный энергетический путь (на рис. 4.4 и 4.5 отмечен пунктирной линией), проходящий по ложбине (наиболее энергетически выгодному пути) через самую низкую точку (седловую точку) перевала P . Если сделать перпендикулярный разрез потенциальной поверхности вдоль пути реакции и развернуть поверхность разреза в одну плоскость, то получится кривая (рис. 4.6), являющаяся энергетическим профилем пути реакции.

Из рис. 4.6 ясно, что разность между энергией активированного комплекса $U_{X \dots Y \dots Z}$ (т. е. энергией на вершине перевала) и потенциальной энергией исходных веществ ($U_{XY} + U_Z$) есть энергия активации (E_A). Столкивающиеся частицы XY и Z должны обладать энергией не меньшей, чем E_A , чтобы преодолеть энергетический барьер и превратиться в продукты. Таким образом, теория активированного комплекса дает принципиальную возможность

определить энергию активации бимолекулярной реакции, используя соотношение:

$$E_A = U_{X \dots Y \dots Z} - (U_{XY} + U_Z). \quad (4.34)$$

Однако, рассчитать потенциальную энергию многоатомной системы и строить энергетические карты в общем случае весьма сложно, для этого необходимо решить уравнение Шредингера для системы частиц, образующих активированный комплекс; это сделано лишь для небольшого числа очень простых реакций, и то весьма приближенно.

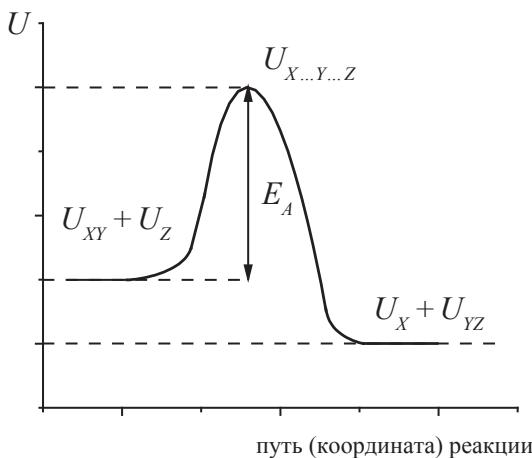
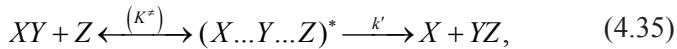


Рис. 4.6. Энергетический профиль пути реакции:
 $XY + Z \rightarrow (X \dots Y \dots Z)^* \rightarrow X + YZ$

Вывод основного уравнения теории активированного комплекса, с привлечением аппарата статистической термодинамики, состоит в предположении существования равновесия между реагентами и активированным комплексом. Иными словами, реакция представляется как последовательная, в которой активированный комплекс является промежуточным веществом и рассматривается стационарное состояние процесса (наличие размытого максимума на кривой концентрации промежуточного вещества от времени), в котором концентрация промежуточного вещества практически

неизменна. В соответствии с этим схема рассматриваемой реакции выглядит следующим образом:



где $(K^{\#})$ — константа равновесия реакции образования активированного комплекса; k' — константа скорости образования продуктов реакции.

Константа равновесия реакции образования активированного комплекса определяется через равновесные концентрации исходных веществ и активированного комплекса:

$$(K^{\#}) = \frac{c_{X \dots Y \dots Z}}{c_{XY} \cdot c_Z}. \quad (4.36)$$

Согласно основному постулату химической кинетики, скорость образования продуктов реакции можно представить следующим образом:

$$w = k' \cdot c_{X \dots Y \dots Z}. \quad (4.37)$$

С учетом того, что $c_{X \dots Y \dots Z} = (K^{\#}) \cdot c_{XY} \cdot c_Z$, выражение (4.37) принимает вид:

$$w = k' \cdot (K^{\#}) \cdot c_{XY} \cdot c_Z. \quad (4.38)$$

Далее, для возможности привлечения подходов статистической термодинамики и молекулярно-кинетической теории, полезно дополнительно ввести некоторые модельные представления протекания процесса. Согласно этой модели, изменение энергетического состояния системы трех атомов в зависимости от межатомных расстояний r_1 , r_2 (т. е. протекание реакции) представляется как движение некой квазичастицы с эффективной массой $m^{\#}$ вдоль координаты реакции (рис. 4.6). Если первоначально эта частица обладает достаточным запасом кинетической энергии, то она сможет «взобраться» на перевальную точку и далее «скатиться» в сторону продуктов реакции. Условие стационарности предполагает

наличие некоторого плоского участка (aa') в области максимума (в окрестностях седловой точки), что соответствует соизмеримым между собой расстояниям r_1 и r_2 , т. е. состоянию существования активированного комплекса, когда старые связи еще не до конца разорваны, а новые уже начали образовываться. Обозначим длину этого плоского участка, на котором существует активированный комплекс, как δ . Согласно молекулярно-кинетической теории, средняя скорость движения активированного комплекса вдоль пути реакции задается уравнением:

$$v^{\ddagger} = \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.39)$$

где m^{\ddagger} — масса активированного комплекса; k_B — константа Больцмана; T — температура.

Тогда среднее время жизни активированного комплекса (τ^{\ddagger} — время прохождения отрезка δ) равно:

$$\tau^{\ddagger} = \frac{\delta}{v^{\ddagger}} = \delta \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^{\ddagger}} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.40)$$

где δ — длина пути, по которому движется активированный комплекс.

Процесс превращения активированного комплекса в продукты можно рассматривать как мономолекулярную реакцию, и тогда среднее время жизни активированного комплекса можно связать с константой скорости этой реакции:

$$k' = \frac{1}{\tau^{\ddagger}} = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.41)$$

С учетом (4.41), выражение для скорости реакции (4.38) принимает вид:

$$w = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (K^{\ddagger}) \cdot c_{XY} \cdot c_Z. \quad (4.42)$$

Сравнивая (4.42) с уравнением скорости для изучаемой реакции, формально записанным с использованием основного поступателя химической кинетики:

$$w = k \cdot c_{XY} \cdot c_Z, \quad (4.43)$$

получаем выражение для константы скорости реакции:

$$k = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (K^*). \quad (4.44)$$

В полученной форме это выражение пока мало пригодно для анализа, так как включает достаточное число неопределенных параметров. Для дальнейших преобразований привлекают методы статистической термодинамики. В частности, величину K^* можно рассчитать через так называемые статистические суммы (суммы по состояниям) Q_i исходных веществ и активированного комплекса:

$$(K^*) = \frac{Q_{X \dots Y \dots Z}^*}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{\frac{-E_0}{RT}}, \quad (4.45)$$

где E_0 — энергия активации при абсолютном нуле, т. е. разность нулевых энергий активированного комплекса и исходных молекул. С учетом (4.45) выражение (4.44) примет вид:

$$k = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{Q_{X \dots Y \dots Z}^*}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{\frac{-E_0}{RT}}. \quad (4.46)$$

Полные суммы по состояниям обычно разлагаются на сомножители, соответствующие отдельным видам движения молекул:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{вращ}} \cdot Q_{\text{кол}}. \quad (4.47)$$

Поступательную сумму по состояниям рассчитывают по формуле:

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V, \quad (4.48)$$

где m — масса частицы; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; h — постоянная Планка; V — объем, в котором движутся частицы.

Электронная сумма по состояниям при обычных температурах, как правило, постоянна и равна вырожденности основного электронного состояния $Q_{\text{эл}} = g_0$. Вращательную сумму по состояниям для двухатомной молекулы можно выразить через приведенную массу молекулы (μ) и межъядерное расстояние (r):

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 \cdot \mu \cdot r^2 \cdot k_B \cdot T}{\sigma \cdot h^2}, \quad (4.49)$$

где $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)}$, число симметрии $\sigma = 1$ для несимметричных молекул XY и $\sigma = 2$ для симметричных молекул X_2 .

Колебательная сумма по состояниям записывается как произведение сомножителей, каждый из которых соответствует определенному колебанию:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^n \left(1 - \exp \left[-\frac{T_{\text{кол},i}}{T} \right] \right)^{-1}, \quad (4.50)$$

где n — число колебаний (для линейных молекул, состоящих из N атомов, $n = 3N - 5$, для нелинейных молекул $n = 3N - 6$); $T_{\text{кол},i}$ — эффективная колебательная температура для i -го колебания. При обычных температурах колебательные суммы по состояниям очень близки к 1 и заметно отличаются от нее только при условии $T > T_{\text{кол}}$.

Наиболее трудной задачей является расчет $Q_{X...Y...Z}^*$, так как неизвестны конфигурация и молекулярные постоянные

активированного комплекса, и методов их экспериментального определения пока нет. Тем не менее, разработаны приближенные методы, позволяющие провести достаточно надежную оценку $Q_{X \dots Y \dots Z}^*$.

Изменение потенциальной энергии системы из трех частиц при протекании процесса с точки зрения описанных выше модельных представлений можно рассматривать как внутреннее поступательное движение активированного комплекса вдоль координаты реакции. Следует отметить, что это «поступательное движение» не есть истинно поступательное движение частиц. Отличие образованного активированного комплекса от обычной устойчивой молекулы состоит в отсутствии одной из степеней свободы колебательного движения. Из рис. 4.7 видно, что устойчивым колебанием, не приводящим к разрушению комплекса, является колебание, изображенное на рисунке 4.7, *а*, связанное с одновременным уменьшением или увеличением расстояний r_1 и r_2 . Находясь в седловидной точке, такие колебания приводят к движению переходного комплекса вверх по энергетической поверхности (см. рис. 4.4 и 4.6). В случае колебаний, при которых происходит одновременное увеличение r_1 и уменьшение r_2 или наоборот (как показано на рис. 4.7, *б*), активированный комплекс «скатывается» в сторону образования либо продуктов реакции, либо исходных веществ. Таким образом, одна из степеней свободы колебательного движения для активированного комплекса может быть заменена на степень свободы поступательного движения вдоль координаты реакции.

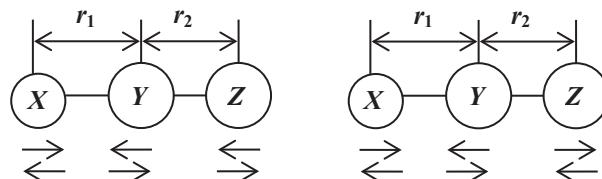


Рис. 4.7. Сохраняющиеся (*а*) и исчезающие (*б*) валентные колебания в линейном трехатомном активированном комплексе

Для преобразования уравнения (4.46) выделим сумму по состояниям поступательного движения вдоль координаты реакции $Q_{\text{нос}}^{\neq}$ из суммы по состояниям активированного комплекса:

$$\bar{Q}^{\neq} = Q^{\neq} \cdot Q_{\text{нос}}^{\neq}. \quad (4.51)$$

Подставляя (4.51) в (4.46), получим:

$$k = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^{\neq}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot Q_{\text{нос}}^{\neq} \cdot \frac{Q_{X \dots Y \dots Z}^{\neq}}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{\frac{-E_0}{RT}}. \quad (4.52)$$

Выражение для суммы по состояниям поступательного движения вдоль одной координаты, согласно статистической термодинамике, для случая активированного комплекса будет иметь вид:

$$Q_{\text{нос}}^{\neq} = \frac{(2\pi \cdot m^{\neq} \cdot k_B \cdot T)^{\frac{1}{2}}}{h} \cdot \delta. \quad (4.53)$$

Подставляя (4.53) в (4.52), получим:

$$k = \delta^{-1} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^{\neq}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{(2\pi \cdot m^{\neq} \cdot k_B \cdot T)^{\frac{1}{2}}}{h} \cdot \delta \cdot \frac{Q_{X \dots Y \dots Z}^{\neq}}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{\frac{-E_0}{RT}},$$

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^{\neq}. \quad (4.54)$$

K^{\neq} в уравнении (4.54) отличается от (K^{\neq}) (4.45), и ее можно рассматривать как константу равновесия для обычной молекулы, поскольку из нее вынесена степень свободы, связанная с поступательным движением вдоль координаты реакции, или, иными словами, невозможность одного из типов колебательного движения.

В общем случае в уравнение (4.54) надо ввести поправочный множитель χ , называемый *трансмиссионным коэффициентом прохождения*:

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^{\neq}. \quad (4.55)$$

Он равен доле активированных комплексов, скатывающихся с перевала P в долину P_2 и распадающихся при этом на конечные продукты реакции; а $(1 - \chi)$ соответствует доле активированных комплексов, которые скатываются обратно в долину P_1 , распадаясь на исходные вещества. Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице.

В термодинамическом подходе константу равновесия в уравнении (4.55) выражают с помощью обычных термодинамических соотношений через стандартные термодинамические функции образования активированного комплекса — энтропию, энталпию и энергию Гиббса. Из уравнения изотермы химической реакции образования активированного комплекса следует, что:

$$\Delta G_0^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln K_0^\ddagger, \quad (4.56)$$

где ΔG_0^\ddagger — изменение энергии Гиббса при образовании активированного комплекса из исходных веществ в стандартном состоянии. Отсюда

$$K_0^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{R \cdot T}}. \quad (4.57)$$

Учитывая уравнение, связывающее изменение энергии Гиббса с изменением энталпии и энтропии

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T \cdot \Delta S_0^\ddagger,$$

уравнение (4.57) принимает вид:

$$K_0^\ddagger = e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}, \quad (4.58)$$

где ΔH_0^\ddagger — изменение энталпии, а ΔS_0^\ddagger — изменение энтропии при образовании активированного комплекса.

Подставляем (4.58) в (4.55):

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}. \quad (4.59)$$

Для того чтобы установить взаимосвязь полученного выражения с уравнением Аррениуса, прологарифмируем соотношение (4.59):

$$\ln k = \ln \chi \frac{k_B}{h} + \ln T - \frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} \quad (4.60)$$

и возьмем от него производную по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{R \cdot T + \Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T^2}. \quad (4.61)$$

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta E_A}{R \cdot T^2}. \quad (4.62)$$

Из сравнения уравнений (4.62) и (4.61) видно, что:

$$\Delta E_A = \Delta H_0^\ddagger + R \cdot T \quad \text{и} \quad \Delta H_0^\ddagger = \Delta E_A - R \cdot T. \quad (4.63)$$

Тогда выражение для константы скорости реакции:

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^\ddagger - R \cdot T}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}. \quad (4.64)$$

В интервале умеренных температур ($T = 600$ К) сомножитель уравнения (4.64) $e \cdot \frac{k_B \cdot T}{h}$, имеет размерность с^{-1} , и примерно равен 10^{14} . Если изменение энтропии при образовании активированного комплекса ΔS_0^\ddagger сопоставимо со значением R , то энтропийный множитель $e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} \approx e \approx 2,8$. Тогда произведение

$$\frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} \approx 2,8 \cdot 10^{14},$$

что близко к значениям предэкспоненциального множителя в теории активных соударений для нормальных реакций. В случаях,

когда ΔS_0^\ddagger будет иметь большие положительные или большие отрицательные значения, энтропийный множитель $e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}$ может быть сопоставлен стерическому множителю P в теории активных соударений для быстрых или медленных реакций соответственно.

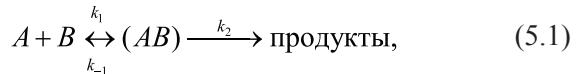
Энтропия активации может быть вычислена при помощи статистической термодинамики, если известно строение активированного комплекса. В настоящее время такие расчеты могут быть выполнены только для простейших реакций. Отсутствие экспериментальных данных о строении активированного комплекса является серьезным недостатком теории и затрудняет ее применение.

5. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Сравнение кинетики небольшого количества реакций, которые можно провести как в газовой фазе, так и в растворе, говорит о том, что в некоторых из них влияние растворителя практически не наблюдается, но в ряде случаев оно весьма значительно. Механизм реакции в растворе значительно сложнее, чем в газе, вследствие того, что:

- 1) молекулы исходных веществ сталкиваются не только между собой, но и с молекулами растворителя;
- 2) для взаимодействия реагирующим частицам нужно прондиффундировать через слой растворителя;
- 3) время соприкосновения двух взаимодействующих молекул увеличивается из-за окружающих их молекул растворителя (клеточный эффект).

В первом приближении этот сложный механизм для бимолекулярной реакции веществ A и B можно представить упрощенной кинетической схемой, состоящей из двух последовательных стадий:



где (AB) — пара столкновения.

Для того чтобы образовалась пара столкновения, вещества A и B должны прондиффундировать через слой растворителя, который их разделяет, навстречу друг другу; поэтому константы скорости k_1 и k_{-1} определяются процессами диффузии в растворе. При стационарном протекании процесса, когда концентрация пары столкновения остается практически неизменной во времени, скорости образования и распада пары столкновения одинаковы:

$$k_1 \cdot c_A \cdot c_B = k_{-1} \cdot c_{AB} + k_2 \cdot c_{AB}. \quad (5.2)$$

Выразим из (5.2) концентрацию AB :

$$c_{AB} = \frac{k_1 \cdot c_A \cdot c_B}{k_{-1} + k_2}. \quad (5.3)$$

Тогда скорость процесса образования продуктов реакции равна:

$$w = k_2 \cdot c_{AB} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot c_A \cdot c_B. \quad (5.4)$$

Если записать рассматриваемую суммарную реакцию, не принимая во внимание механизм ее протекания



то скорость реакции можно выразить уравнением:

$$w = k_3 \cdot c_A \cdot c_B. \quad (5.6)$$

Сравнивая правые части уравнений (5.4) и (5.6), получаем выражение для константы скорости реакции как комбинацию констант скоростей отдельных стадий:

$$k_3 = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2}. \quad (5.7)$$

Проанализируем выражение (5.7):

1) если $k_{-1} \gg k_2$, то

$$k_3 = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 \cdot K_{\text{пав}},$$

т. е. стадия образования продуктов реакции является лимитирующей (реакция протекает в кинетическом режиме);

2) если $k_{-1} \ll k_2$, то

$$k_3 = k_1,$$

т. е. лимитирующей стадией является диффузия веществ A и B навстречу друг другу (реакция протекает в диффузионном режиме).

Рассмотрим подробнее второй случай и выразим константу скорости реакции k_3 , протекающей в диффузионном режиме, через коэффициенты диффузии реагентов в растворе.

Рассмотрим систему, в которой начало координат закреплено в центре произвольной молекулы A , т. е. можно считать ее неподвижной, а молекула B диффундирует к ней через слой растворителя (рис. 5.1).

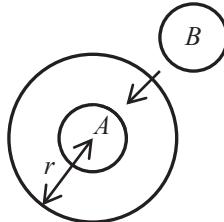


Рис. 5.1. Схематическое изображение диффузионного механизма кинетики реакции в растворе

Тогда в сферических координатах плотность потока диффузии вещества B к молекуле A в разбавленном растворе можно считать постоянной величиной, которая выражается следующим уравнением:

$$J_B = 4\pi \cdot r^2 \cdot D_B \cdot \frac{dc_B}{dr}, \quad (5.8)$$

где D_B — коэффициент диффузии вещества B ; $\frac{dc_B}{dr}$ — градиент концентрации вещества B ; r — радиус сферы.

Разделим переменные в уравнении (5.8) и проинтегрируем его:

$$J_B \cdot \frac{dr}{r^2} = 4\pi \cdot D_B \cdot dc_B,$$

$$\int_{\infty}^{r_{AB}} J_B \cdot \frac{dr}{r^2} = \int_{c_B}^0 4\pi \cdot D_B \cdot dc_B,$$

$$-J_B \cdot \frac{1}{r_{AB}} = -4\pi \cdot D_B \cdot c_B,$$

$$J_B = 4\pi \cdot D_B \cdot r_{AB} \cdot c_B, \quad (5.9)$$

где r_{AB} — расстояние между молекулами A и B при образовании пары столкновения.

При протекании реакции в диффузионном режиме скорость реакции определяется плотностью потока молекул B к молекуле A (это следует из определений скорости реакции и плотности потока):

$$w = J_B \cdot c_A = 4\pi \cdot D \cdot r_{AB} \cdot c_A \cdot c_B, \quad (5.10)$$

где $D = D_A + D_B$ — эффективный коэффициент диффузии, так как молекулы A также диффундируют в растворе к молекулам B . Сравнивая правые части уравнений (5.6) и (5.10), получаем выражение для k_3 :

$$k_3 = 4\pi \cdot D \cdot r_{AB}. \quad (5.11)$$

Выражение (5.11) можно преобразовать, если для D_A и D_B использовать формулу Стокса — Эйнштейна:

$$D_A = \frac{R \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_A} \quad \text{и} \quad D_B = \frac{R \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_B}, \quad (5.12)$$

где η — коэффициент вязкости раствора (или растворителя для достаточно разбавленного раствора). Предполагая в первом приближении, что $r_A \approx r_B \approx \frac{1}{2}r_{AB}$, совокупность коэффициентов диффузии A и B можно представить следующим образом:

$$D = D_A + D_B = \frac{2 \cdot R \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot r_{AB}}. \quad (5.13)$$

Подставляя (5.13) в (5.11), получаем:

$$k_3 = \frac{8 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta}. \quad (5.14)$$

Таким образом, при протекании реакции в диффузионном режиме, константа скорости не зависит от природы реагирующих молекул, а определяется только вязкостью раствора (растворителя) и температурой.

Теория активных соударений применительно к растворам

При использовании полностью «инертного» растворителя по отношению к растворенному веществу (случай идеального или близкого к идеальному раствора) можно ожидать, что влияние молекул растворителя будет проявляться лишь в выполнении распределения частиц по энергиям Максвелла — Больцмана. Тогда, очевидно, следует ожидать, что это распределение будет еще более устойчиво сохраняться, так как существенно увеличивается частота столкновений и, следовательно, частота актов активации — дезактивации.

Применив формулу (4.12), полученную для вычисления предэкспоненциального множителя для газовых бимолекулярных реакций, Мелвин-Хьюз рассчитал эти величины для реакций, протекающих в растворах, и сравнил их с экспериментально определенными значениями. Анализ около 200 реакций показал, что во многих случаях теория активных соударений и для реакций, протекающих в растворах, дает удовлетворительные результаты. Около 40 % изученных реакций имеют «нормальные» скорости, соответствующие предэкспоненциальному множителю $2,8 \times 10^{11}$ л/моль · с. Однако заметное количество реакций имеют либо существенно более медленные скорости, чем это предсказывает теория активных соударений, — так называемые «медленные» реакции, либо, напротив, значительно более высокие скорости — «быстрые» реакции.

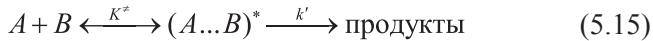
Совершенно понятно, что реальные свойства растворов зачастую не удается описать без учета взаимодействий между растворенным веществом и молекулами растворителя, так как это было при развитии теории электролитической диссоциации.

*Применение теории активированного комплекса
для реакций в растворах*

Используя теорию активированного комплекса для ионных реакций, протекающих в растворах, можно показать влияние природы растворителя и ионов, а также ионной силы раствора на скорость реакции.

1. Влияние природы растворителя

Для бимолекулярной реакции



константа скорости согласно (4.55) (при $\chi = 1$) равна:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger = k_0 \cdot K^\ddagger = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{R \cdot T}\right), \quad (5.16)$$

$$\text{где } k_0 = \frac{k_B \cdot T}{h}.$$

Прологарифмируем выражение (5.16):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta G_0^\ddagger}{R \cdot T}. \quad (5.17)$$

Считая, что для реакций с участием ионов энергия образования переходного комплекса будет определяться в основном электростатическими силами кулоновского взаимодействия, ее можно представить следующим образом:

$$\Delta G_0^\ddagger = \frac{z_A \cdot z_B \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon \cdot r_{AB}}, \quad (5.18)$$

где z_A и z_B — заряды ионов; e — заряд электрона; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; r_{AB} — расстояние между A и B . С учетом (5.18) выражение (5.17) принимает вид:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{z_A \cdot z_B \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon \cdot r_{AB} \cdot R \cdot T}. \quad (5.19)$$

Таким образом, константа скорости возрастает при увеличении диэлектрической проницаемости среды (рис. 5.2).

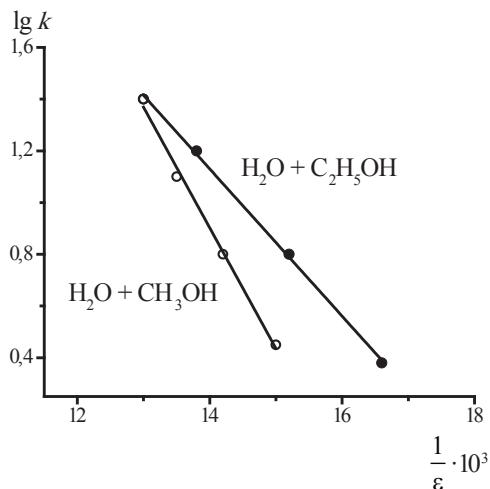


Рис. 5.2. Зависимость константы скорости реакции взаимодействия ионов тетрабромфенолсульфофталеина с ионами гидроксила в смешанных растворителях от диэлектрической проницаемости

2. Влияние природы ионов

Константа скорости бимолекулярной реакции (5.15) равна:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{R \cdot T}\right) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right). \quad (5.20)$$

Образование активированного комплекса из одноименно заряженных ионов приводит к увеличению заряда активированного комплекса по сравнению с исходными частицами, что способствует более сильному электростатическому взаимодействию между активированным комплексом и окружающими его ионами, а также полярными молекулами растворителя. При этом в системе увеличивается ближний порядок и, как следствие, уменьшается энтропия образования переходного комплекса ($\Delta S^\ddagger \ll 0$). И наоборот, уменьшение заряда активированного комплекса приводит

к росту энтропии ($\Delta S^\neq \gg 0$) и величины константы скорости реакции (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Параметры ионных реакций

| Реакция | Предэкспоненциальный множитель, A , л/моль · с | ΔS^\neq , Дж/К · моль |
|---|--|-------------------------------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$ | $1 \cdot 10^8$ | -100 |
| $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $1 \cdot 10^9$ | -71 |
| $\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^-$ | $6 \cdot 10^{10}$ | -50 |
| $\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $1 \cdot 10^{14}$ | 25 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^-$ | $5 \cdot 10^{17}$ | 92 |

3. Влияние ионной силы раствора

Константа скорости бимолекулярной реакции (5.15) для идеальной системы равна:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\neq = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{c_{(A \dots B)^*}}{c_A \cdot c_B}. \quad (5.21)$$

Термодинамическая константа равновесия в растворе, свойства которого далеки от идеального, выражается через активности:

$$K_a^\neq = \frac{a_{(A \dots B)^*}}{a_A \cdot a_B} = \frac{c_{(A \dots B)^*}}{c_A \cdot c_B} \cdot \frac{\gamma_{(A \dots B)^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B}, \quad (5.22)$$

где γ — коэффициент активности. Отсюда

$$\frac{c_{(A \dots B)^*}}{c_A \cdot c_B} = K_a^\neq \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{(A \dots B)^*}}. \quad (5.23)$$

Подставляя (5.23) в (5.21), получим:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\neq = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_a^\neq \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{(A \dots B)^*}}. \quad (5.24)$$

Обозначим $k_0 = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_a^*$, тогда выражение (5.24) примет вид:

$$k = k_0 \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{(A...B)^*}}. \quad (5.25)$$

Логарифмирование (5.25) дает:

$$\lg k = \lg k_0 - \lg \gamma_{(A...B)^*} + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B. \quad (5.26)$$

Если раствор электролита разбавленный, то коэффициент активности можно выразить с помощью предельного закона Дебая — Хюкеля:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}, \quad (5.27)$$

где A — коэффициент, который для водных растворов равен 0,509; z_i — заряд i -го иона; I — ионная сила раствора.

Подставляя (5.27) в (5.26) и учитывая, что заряд активированного комплекса равен алгебраической сумме зарядов реагирующих ионов, получим:

$$\lg k = \lg k_0 + A \cdot \sqrt{I} \cdot (-z_A^2 - z_B^2 + (z_A + z_B)^2),$$

$$\lg k = \lg k_0 + 2 \cdot z_A \cdot z_B \cdot A \cdot \sqrt{I},$$

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2 \cdot z_A \cdot z_B \cdot A \cdot \sqrt{I}. \quad (5.28)$$

Таким образом, из теории активированного комплекса следует, что если в бимолекулярной реакции в растворе участвуют два иона с одинаковыми зарядами ($z_A \cdot z_B > 0$), то константа скорости увеличивается с ростом ионной силы раствора. Если же заряды ионов противоположные ($z_A \cdot z_B < 0$), то константа скорости реакции уменьшается с ростом ионной силы раствора. Кроме того,

согласно уравнению (5.28), график в координатах $\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = f(I^{\frac{1}{2}})$

в разбавленных растворах должен изображаться прямыми линиями, причем, чем больше произведение $z_A \cdot z_B$, тем больше угол наклона этих прямых (рис. 5.3).

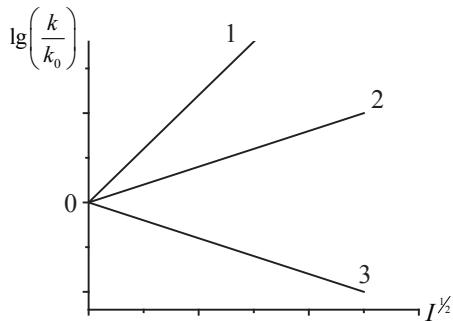


Рис. 5.3. Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции между ионами разной зарядности:

$$1 \text{ и } 2 — z_A \cdot z_B > 0; 3 — z_A \cdot z_B < 0$$

Зависимость скорости реакций в растворах от ионной силы носит название *первичного солевого эффекта*.

6. КИНЕТИКА ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

6.1. Основные понятия и определения

Цепными называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое количество превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции.

Активными частицами могут быть свободные атомы, ионы, радикалы и возбужденные молекулы. *Свободные радикалы* представляют собой частицы, содержащие хотя бы один неспаренный электрон и поэтому обладающие ненасыщенными валентностями. В результате взаимодействия радикала с молекулой одного из реагирующих веществ, наряду с продуктами реакции, появляется новый радикал, который в свою очередь вступает в реакцию. Таким образом, химическая реакция протекает до тех пор, пока регенерируется свободный радикал.

Возникновение радикалов может происходить под действием различных источников активации:

1. Термическое разложение. Например, радикалы $\cdot\text{CH}_3$ можно получить при нагревании до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ азометана $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$.

2. Действие света. Примером может служить образование радикалов в смеси хлора и метана под действием света или образование радикалов $\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{COCH}_3$ из ацетона.

3. Действие проникающих излучений (рентгеновские лучи, α - и β -частицы) и ультразвука.

4. Действие электрического разряда. В зоне разряда происходит образование радикалов из различных молекул. Например, из молекулы водорода образуются радикалы $\cdot\text{H}$; из молекулы аммиака — радикалы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{NH}_2$, и т. д.

5. В некоторых случаях радикалы могут получаться при химических реакциях, например, при разложении пероксида водорода в растворе солей железа:



Время существования радикалов обычно невелико. Оно составляет доли секунды. Так, время жизни метильного радикала составляет около 0,01 с. Однако в некоторых случаях радикалы могут существовать долго (например, трифенилметил $\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

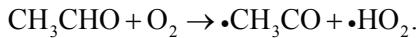
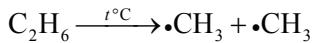
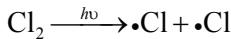
Представление о цепном развитии реакции было впервые введено Н. А. Шиловым в 1904 г. Большое значение для разработки методов изучения сложных реакций имели работы М. Боденштейна, в частности его исследования реакции взаимодействия хлора с водородом (1913). Однако в должной мере роль цепных реакций была оценена лишь несколько десятилетий спустя, в первую очередь благодаря работам академика Н. Н. Семенова и его учеников.

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций: горение топлива, окисление молекулярным кислородом, хлорирование и бромирование многих соединений, термический распад (кrekинг), полимеризация, процессы получения ядерной энергии и др.

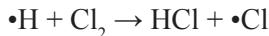
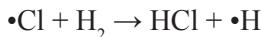
Можно выделить три стадии цепного процесса.

1. Зарождение, или инициирование, цепи.

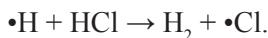
На этом этапе вследствие указанных выше причин происходит образование активных частиц:



2. Развитие (продолжение) цепи. Так называется совокупность реакций с участием свободных радикалов (активных частиц), их регенерацией и образованием продуктов.

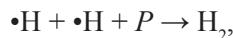
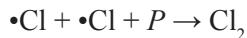


Наряду с этими реакциями, по мере протекания процесса и накопления HCl увеличивается вероятность взаимодействия очень активного радикала $\cdot\text{H}$ с молекулой HCl:



Второй этап характеризуется длиной цепи. *Длиной цепи* называется число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи.

3. Обрыв цепи — стадия, приводящая к исчезновению свободного радикала:

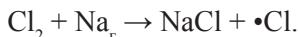


где P означает стенку сосуда или инертную частицу, которые служат для отвода избыточной энергии. При прямом столкновении двух активных частиц получающаяся молекула продукта является сильно возбужденной и впоследствии распадается.

Характерными особенностями цепных реакций являются зависимости скорости от формы сосуда и от присутствия примесей (даже в малых количествах).

От формы сосуда, точнее, от величины удельной поверхности — отношения площади поверхности к объему сосуда, — зависит скорость обрыва цепи. Увеличение удельной поверхности повышает вероятность гибели радикала путем столкновения со стенкой сосуда.

Скорость цепной реакции может быть значительно увеличена воздействием малых добавок веществ, способных образовывать свободные радикалы и увеличивать скорость зарождения цепи. Так, реакция взаимодействия хлора с водородом при невысоких температурах в темноте не идет. Однако при незначительном количестве паров натрия реакция протекает бурно вследствие образования радикалов хлора:

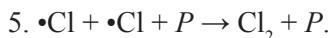
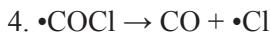
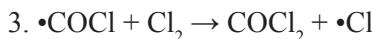
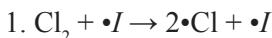


Аналогичным образом следы влаги инициируют реакции окисления водорода илиmonoоксида углерода с кислородом.

С другой стороны, добавление некоторых специальных веществ, называемых ингибиторами, приводит к обрыву цепей и резкому снижению скорости цепной реакции.

Известны две разновидности цепных реакций с неразветвленными и разветвленными цепями.

1. К реакциям с *неразветвленными цепями* относятся те, в которых одна активная частица при своем взаимодействии вызывает образование только одной новой активной частицы. Примером может служить реакция взаимодействия водорода с хлором с образованием хлороводорода или реакция образования фосгена:

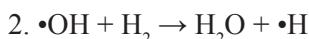
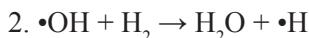


Процесс зарождения (стадия 1) представляет собой диссоциацию молекулы хлора под влиянием инициатора ($\cdot I$). Затем идет

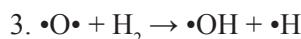
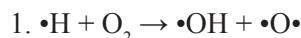
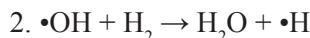
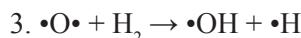
развитие цепи (стадии 2, 3, 2, 3...). Обрыв цепи происходит в стадиях 4 и 5. При этом атомы хлора рекомбинируют в результате тройных столкновений в неактивные молекулы хлора.

2. К реакциям с *разветвленными цепями* относятся те, в которых в результате одного элементарного акта регенерируются две или больше активных частиц. Примером процесса с разветвленными цепями может служить реакция окисления водорода кислородом:

Цепь 1



Цепь 2



Цепь 1 состоит из чередующихся стадий 1, 2, 1, 2..., цепь 2 — из стадий 3, 2, 1, 3, 2, 1... и только в одной стадии (второй) образуется молекула продукта (воды) и одна активная частица ($\cdot\text{H}$), а в двух других стадиях (первой и третьей) образуются по две активные частицы ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}\cdot$ и $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$), т. е. в этих стадиях происходит разветвление цепи. Часто реакции с разветвленными цепями протекают со взрывом и переходят в неконтролируемый режим. Для регулирования скорости и торможения разветвленных цепных реакций в реакционную смесь вводят ингибиторы.

6.2. Кинетика цепных реакций

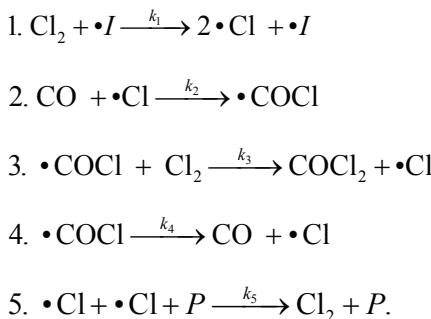
Описание кинетики цепных реакций может быть сделано либо через описание отдельных стадий, либо с использованием так называемого вероятностного подхода.

6.2.1. Описание кинетики с учетом механизма реакции

Образование фосгена COCl_2 из оксида углерода (II) и хлора является цепной реакцией. Эмпирически установлено, что ее скорость может быть описана следующим кинетическим уравнением:

$$w = \frac{d[\text{COCl}_2]}{d\tau} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}. \quad (6.1)$$

Ранее механизм этой цепной неразветвленной реакции уже приводился в виде следующей последовательности стадий:



Данная цепная реакция может быть рассмотрена как последовательная, в которой реагентами являются CO и Cl_2 , продуктом COCl_2 , а промежуточными веществами — активные частицы $\cdot \text{COCl}$ и $\cdot \text{Cl}$. Согласно основному постулату химической кинетики, скорость образования продукта реакции на стадии 3 можно представить следующим образом:

$$w = \frac{d[\text{COCl}_2]}{d\tau} = k_3[\cdot \text{COCl}][\text{Cl}_2]. \quad (6.2)$$

Применим принцип стационарности, в соответствии с которым концентрации промежуточных продуктов $\cdot \text{COCl}$ и $\cdot \text{Cl}$ остаются неизменными, т. е. суммарная скорость их образования равна суммарной скорости их исчезновения:

$$k_2[\text{CO}][\cdot \text{Cl}] = k_3[\cdot \text{COCl}][\text{Cl}_2] + k_4[\cdot \text{COCl}], \quad (6.3)$$

$$k_1[\text{Cl}_2][\bullet I] + k_3[\bullet \text{COCl}][\text{Cl}_2] + k_4[\bullet \text{COCl}] = \\ = k_2[\text{CO}][\bullet \text{Cl}] + k_5[\bullet \text{Cl}]^2[P]. \quad (6.4)$$

Дальнейшие преобразования сводятся к решению уравнения (6.4) относительно концентрации $[\bullet \text{Cl}]$, подстановке полученного выражения в (6.3) и решения его относительно концентрации $[\bullet \text{COCl}]$, которую можно использовать для подстановки в уравнение скорости (6.2).

Более просто эти же математические преобразования можно сделать, если сложить уравнения (6.3) и (6.4) и выразить концентрацию $[\bullet \text{Cl}]$:

$$[\bullet \text{Cl}] = \left(\frac{k_1[\text{Cl}_2][\bullet I]}{k_5[P]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.5)$$

Затем подставим уравнение (6.5) в (6.3) и выразим концентрацию $[\bullet \text{COCl}]$:

$$[\bullet \text{COCl}] = \frac{(k_1[\text{Cl}_2][\bullet I])^{\frac{1}{2}} \cdot k_2[\text{CO}]}{(k_5[P])^{\frac{1}{2}}(k_3[\text{Cl}_2] + k_4)}. \quad (6.6)$$

Из допущения стационарности процесса (постоянной концентрации $[\bullet \text{COCl}]$) следует квазиравновесность при образовании этой частицы (процесс 2) и ее распаде (процесс 4), т. е. скорости этих процессов много больше, чем скорость процесса (3), и, следовательно, $k_3 \ll k_4$. Тогда можно пренебречь в знаменателе первым слагаемым:

$$[\bullet \text{COCl}] = \frac{(k_1[\text{Cl}_2][\bullet I])^{\frac{1}{2}} \cdot k_2[\text{CO}]}{(k_5[P])^{\frac{1}{2}} k_4}. \quad (6.7)$$

Подставляя уравнение (6.7) в (6.2) и полагая концентрацию инициатора реакции $[\bullet I]$, связанную с геометрией сосуда $[P]$, — постоянной, получим уравнение, аналогичное (6.1).

6.2.2. Вероятностная теория кинетики цепных реакций

Рассмотрим упрощенный вариант описания кинетики цепных реакций. Введем следующие обозначения:

τ — время продолжительности элементарного акта;

v — среднее число звеньев цепи, или, иначе говоря, число элементарных актов реакции, вызываемых одной элементарной частицей, первоначально возникшей каким-либо независимым путем (зарождение цепи);

n_0 — это число возникающих активных частиц под влиянием внешнего воздействия в единицу времени в единице объема, иначе говоря, скорость зарождения цепи, которая является постоянной;

n — концентрация активных частиц в текущий момент времени;

β — вероятность обрыва цепи (величина, обратная среднему числу звеньев цепи $\beta = \frac{1}{v}$). Это следует из математического определения вероятности как отношения числа свершившихся событий к общему числу попыток);

δ — вероятность разветвления цепи.

Произведение $v \cdot \tau$ будет определять среднее время развития цепи, или время от момента зарождения цепи (активной частицы) до ее обрыва (гибели активной частицы).

Тогда скорость исчезновения активных частиц для неразветвленных цепных реакций равняется отношению числа этих частиц к их времени жизни и определяется выражением

$$\frac{n}{v \cdot \tau} = \beta \cdot \frac{n}{\tau}.$$

Так как вероятность разветвления цепи действует противоположно вероятности обрыва, то в первом приближении она может быть учтена следующим образом:

$$(\beta - \delta) \cdot \frac{n}{\tau}.$$

Тогда скорость изменения концентрации активных частиц равняется разности скоростей их возникновения и исчезновения:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - (\beta - \delta) \cdot \frac{n}{\tau}. \quad (6.8)$$

Приведем левую часть выражения (6.8) к общему знаменателю и преобразуем его:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n}{\tau}, \\ \frac{dn}{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n} &= \frac{1}{\tau} \cdot dt. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Для решения этого дифференциального уравнения с неразделяющимися переменными произведем замену переменной:

$$n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n = x. \quad (6.10)$$

Тогда $dx = -(\beta - \delta)dn$ (так как n_0 — скорость образования активных частиц — величина постоянная) и, следовательно,

$$dn = -\frac{1}{\beta - \delta} \cdot dx.$$

Подставим полученное выражение в (6.9):

$$-\frac{1}{\beta - \delta} \cdot \frac{dx}{x} = \frac{1}{\tau} \cdot dt. \quad (6.11)$$

Проинтегрируем (6.11) в пределах от нулевого момента времени (начало реакции) до текущего времени t , и, соответственно, от $x_0 = n_0 \cdot \tau$ (в нулевой момент времени $n = 0$) до $x = n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n$:

$$-\frac{1}{\beta - \delta} \int_{n_0 \cdot \tau}^{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n} \frac{dx}{x} = \frac{1}{\tau} \int_0^t dt,$$

$$-\frac{1}{\beta - \delta} \cdot \ln \frac{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n}{n_0 \cdot \tau} = \frac{1}{\tau} \cdot t. \quad (6.12)$$

Выразим из соотношения (6.12) концентрацию активных частиц n :

$$\frac{n_0 \cdot \tau - (\beta - \delta) \cdot n}{n_0 \cdot \tau} = e^{-(\beta - \delta) \cdot \frac{t}{\tau}},$$

$$(\beta - \delta) \cdot n = n_0 \cdot \tau - n_0 \cdot \tau \cdot e^{-(\beta - \delta) \cdot \frac{t}{\tau}},$$

$$n = \frac{n_0 \cdot \tau}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-(\beta - \delta) \cdot \frac{t}{\tau}} \right). \quad (6.13)$$

Тогда скорость цепной реакции можно выразить как

$$w = \frac{n}{\tau} = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-(\beta - \delta) \cdot \frac{t}{\tau}} \right), \quad (6.14)$$

так как каждая активная частица в каждом элементарном акте взаимодействия за время τ приводит к образованию продукта реакции и регенерируется для последующего развития реакции.

Исследуем уравнение (6.14) для некоторых конкретных случаев:

1. Если $\delta = 0$, то для неразветвленной цепной реакции получим:

$$w = \frac{n_0}{\beta} \left(1 - e^{-\beta \cdot \frac{t}{\tau}} \right). \quad (6.15)$$

2. Если реакция является разветвленной, но вероятность разветвления меньше вероятности обрыва цепи: $0 < \delta < \beta$, т. е. $\beta - \delta > 0$, то при $t \rightarrow \infty$ $w \rightarrow \frac{n_0}{(\beta - \delta)} = \text{const}$ так же, как и в случае неразветвленной цепи (реакция протекает в стационарном (контролируемом) режиме).

3. Если реакция является разветвленной и вероятность разветвления больше вероятности обрыва цепи: $0 < \delta > \beta$, т. е. $\delta - \beta > 0$, то при $t \rightarrow \infty$ скорость реакции и неограниченно увеличивается по экспоненциальному закону и заканчивается взрывом.

Зависимости скорости реакции от времени при стационарном (кривая 1 и 2) и нестационарном (кривая 3) протекании цепной реакции представлены на рис. 6.1.

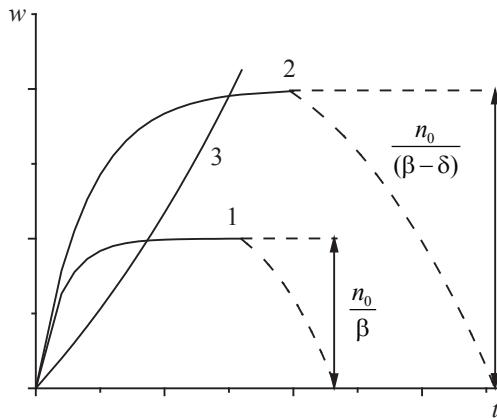


Рис. 6.1. Зависимости скорости цепной реакции от времени

Характер протекания реакции зависит от внешних параметров (температуры и давления, а также геометрии сосуда). Одна и та же реакция может протекать по взрывному и стационарному механизму.

При очень малых давлениях или очень большой площади поверхности стенок сосуда длина свободного пробега молекул велика, и, следовательно, реализуется большое количество соударений молекул со стенками сосуда, приводящих к дезактивации активных частиц $A^* + P \rightarrow A + P$ путем рассеивания энергии на стенке.

При увеличении давления длина свободного пробега уменьшается и увеличивается число двойных столкновений. Двойные столкновения неактивных частиц могут приводить к активации $A + A \rightarrow A^* + A$, а активной и неактивной

частиц — $A^* + A$ — к химической реакции, тогда как тройное столкновение — $A^* + A + A$ — способствует дезактивации активных частиц. Поэтому при увеличении давления в системе сначала возрастает число двойных столкновений и реакция из стационарного течения переходит во взрывообразное, но при дальнейшем увеличении давления возрастает доля тройных столкновений и большая часть образующихся радикалов дезактивируется, т. е. вновь достигается некоторое *стационарное состояние*, при котором концентрации различных радикалов остаются постоянными и процесс идет медленно, без взрыва.

Если же число двойных столкновений велико, то один или несколько первоначально возникших радикалов в результате лавинообразно нарастающего разветвления процесса вызывают реакцию большой массы вещества, что приводит к *цепному взрыву* (воспламенению) (рис. 6.2).

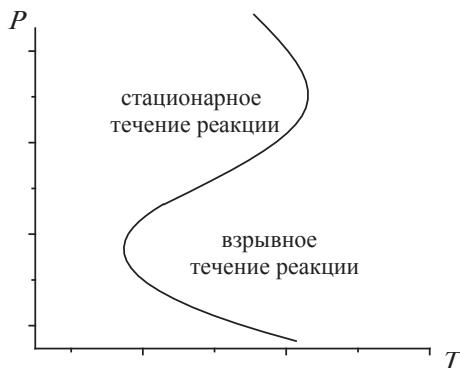


Рис. 6.2. Зависимость границ воспламенения от температуры и давления

В ряде случаев взрыв имеет тепловую природу. *Тепловой взрыв* возникает при обычной (не цепной) экзотермической реакции. При быстром протекании экзотермической реакции выделяемая теплота не успевает отводиться во внешнюю среду, и температура в зоне реакции начинает повышаться. По мере нагревания реагирующих веществ, скорости реакции и тепловыделения быстро увеличиваются по экспоненциальному закону

(уравнение Аррениуса). Одновременно растет и скорость теплоотдачи, но медленнее, чем скорость тепловыделения, поскольку скорость теплоотдачи растет с температурой линейно, так как тепловой поток прямо пропорционален градиенту температуры.

На рис. 6.3 представлены три случая взаимного расположения кривой тепловыделения (кривая 1) и кривых теплоотдачи (кривые 2, 3, 4) в зависимости от температуры. В первом случае (кривые 1 и 2) при температуре $T < T_A$ скорость тепловыделения больше, чем скорость теплоотдачи ($Q_1 > Q_2$), и температура в системе будет повышаться. В точке A скорость тепловыделения равна скорости теплоотдачи, следовательно, разогрев прекратится, и дальше система будет охлаждаться.

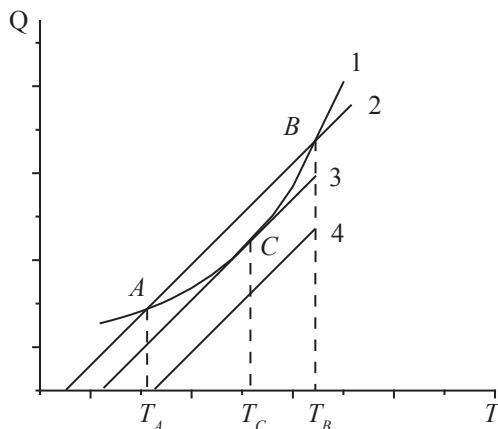


Рис. 6.3. Расположение кривых тепловыделения и теплоотдачи

Если поднять температуру смеси выше T_B , то Q_1 будет опять больше Q_2 и начнется самопроизвольный разогрев, который может закончиться воспламенением или взрывом. Во втором случае (кривые 1 и 4) скорость тепловыделения при протекании реакции всегда выше скорости теплоотдачи, и поэтому при любой температуре процесс будет идти с саморазогревом. В третьем случае кривые 1 и 3 соприкасаются только в одной точке C . Температура T_C называется температурой воспламенения данной реакционной смеси.

7. КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Фотохимическими называются реакции, в которых активация молекул одного из реагирующих веществ осуществляется в результате поглощения кванта света. Фотохимические реакции протекают под влиянием видимого света, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей с длинами волн от 100 до 1000 нм. Энергия этих квантов равна от 120 до 1200 кДж/моль.

Фотохимические реакции могут протекать в газах, жидкостях и твердых телах. Примерами фотохимических реакций могут служить фотосинтез углеводов, выцветание красок, реакции разложения, лежащие в основе фотографического процесса, и т. д.

Закономерности протекания фотохимических реакций описываются несколькими законами фотохимии.

1. *Закон Гротгуса — Дрепера* (1817): только те световые лучи вызывают химические изменения, которые поглощаются реагирующей системой. Этот закон очевиден и не имеет исключений.

2. *Закон Бугера* (1729) и *Ламберта* (1780): каждый тонкий слой однородной поглощающей среды поглощает определенную долю входящего светового потока.

$$-\frac{1}{I_0} \cdot \frac{dI}{dx} = \text{const}, \quad (7.1)$$

где I_0 — интенсивность входящего потока; x — толщина поглощающего слоя.

3. *Закон Бера*: поглощение света данным тонким слоем пропорционально числу поглощающих молекул, в нем содержащихся.

$$-\frac{dI}{I} = k \cdot n \cdot dx, \quad (7.2)$$

где k — молекулярный коэффициент поглощения; n — число поглощающих свет частиц в единице объема.

Проинтегрируем выражение (7.2) для получения интенсивности света, прошедшего через слой толщиной l :

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l k \cdot n \cdot dx, \quad (7.3)$$

$$\ln I_0 - \ln I = k \cdot n \cdot l,$$

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot n \cdot l}. \quad (7.4)$$

В химической практике концентрация обычно выражается в виде молярной концентрации c , а не n — количестве частиц в см^3 . С учетом связи этих величин $c = \frac{n}{Na \cdot 1000}$ уравнение (7.4) принимает вид:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}, \quad (7.5)$$

где I_0 — интенсивность падающего света;

I — интенсивность прошедшего света;

l — толщина поглощающего слоя;

c — концентрация вещества;

ε — молярный коэффициент поглощения, $\varepsilon \cdot c = \frac{k \cdot n}{Na \cdot 1000}$.

Выражение (7.5) называют законом Бугера — Ламберта — Бера.

4. Закон Вант-Гоффа: количество фотохимически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной веществом энергии света.

Количество энергии A , поглощенной в единицу времени, можно найти по закону Бугера — Ламберта — Бера:

$$A = I_0 - I = I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}). \quad (7.6)$$

Тогда, согласно закону Вант-Гоффа, скорость фотохимической реакции $\left(-\frac{dc}{d\tau}\right)$ пропорциональна количеству энергии, поглощенной веществом в единицу времени:

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = \text{const} \cdot A. \quad (7.7)$$

Подставляя уравнение (7.6) в (7.7), получим выражение для скорости фотохимической реакции:

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = \text{const} \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}). \quad (7.8)$$

Проанализируем уравнение (7.8).

1. Если $\varepsilon \cdot c \cdot l \ll 1$ (l — мало), то $1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \approx 1 + \varepsilon \cdot c \cdot l$, и выражение (7.8) преобразуется к виду:

$$w = \text{const} \cdot I_0 \cdot (1 - 1 + \varepsilon \cdot c \cdot l) = \text{const} \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

$$k' = \text{const} \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l, \quad (7.9)$$

$$w = k' \cdot c. \quad (7.10)$$

Получаем уравнение, описывающее реакцию первого порядка.

2. Если $\varepsilon \cdot c \cdot l \gg 1$ (l — велико), то $e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$ стремится к нулю, и выражение (7.8) преобразуется к виду:

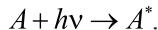
$$w = \text{const} \cdot I_0 = k'' \cdot c^0. \quad (7.11)$$

Получаем зависимость для реакции нулевого порядка, т. е. скорость реакции зависит только от интенсивности падающего света, и реакция идет с некоторой постоянной скоростью.

Иными словами, вся энергия поглощаемого света расходуется на химические преобразования.

5. Закон Эйнштейна (1912) (закон фотохимической эквивалентности): каждый поглощенный квант ($h \cdot v$) вызывает изменение одной молекулы. Под изменением понимают любой процесс, как химический, так и физический.

В общем случае можно говорить о том, что при поглощении молекулой кванта света происходит активация:



Число квантов, поглощенных в единицу времени, легко посчитать как отношение энергии, поглощенной Q , к энергии 1 кванта $\frac{Q}{h \cdot v}$ и, следовательно, изменению под действием света должны подвергнуться n_a молекул:

$$n_a = \frac{Q}{h \cdot v}.$$

Однако, не все возбужденные молекулы A^* превратятся в продукты реакции, т. е. окажутся химически измененными; некоторые потеряют приобретенный квант энергии в результате дезактивации — столкновения со стенкой или другой частицей P , и пр. Для характеристики полноты протекания фотохимических реакций было введено понятие квантового выхода.

Квантовым выходом реакции называется отношение числа химически измененных молекул к числу поглощенных квантов световой энергии:

$$\gamma = \frac{n_{\text{хим}}}{n_a} = \frac{n_{\text{хим}}}{\frac{Q}{h \cdot v}}, \quad (7.12)$$

где $n_{\text{хим}}$ — число химически измененных (прореагировавших) молекул.

Рассмотрим возможные пути развития фотохимической реакции после активации реагирующей частицы. Далеко не всегда следующим за активацией актом является процесс, в результате которого возникают продукты. Такие процессы называют первичными. К первичным процессам относятся:

- 1) флюoresценция: $A^* \rightarrow A + h \cdot v$;
- 2) дезактивация при соударении со стенкой сосуда или другой неактивной молекулой: $A^* + P_{(\text{стенка})} \rightarrow A + P_{(\text{стенка})}$;
- 3) прямая диссоциация $A^* \rightarrow D_1 + D_2$;
- 4) изомеризация с образованием другой конформации: $A^* \rightarrow B$;
- 5) реакция с другой молекулой: $A^* + B \rightarrow C$.

Если доминирующим из вышеприведенных будет процесс 5, то квантовый выход будет близок к 1, однако эксперименты показывают, что лишь единичные реакции идут таким образом. Чаще

всего преобладает процесс диссоциации 3. При таком механизме реакции можно ввести понятие первичного квантового выхода:

$$\gamma_1 = \frac{\text{число молекул, продиссоциировавших в первичном процессе}}{Q/h \cdot v}. \quad (7.13)$$

Первичный квантовый выход, таким образом, может быть либо равен 1, если процессы 1 и 2 не проходят, либо < 1, при их наличии.

Вторичные реакции протекают с участием промежуточных продуктов, возникших в первичных реакциях с образованием конечных продуктов реакции. Вторичный этап можно тоже характеризовать квантовым выходом:

$$\gamma_2 = \frac{\text{число молекул, превратившихся в продукты реакции}}{\text{число молекул, продиссоциировавших в первичном процессе}}. \quad (7.14)$$

Сравнение (7.12), (7.13) и (7.14) приводит к соотношению

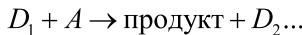
$$\gamma = \gamma_1 \cdot \gamma_2.$$

В качестве возможных вторичных реакций можно выделить следующие:

- 1) рекомбинация при столкновении со стенкой или другими молекулами: $D_1 + D_2 + P \rightarrow A + P$;
- 2) реакция с продуктом или другой молекулой с регенерацией A : $D_1 + B \rightarrow A + C$;
- 3) нецепные реакции без участия A с образованием продуктов: $D_1 + B \rightarrow$ продукты и/или $D_2 + C \rightarrow$ продукты;
- 4) нецепные реакции с участием A с образованием продуктов: $D_1 + A \rightarrow$ продукты и $D_2 + A \rightarrow$ продукты;
- 5) цепные реакции без участия A с образованием продуктов:



6) цепные реакции с участием A с образованием продуктов:



Очевидно, квантовый выход вторичных процессов 1 и 2 меньше 1, для процесса 3 равен 1, в процессе 4 он будет равен 2 или 3, а для цепных реакций он будет больше 1.

Все фотохимические реакции, в зависимости от величины квантового выхода (см. табл. 7.1), можно разделить на четыре группы:

- 1) реакции, в которых квантовый выход $\gamma = 1$ (например, образование пероксида водорода);
- 2) реакции, в которых $\gamma < 1$ (например, реакция разложения амиака);
- 3) реакции, в которых $\gamma > 1$ (например, при образовании озона из кислорода);
- 4) реакции, в которых $\gamma \gg 1$ (например, при хлорировании водорода на свету).

Таблица 7.1

Параметры некоторых фотохимических газовых реакций

| Реакция | Поглощающее свет вещество | Квантовый выход, γ |
|--|---------------------------|---------------------------|
| $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ | Cl_2 | $10^4\text{--}10^6$ |
| $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ | Cl_2 | 10^3 |
| $SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$ | Cl_2 | 2–3 |
| $Br_2 + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}Br + HBr$ | Br_2 | 1 |
| $2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$ | Br_2 | 2 |
| $3O_2 \rightarrow 2O_3$ | O_2 | 3 |
| $O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2$ | O_2 | 1 |
| $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ | NH_3 | $0,14\text{--}0,2$ |
| $CH_3I \rightarrow (CH_4, C_2H_6, I_2)$ | CH_3I | 0,01 |

Ясно, что $\gamma \gg 1$, если возбужденные светом молекулы A распадаются на активные частицы, способные начать цепную реакцию.

8. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, т. е. при которой реагирующие вещества находятся в разных фазах, называется *гетерогенной*.

Гетерогенный процесс состоит из нескольких стадий:

- 1) доставка реагирующих веществ к поверхности раздела фаз (реакционной зоне);
- 2) химическая реакция;
- 3) отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Скорость всего гетерогенного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Если скорость самой реакции значительно больше скоростей подвода реагентов к реакционной зоне и/или отвода продуктов, то общая скорость процесса определяется диффузией. В этом случае говорят, что реакция протекает в диффузионном режиме.

Если сама реакция является наиболее медленной стадией, а диффузия протекает сравнительно быстро, говорят, что реакция протекает в кинетическом режиме.

Рассмотрим гетерогенную реакцию $A_{\text{ж}} + B_{\text{тв}} \rightarrow AB$, в которой отвод продуктов происходит быстро и скорость процесса определяется двумя первыми стадиями. Пусть скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка. В начальный момент времени при возникновении соприкосновения реагентов начальная скорость химической реакции определяется уравнением:

$$w_p^0 = k \cdot c_A^0. \quad (8.1)$$

По мере расходования компонента A его концентрация вблизи поверхности твердого B уменьшается, следовательно, уменьшается скорость химической реакции:

$$w_p = k \cdot c_A^s, \quad (8.2)$$

где c_A^s — концентрация вещества A на поверхности раздела фаз. Напротив, вследствие возникшего градиента концентрации вещества A между поверхностью реакции и глубиной раствора, возникает поток диффузии, величина которого растет по мере развития химической реакции:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (8.3)$$

где J — плотность потока диффузии;

D — коэффициент диффузии;

$\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации.

Иными словами, скорость стадии химической реакции во времени уменьшается, а поток диффузии растет. В результате достигается квазистационарный режим, при котором скорость подвода вещества равна скорости расходования в результате химической реакции:

$$w_{\text{диф}} = w_p.$$

Учитывая, что скорость и плотность потока диффузии равны, получим:

$$w = -D \cdot \frac{dc}{dx} = k \cdot c_A^s. \quad (8.4)$$

Распределение концентрации вблизи поверхности раздела фаз схематично показано на рис. 8.1. Левее поверхности раздела находится фаза, из которой происходит диффузия реагирующего вещества. Концентрация его в основной части объема обозначена через c_A^0 .

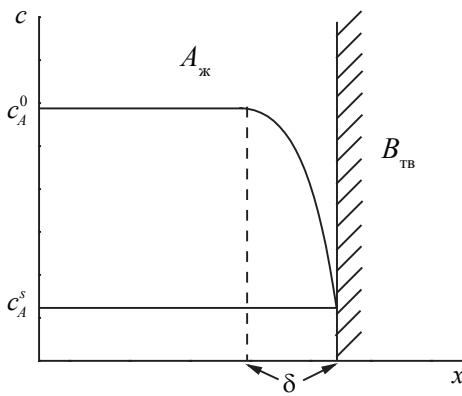


Рис. 8.1. Распределение концентрации вблизи поверхности раздела фаз при гетерогенной реакции

В первом приближении будем считать, что градиент концентрации вблизи поверхности, на которой происходит реакция, имеет линейный характер:

$$\frac{dc}{dx} \approx \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_A^s - c_A^0}{\delta}, \quad (8.5)$$

где δ — толщина диффузационного слоя, в котором происходит основное изменение концентрации.

Подставляя (8.5) в (8.4), получим:

$$-D \cdot \frac{c_A^s - c_A^0}{\delta} = k \cdot c_A^s. \quad (8.6)$$

Обозначая отношение $\frac{D}{\delta} = \beta$, преобразуем выражение (8.6) к виду:

$$\beta \cdot (c_A^0 - c_A^s) = k \cdot c_A^s. \quad (8.7)$$

Отсюда можно найти концентрацию вещества на поверхности:

$$c_A^s = \frac{\beta \cdot c_A^0}{\beta + k}, \quad (8.8)$$

и выразить скорость реакции через концентрацию вещества в объеме:

$$w = k \cdot c_A^s = k \cdot \frac{\beta \cdot c_A^0}{\beta + k} = k^* \cdot c_A^0. \quad (8.9)$$

Таким образом, весь процесс описывается уравнением первого порядка с эффективной константой скорости

$$k^* = \frac{k \cdot \beta}{\beta + k} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}},$$

где $\frac{1}{k}$ называют химическим сопротивлением, а $\frac{1}{\beta}$ — диффузионным сопротивлением системы.

Проанализируем выражение (8.9).

1. Если $k \ll \beta$ или $\frac{1}{k} \gg \frac{1}{\beta}$ т. е. диффузия происходит быстрее

химической реакции (химическое сопротивление больше диффузионного), то $k^* \approx k$, $c_A^s \approx c_A^0$ и $w = k \cdot c_A^0$. Реакция идет в кинетическом режиме.

2. Если $k \gg \beta$ или $\frac{1}{k} \ll \frac{1}{\beta}$ т. е. диффузия происходит медленнее,

чем химическая реакция (диффузионное сопротивление больше химического), то $k^* \approx \beta$, $c_A^s \approx \frac{\beta \cdot c_A^0}{k}$, $c_A^s \ll c_A^0$ и $w = \beta \cdot c_A^0$ (порядок реакции также первый, но скорость процесса определяется параметрами диффузии: коэффициентом диффузии D и толщиной диффузионного слоя δ). Реакция протекает в диффузионном режиме.

Когда k и β соизмеримы друг с другом, наблюдается переходный режим. При этом с повышением температуры скорость химической реакции увеличивается, и процесс сдвигается в диффузионную область. С другой стороны, увеличение интенсивности перемешивания приводит к увеличению скорости диффузии

(вследствие уменьшения диффузионного слоя δ) и сдвигу процесса в кинетическую область.

При кинетическом анализе гетерогенных химических реакций важно установить, какой из процессов является лимитирующим. Так, например, сильная зависимость скорости процесса от температуры и отсутствие зависимости от условий перемешивания могут свидетельствовать в пользу кинетического режима протекания процесса.

9. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Катализом называется явление, состоящее в том, что присутствие в системе некоторого «инертного» по отношению к реакции вещества вызывает протекание с заметной скоростью, или ускорение, определенной химической реакции, причем состояние и количество этого вещества в конце реакции остается неизменным. Вещества, ускоряющие таким образом протекание химических реакций, называются *катализаторами*.

Явление катализа известно достаточно давно и было описано еще Й. Я. Берцелиусом как действие некой таинственной силы *vis occulta*. Позже В. Ф. Оствальд, проводя аналогию для описания скорости реакции с законом Ома в виде соответствующей формулы

$$\text{скорость реакции} = \frac{\text{движущая сила реакции}}{\text{химическое сопротивление}} \quad (9.1)$$

полагал, что действие катализатора заключается в уменьшении этого сопротивления.

Современная теория катализа предполагает, что катализатор не является инертным веществом, а принимает непосредственное участие в определенных стадиях процесса. При этом образуются промежуточные вещества или устанавливаются взаимодействия между материалом катализатора и реагентами, что изменяет механизм реакции, понижая, таким образом, эффективную энергию активации процесса. Следует отметить, что для обратимых реакций *катализатор не смещает состояние термодинамического равновесия*, а лишь ускоряет его достижение.

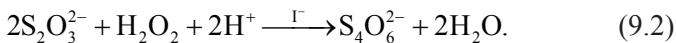
Все катализитические реакции обычно разделяют на две группы: в одних реализуется гомогенный катализ (когда реагенты и катализатор находятся в одной фазе — газовой или жидкой), в других — гетерогенный катализ (когда катализатор и реагенты

находятся в разных фазах). Чаще всего катализатор представляет собой твердое вещество, а реагенты находятся в газовой или жидкой фазе. В некоторых органических реакциях катализатор и реагенты находятся в двух жидкых несмешивающихся фазах. При гомогенном катализе процессы идут в глубине фазы, и действие катализатора заключается в образовании промежуточных веществ. В ряде случаев эти промежуточные вещества можно выделить в индивидуальном состоянии, а в других это лабильные, очень коротко живущие образования, выделить которые невозможно, а возможно лишь зафиксировать их присутствие по изменению некоторых физических свойств, таких как цвет, коэффициент преломления, электропроводность и пр.

В гетерогенном катализе реакция происходит на границе раздела фаз — поверхности катализатора — и связана во многом с образованием поверхностных взаимодействий. В этом случае особое внимание уделяется процессам адсорбции и хемосорбции. Поскольку в гетерогенном катализе реакция происходит на границе раздела, то особое внимание уделяется получению катализаторов с очень развитой поверхностью. Описанию механизмов и различных теорий каталитических реакций посвящено большое количество специальной литературы. В настоящем пособии мы лишь слегка коснемся нескольких самых общих вопросов и методов их описания.

9.1. Гомогенный катализ

Большое количество гомогенных реакций можно ускорить путем добавления небольшого количества катализатора. Например, скорость реакции окисления тиосульфат-ионов перекисью водорода можно увеличить добавлением небольшого количества иодид-ионов:



Предполагается, что механизм каталитического действия иодид-ионов заключается в образовании йодноватистой кислоты

в качестве промежуточного вещества, а реакция протекает в две стадии по следующей схеме:

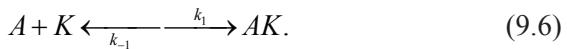


Таким образом, иодид-ионы остаются неизменными в ходе суммарной реакции, а скорость суммарного процесса увеличивается.

Описание подобного рода гомогенной катализитической реакции в растворе можно провести с привлечением теории переходного состояния. Предположим, что взаимодействие веществ A и B в отсутствие катализатора протекает через образование переходного комплекса $AB^\#$:



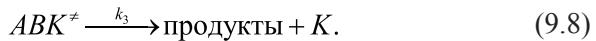
а в присутствии катализатора (K) процесс идет иначе, в несколько стадий. На первой, которая является обратимой, идет образование промежуточного вещества AK :



Это вещество вступает во взаимодействие со вторым реагентом через образование переходного комплекса:



На завершающей стадии переходный комплекс разлагается с образованием продуктов и выделением катализатора:



Скорость реакции можно выразить стандартным кинетическим уравнением для реакции первого порядка:

$$w = \frac{d[\text{продукты}]}{d\tau} = k_3[ABK^\#]. \quad (9.9)$$

В стационарных условиях скорость образования переходного комплекса по реакции (9.7) равна скорости реакции (9.8) его исчезновения, поэтому:

$$k_2[AK][B] = k_3[ABK^*]. \quad (9.10)$$

Аналогичным образом принцип стационарности может быть применен и к промежуточному веществу AK :

$$k_1[A][K] = k_{-1}[AK] + k_2[AK][B]. \quad (9.11)$$

Решим уравнение (9.11) относительно концентрации AK :

$$[AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_{-1} + k_2[B]}. \quad (9.12)$$

Подставим получившееся выражение в уравнение (9.10) и решим его относительно концентрации переходного комплекса ABK^* :

$$[ABK^*] = \frac{k_2}{k_3} \frac{k_1[A][B][K]}{k_{-1} + k_2[B]}. \quad (9.13)$$

Подставляя полученный результат в уравнение (9.9), получаем уравнение для скорости катализитической реакции

$$w = \frac{d[\text{продукты}]}{d\tau} = \frac{k_2 k_1[A][B][K]}{k_{-1} + k_2[B]}. \quad (9.14)$$

Полученное уравнение подтверждает опытный факт того, что концентрация катализатора в гомогенных реакциях влияет на скорость. Кроме того, анализ предельных случаев позволяет выделить два типа катализаторов.

1. Предположим, что $k_{-1} \gg k_2[B]$, т. е. скорость распада промежуточного вещества AK во много раз больше скорости его взаимодействия с веществом B — образования переходного комплекса ABK^* . Тогда вторым слагаемым в знаменателе уравнения (9.14) можно пренебречь:

$$w = \frac{d[\text{продукты}]}{d\tau} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [K][A][B]. \quad (9.15)$$

Сравнивая полученное выражение с обычным, записанным для бимолекулярной реакции (9.5)

$$w = k[A][B], \quad (9.16)$$

получаем

$$k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [K]. \quad (9.17)$$

Порядок реакции, протекающей в отсутствие катализатора и в его присутствии, не изменяется; постоянная концентрация катализатора входит, как сомножитель, в величину константы скорости, увеличивая ее. При этом концентрация промежуточного продукта AK имеет квазиравновесное значение (доминирует процесс (9.6), в то время как процесс (9.7) крайне медленен) в соответствии с константой равновесия процесса (9.6) $K_6 = \frac{k_1}{k_{-1}}$, по сути, входящей в уравнение для константы скорости (9.17). Промежуточное вещество AK , с квазиравновесной концентрацией в процессе каталитической реакции, называют *промежуточным продуктом Аррениуса*.

2. Другой предельный случай соответствует ситуации $k_{-1} \ll k_2[B]$, т. е. реакция (9.7) протекает практически мгновенно, и образовавшийся AK не успевает разложиться. В этом случае можно пренебречь первым слагаемым в знаменателе уравнения (9.14):

$$w = \frac{d[\text{продукты}]}{d\tau} = k_1[A][K]. \quad (9.18)$$

Сравнение полученного уравнения (9.18) с уравнением (9.16) приводит к следующему:

$$k = k_1[K]. \quad (9.19)$$

Здесь так же, как и в предыдущем случае, концентрация катализатора увеличивает константу скорости, входя в нее в виде сомножителя, но при этом общий порядок реакции уменьшается; порядок по веществу B становится равным нулю. Концентрация такого промежуточного продукта AK далека от равновесной (AK практически сразу вступает в реакцию с B), и его называют *веществом Вант-Гоффа*. Энергетическая схема вышеописанных процессов представлена на рис. 9.1.

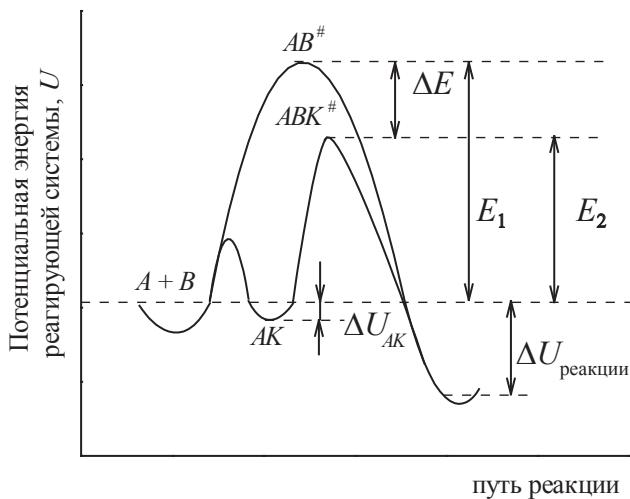


Рис. 9.1. Энергетические профили некаталитической и катализированной реакций:

E_1 — энергия активации некаталитической реакции;
 E_2 — энергия активации катализированной реакции

Действительно, даже относительно небольшое уменьшение энергии активации суммарного процесса может приводить к существенному ускорению реакции. Так, например, процесс разложения уксусного альдегида при 800 К по реакции ускоряется парами йода:



Ступенчатый механизм каталитического действия паров йода можно представить следующими уравнениями:



Экспериментально определенные энергии активации реакции, протекающей без катализатора и в его присутствии, составляют 10,9 и 7,8 кДж/моль соответственно. Разница составляет примерно 28 %. Предполагая в первом приближении, что предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для реакции в присутствии катализатора и без него примерно одинаков, получаем:

$$\frac{k_{\text{с кат}}}{k_{\text{без кат}}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} = e^{\frac{-3100}{8,314 \times 800}} \cong 3000, \quad (9.23)$$

т. е. уменьшение энергии активации менее чем на 30 % приводит к возрастанию скорости в 3 000 раз.

9.2. Гетерогенный катализ

При гетерогенном катализе катализатор представляет собой твердое вещество, а реагирующие вещества могут находиться в газовой фазе или в растворе.

По способу осуществления различают гетерогенно-катализитические процессы с неподвижным катализатором, когда его используют в виде достаточно крупных гранул (0,3–1,0 см), и с подвижным (плавающим, диспергированным), когда его применяют в измельченном виде, причем катализатор способен перемещаться под влиянием потока реагентов.

Важным свойством катализаторов является избирательность их действия, т. е. для одних и тех же веществ данный катализатор увеличивает скорость только одной из возможных реакций и заметно не влияет на скорость других. Примером могут служить каталитические превращения этилового спирта:

| Продукты | Катализатор и температура |
|---|---|
| $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ | медь или никель, 200–250 °C |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | Al_2O_3 или ThO_2 , 350 °C |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ |
| | Al_2O_3 или ThO_2 , 250 °C |
| | $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ |
| | медь, 300 °C |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | ZnO или Cr_2O_3 , 400–450 °C |

Некоторые вещества, взятые в ничтожном количестве, способны понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества называют *катализитическими ядами*, а само явление называется *отравлением катализатора*. Типичными катализитическими ядами являются соединения серы, синильная кислота,monoоксид углерода, ртуть и ее соединения, соединения фосфора, мышьяка и др. Отравление катализатора в большинстве случаев происходит в результате адсорбции яда и блокировки активных центров поверхности. Например, выход продуктов реакции окисления аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе при 1020 К равен 94 %, однако незначительное содержание в газовой смеси фосфида водорода (~0,0002 об. %) снижает выход продуктов окисления до 3 % и менее. Содержание серы в количестве 0,01 % в железе, используемом в качестве катализатора при синтезе аммиака, в значительной степени подавляет активность катализатора, а при 0,1 % серы железо полностью теряет каталитические свойства.

Часто при добавлении к катализатору малых количеств вещества, которое само по себе не обладает катализитическими свойствами для данного процесса, активность катализатора увеличивается. Такие вещества называют *промоторами* или *модификаторами*. Их действие, по-видимому, связано с образованием на поверхности новых активных центров. В качестве промоторов используются металлы, оксиды металлов, соли.

Механизм гетерогенного катализа в принципе не отличается от гомогенного. Атомы или группы атомов на поверхности катализатора образуют с реагирующими веществами активированные

комплексы или неустойчивые промежуточные соединения. Благодаря этому снижается энергия активации химической реакции, однако механизм процесса в гетерогенном катализе сложнее, чем в гомогенном. Гетерогенная химическая реакция протекает через ряд последовательных стадий:

- 1) диффузия исходных веществ из глубины потока к поверхности катализатора;
- 2) диффузия исходных веществ в порах зерна катализатора;
- 3) адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора;
- 4) собственно химическая реакция;
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов реакции с внутренней поверхности зерна к поверхности пор;
- 7) диффузия продуктов с внешней поверхности катализатора вглубь потока.

Любая из этих стадий может быть лимитирующей. В этой связи различают следующие основные кинетические области протекания гетерогенной катализитической реакции:

- 1) внешнекинетическая область — скорость процесса лимитируется самой химической реакцией, протекающей на внешней поверхности катализатора;
- 2) адсорбционная область — скорость реакции лимитируется адсорбцией исходных веществ на поверхности катализатора или десорбцией продуктов реакции;
- 3) внешнедиффузионная область — скорость процесса лимитируется скоростью диффузии к внешней поверхности катализатора или скоростью диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора вглубь потока;
- 4) внутридиффузионная область — скорость реакции лимитируется диффузией исходных веществ от внешней поверхности зерна катализатора к его внутренней поверхности или диффузией продуктов реакции в обратном направлении;
- 5) внутрикинетическая область — скорость процесса определяется химической реакцией на поверхности пор зерна, т. е. на внутренней поверхности катализатора.

В основе современных представлений о гетерогенном катализе лежат положения о том, что первичной стадией катализа является адсорбционный процесс, в результате которого молекулы исходных веществ образуют неустойчивое химическое соединение с поверхностью катализатора без образования новой фазы. При этом предполагается, что молекулы промежуточного соединения связываются с локальными участками поверхности катализатора, называемыми *активными центрами*. Поэтому одним из главных вопросов любой теории гетерогенного катализа является представление об активном центре.

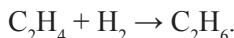
Первое представление об активном центре было дано Х. С. Тейлором (1925). По Тейлору, поверхность катализатора не является идеальной. На ней имеются дефекты кристаллической решетки, представляющие собой трещины, ребра, пики и т. д. Атомы катализатора, располагающиеся на этих дефектах, слабо связаны с кристаллической решеткой и обладают ненасыщенными связями. Вследствие этого области дефектов на поверхности катализатора обладают повышенным запасом свободной энергии. Именно на этих участках поверхности и происходит адсорбция молекул участников реакции. Число таких активных центров невелико по сравнению с числом адсорбционных мест на поверхности катализатора и составляет порядка 0,1 %. Представления Тейлора об адсорбции реагирующих веществ на активных центрах катализатора получило название *теории активных центров* гетерогенного катализа.

Дальнейшее развитие представления об активных центрах на поверхности катализаторов получили в трудах А. А. Баландина (1929), который создал *мультиплетную теорию* гетерогенного катализа. В основе мультиплетной теории лежат два принципа: принцип геометрического соответствия и принцип энергетического соответствия.

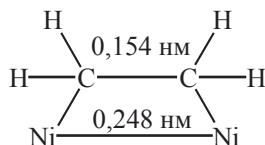
Согласно принципу *геометрического соответствия*, расположение адсорбционных мест в активном центре должно соответствовать геометрическому строению молекул адсорбирующейся вещества. Группы атомов активного центра, участвующие

в образовании промежуточного соединения, получили название *мультиплеты* (дуплеты, триплеты, квадруплеты и т. д.), а само промежуточное соединение — *мультиплетный комплекс*.

Необходимость геометрического соответствия можно пояснить на примере реакции гидрирования этилена на никеле:



При образовании мультиплетного комплекса двойная связь в молекуле этилена переходит в одинарную и свободными валентностями оба атома углерода присоединяются к двум атомам дублета на поверхности никеля:



Углы между одинарными связями углерода составляют 120° и длина одинарной связи С–С равна 0,154 нм. Принцип геометрического соответствия, как видно из схемы, требует, чтобы расстояние между атомами дуплета было больше расстояния между атомами С–С и при образовании мультиплетного комплекса не было большого искажения углов между связями. Поверхность никеля удовлетворяет этому условию.

Однако, принципа геометрического соответствия недостаточно для проявления каталитической активности катализатора, необходимо еще и определенное соответствие между энергиями связи атомов в молекулах реагирующих веществ и в мультиплетном комплексе — принцип *энергетического соответствия*. При этом энергии связи реагирующих молекул с активными центрами на поверхности катализатора должны быть оптимальными и должны находиться в определенном соответствии с энергиями связей атомов в молекулах реагирующих веществ. Энергетический уровень мультиплетного комплекса должен находиться примерно посередине между энергетическими уровнями исходных

молекул и продуктов реакции, а энергии активации его образования и распада на продукты должны быть минимальными.

Мультиплетная теория сыграла положительную роль в развитии катализа, так как позволяла решать практическую задачу подбора и поиска новых катализаторов.

В 1939 г. Н. И. Кобозев предложил теорию, получившую название *теории активных ансамблей*, в которой предполагалось, что активными центрами служат атомы, беспорядочно расположенные на поверхности кристаллического тела (аморфная, докристаллическая фаза).

Поверхность твердого носителя считается неоднородной и состоит из большого числа микроскопических участков — блоков или областей миграции, разделенных энергетическими и геометрическими барьерами (рис. 9.2, *a*). При нанесении на поверхность носителя металла-катализатора в каждую такую область попадает определенное число атомов металла, которые могут под влиянием теплового движения перемещаться только в пределах области, но переход их из одной зоны миграции в другую затруднен из-за наличия между ними геометрических (рис. 9.2, *б*) и энергетических (рис. 9.2, *в*) барьераов.

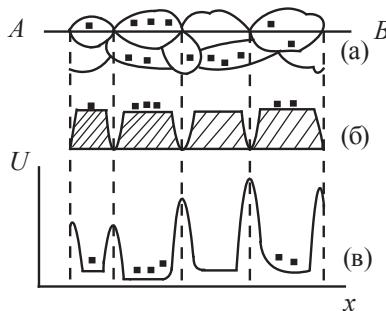


Рис. 9.2. Распределение атомов адсорбированного катализатора на носителе

Число атомов металла-катализатора внутри зон миграции называется *ансамблем*. В разных областях миграции может находиться разное число атомов металла. Но катализитическое действие,

согласно теории, проявляют только ансамбли с определенным числом атомов металла внутри области миграции. Такие ансамбли получили название *активных*.

Существует также *электронная теория* гетерогенного катализа, развитая в работах Л. В. Писаржевского, Ф. Ф. Волькенштейна, К. Хауфе и др. В этой теории особенности взаимодействия молекул реагирующих веществ с поверхностью катализатора рассматриваются на основе зонной теории распределения электронов по энергетическим уровням в твердых телах.

В твердом теле электронные энергетические уровни атома расщепляются на энергетические полосы: между энергетической полосой валентных электронов (валентная зона) и энергетической полосой возбужденных электронов (зона проводимости) располагается запрещенная зона, для преодоления которой и перехода из валентной зоны в зону проводимости электрону необходимо иметь некоторую избыточную энергию активации, равную ширине запрещенной полосы (рис. 9.3).

После перехода электрона в зону проводимости в валентной зоне остается дырка, которая соответствует аниону, лишенному электрона, способная перемещаться по анионной подрешетке (дырочная, или *p*-проводимость). В идеальном кристалле полупроводника имеется одинаковое число свободных электронов и дырок и имеет место смешанная *n*- и *p*-проводимость.



Рис. 9.3. Схема валентной зоны и зоны проводимости

В зонной теории относительное количество электронов и дырок в полупроводнике характеризуется *уровнем энергии Ферми*, который расположен в идеальном кристалле примерно посередине между валентной зоной и зоной проводимости ϵ_0 . Внедрение в узлы кристаллической решетки кристалла донорных или акцепторных примесей приводит к возникновению избыточного количества электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. При наличии донорной примеси, имеющей лишние электроны, уровень Ферми смещается вверх (ϵ'_0); при наличии акцепторной примеси, имеющей недостаток электронов, — вниз (ϵ''_0) (рис. 9.3).

Свободные валентности (электроны и дырки) могут перемещаться по кристаллу, образуя на поверхности полупроводника слабые одноэлектронные или прочные двухэлектронные связи (акцепторная и донорная) с адсорбированными частицами. В идеальном кристалле уровень Ферми равен ϵ_0 и доля слабой связи является преобладающей. При смещении уровня Ферми в валентную зону или зону проводимости преобладающей становится прочная донорная или акцепторная связь соответственно. Таким образом, в зависимости от характера полупроводника, на нем будет протекать адсорбция преимущественно на прочной акцепторной или донорной связи и, соответственно, будет изменяться селективность полупроводникового катализатора.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Горшков В. И.* Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецова. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2006.
- Еремин В. В.* Основы физической химии. Теория и задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. М. : Экзамен, 2005.
- Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики / Е. Н. Еремин. М. : Высш. шк., 1976.
- Петров А. Н.* Химическая термодинамика / А. Н. Петров. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2006.
- Стромберг А. Г.* Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. М. : Высш. шк., 1999.

Учебное издание

Черепанов Владимир Александрович
Аксенова Татьяна Владимировна

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Учебное пособие

Зав. редакцией *M. A. Овечкина*

Редактор *A. A. Макарова*

Корректор *A. A. Макарова*

Компьютерная верстка *H. Ю. Михайлов*

План выпуска 2016 г. Подписано в печать 08.07.2016.
Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 6,3. Усл. печ. л. 7,7. Тираж 170 экз. Заказ № 95.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ.
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 350-56-64, 350-90-13.
Факс: +7 (343) 358-93-06.
E-mail: press-urfu@mail.ru



9 785799 617455



Черепанов Владимир Александрович

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, заместитель директора по научной работе Института естественных наук Уральского федерального университета. Известный специалист в области физической химии оксидных материалов. Автор более 250 научных публикаций и ряда учебных изданий.



Аксенова Татьяна Владимировна

Кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Уральского федерального университета. Автор более 40 научных публикаций и двух учебных изданий. Научные и профессиональные интересы связаны с исследованием физико-химических свойств сложнооксидных материалов.