

# Содержание

<b>1. Феноменологическая кинетика.</b>	<b>2</b>
1.1. Скорость химической реакции и закон действующих масс. . . . .	2
1.2. Математическая модель химической реакции. . . . .	3
1.3. Кинетика простых реакций. . . . .	4
1.4. Кинетика сложных реакций. . . . .	5
1.5. Квазистационарное приближение и метод маршрутов. . . . .	6
1.6. Температурная зависимость скорости химической реакции. . . . .	10
1.7. Ферментативный катализ. . . . .	11
1.8. Гетерогенный катализ. . . . .	12
1.9. Кинетика и термодинамическое равновесие. . . . .	13
1.10. Цепные реакции. . . . .	14
1.11. Автокаталитические и колебательные реакции. . . . .	17
1.12. Реакции в открытых системах. . . . .	20
<b>2. Теория химической кинетики.</b>	<b>23</b>
2.1. Типы столкновений и основные пути активации. . . . .	23
2.2. Поверхность потенциальной энергии. . . . .	24
2.3. Теория активированного комплекса. . . . .	26
2.4. Мономолекулярные реакции: модели Линдемана и Хиншельвуда. . . . .	29
2.5. Мономолекулярные реакции: модели Касселя, Слэтера, Маркуса. . . . .	31
2.6. Бимолекулярные реакции: теория активных столкновений. . . . .	35
2.7. Туннельный эффект. Кинетический изотопный эффект. . . . .	38
2.8. Реакции в растворах. . . . .	38
2.9. Фотохимические реакции. . . . .	42
<b>3. Катализ</b>	<b>44</b>
3.1. Основные понятия . . . . .	44
3.2. Кислотно-основной катализ. . . . .	45
3.3. Окислительно-восстановительный, металлокомплексный и ферментативный катализ . . . . .	47

© Himer, 2004

Вопросы и комментарии можно отправлять по e-mail [himer2001@mail.ru](mailto:himer2001@mail.ru) или бросать в ICQ 257457884.

# 1. Феноменологическая кинетика.

## 1.1. Скорость химической реакции и закон действующих масс.

**Определение:** *механизмом* химической реакции называется совокупность элементарных реакций, при помощи которых в данных условиях реализуется данный процесс. Определения *элементарной реакции* нет – это во многом интуитивное понятие, описывающее химическую реакцию, происходящую в результате одного столкновения молекул.

**Определение:** *простой реакцией* называется химическая реакция, протекающая в одну стадию (то есть состоящая из одной элементарной реакции); по сути дела, применительно к химической реакции понятия простая и элементарная – синонимы, но обычно простыми называют реакции с участием устойчивых веществ, тогда как элементарными – любые химические превращения, протекающие, возможно, с участием ионов или радикалов. *Сложной химической реакцией* называют реакцию, протекающую более чем в одну стадию.

**Определение:** *молекулярностью* простой реакции называют число молекул, взаимодействующих в ходе реакции.

**Определение:** *реакционной системой* называют (как и в термодинамике) часть пространства, ограниченную контрольной поверхностью, внутри которой находятся химические вещества (продукты, реагенты, промежуточные вещества, инертные разбавители). Классификация систем несколько шире чем в термодинамике: выделяют *открытые*, *закрытые* и *статические* ( $m = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ); *безградиентные* и *распределённые* (есть градиент хотя бы по одному компоненту); *стационарные* (концентрации всех компонентов не изменяются во времени) и *квазистационарные* (изменения концентраций всех веществ одинаковы).

**Определение:** *скоростью элементарной реакции* называют число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице объёма реакционного пространства. Обычно скорость прямой элементарной реакции обозначают через  $r_j$ , а скорость обратной – через  $r_{-j}$ . Если объём системы постоянен, то в большинстве случаев используют выражение  $r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_{A_i}}{dt}$ , где  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент при  $A_i$  (положителен для продуктов, отрицателен для реагентов).

**Закон действующих масс:** скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций, взятых в степенях, равных их молекулярностям (для реакции  $aA + bB \rightarrow pR$   $r = kc_A^a c_B^b$ , где  $k$  – константа скорости). Впервые этот закон был сформулирован Гульбертом и Вааге, а потому зачастую носит их имя.

**Принцип независимости:** константа скорости всякой элементарной реакции является физической постоянной и зависит только от температуры (в частности, не зависит от того, какие ещё реакции протекают в системе). Вообще говоря, принцип не имеет большого смысла, поскольку выполняется он лишь для газовых реакций, а для растворных – противоречит солевым эффектам.

**Определение:** *скоростью сложной химической реакции* (определена только для квазистационарных систем) называется скорость изменения концентрации одного из реагирующих веществ (обозначается через  $W = \frac{dc}{dt}$ ). Экспериментальные зависимости для скорости сложной реакции могут быть аппроксимированы по аналогии с законом действующих масс  $W_{exp} = k_{exp} c_A^{n_A} c_B^{n_B} c_R^{n_R}$ , где  $n_i$  – порядок реакции по  $i$ -му компоненту, а  $n_A + n_B + n_R$  – порядок реакции. Всякое уравнение, связывающее  $W$  и концентрации компонентов, называется *кинетическим*. Если выполняется хотя бы одно из условий  $n_Z \neq 0$ ;  $n_A + n_B > 3$ ;  $n_A, n_B$  являются отрицательными или дробными числами, то можно утверждать, что реакция не является элементарной. Обратное неверно.

## 1.2. Математическая модель химической реакции.

Феноменологическая (формальная) кинетика решает задачи двух типов: *прямая кинетическая задача* состоит в расчёте скоростей процессов по заданной модели, а *обратная* – в экспериментальном определении констант скорости. В обоих случаях используют математическую модель химической реакции, то есть систему уравнений  $c_{A_i} = f_i(t, \mathbf{q})$ , где  $\mathbf{q}$  – обобщённые пространственные координаты.

В наиболее общем виде для статических систем уравнение, связывающее концентрации компонентов и скорости протекающих между ними реакций, может быть записано в виде (см. 1.12)

$$-\operatorname{div}(c_{A_i} \mathbf{u}) = W + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t},$$

где  $\mathbf{u}$  – скорость потока,  $W$  – скорость расходования  $A_i$ . Если течение связано только с диффузией, то, согласно закону Фика,  $\mathbf{u} = -D_{A_i} \cdot \operatorname{grad} c_{A_i}$  ( $D_{A_i}$  – коэффициент диффузии для  $i$ -го вещества).  $\operatorname{div}(\operatorname{grad} c_{A_i}) = \Delta c_{A_i}$  ( $\Delta$  – оператор Лапласа), поэтому уравнение примет вид

$$\frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} = \sum_{j=1}^n a_{ij} r_j + D_{A_i} \cdot \Delta c_{A_i}$$

(перед первым слагаемым не ставится знак "минус", поскольку он учтён отрицательными стехиометрическими коэффициентами  $a_{ij}$  во всех тех уравнениях, где  $A_i$  выступает в качестве реагента). Для случая безградиентных или проточных систем уравнение упрощается: в безградиентных системах обращается в ноль диффузионный член  $D_{A_i} \cdot \Delta c_{A_i} = 0$ ; в стационарных проточных системах появляются дополнительные условия  $\frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} = 0 \forall i = \overline{1, m}$ .

Рассмотрим подробнее кинетику реакций в безградиентных системах; учитывая зависимость скоростей реакций от концентраций, запишем

$$\frac{dc_{A_i}}{dt} = \sum_{j=1}^n a_{ij} k_j f_j(c_{A_k}), \quad i = \overline{1, m}$$

– это автономная система дифференциальных уравнений, то есть система, не содержащая в явном виде переменной  $t$ . Добавляя сюда условия материального баланса по всем веществам, получим общую систему уравнений, которую необходимо решать в каждом конкретном случае. Между тем, полезно провести одну предварительную операцию – выделить из всех уравнений химических реакций линейно независимые. Для этого запишем протекающие реакции в виде системы

$$\begin{cases} a_{11}A_1 + a_{12}A_2 + \dots + a_{1m}A_m = 0 \\ a_{21}A_1 + a_{22}A_2 + \dots + a_{2m}A_m = 0 \\ \vdots \\ a_{n1}A_1 + a_{n2}A_2 + \dots + a_{nm}A_m = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \mathbb{S} \mathbf{A} = 0,$$

где матрица  $\mathbb{S}$ , составленная из  $a_{ij}$ , называется *стехиометрической*. Тогда, в соответствии с правилами линейной алгебры, число линейно независимых уравнений реакций равно рангу стехиометрической матрицы по строкам, а  $\operatorname{rank} \mathbb{S} = m - E$ , где  $E$  – число химических элементов, соединения которых участвуют в реакциях (*стехиометрическое правило Гиббса*). Сами линейно независимые реакции (*стехиометрический базис*) могут быть определены по методу Гаусса, то есть путём приведения  $\mathbb{S}$  к верхнетридиагональному виду.

### 1.3. Кинетика простых реакций.

**Реакции нулевого порядка:** превращения  $A \rightarrow R$ , описываемые кинетическим уравнением  $-\frac{dc_A}{dt} = k \Rightarrow c_A = c_{0,A} - kt, c_R = kt$ . Кинетические кривые  $c_A(t), c_R(t)$  являются прямыми с наклонами  $-k$  и  $k$  соответственно. *Период полупревращения* (то есть время, за которое вступит в реакцию половина вещества  $A$ )  $\tau_{1/2} = \frac{c_{0,A}}{2k}$ . *Среднее время жизни* для односубстратных реакций определяется как математическое ожидание времени протекания реакции  $\tau = \frac{1}{n_0} \cdot \int_0^{n_{0,A}} t |dn_A|$ , где  $n_A$  – количество вещества  $A$ .  $V = \text{const}$ , поэтому в кинетическом уравнении можно перейти от концентрации к  $n$ :

$$dc_A = -kdt \Rightarrow -dn_A = -kVdt \Rightarrow \tau = \frac{1}{n_{0,A}} \cdot \int_0^{\frac{n_{0,A}}{k}} kVtdt = \frac{c_{0,A}}{2k}.$$

*Степень превращения*  $y = \frac{c_{0,A} - c_A}{c_{0,A}} = \frac{kt}{c_{0,A}}$ .

**Реакции первого порядка:** превращения  $A \rightarrow R$ , описываемые кинетическим уравнением  $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \Rightarrow c_A = c_{0,A}e^{-kt}, c_R = c_{0,A}(1 - e^{-kt}), \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  – не зависит от начальной концентрации  $A$ .

$$dn = -kn_0e^{-kt}dt \Rightarrow \tau = \frac{1}{n_0} \cdot \int_0^{+\infty} n_0kte^{-kt}dt = \frac{1}{k}.$$

$y = 1 - e^{-kt}$ . Для решения обратной задачи кинетическая кривая линеаризуется по уравнению  $\ln c_A = \ln c_{0,A} - kt$ .

**Реакции второго порядка:** в данном случае возможны два случая – односубстратная и двухсубстратная реакции. Для односубстратной реакции  $2A \rightarrow R$  кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \Rightarrow c_A = \frac{c_{0,A}}{1 + 2kc_{0,A}t}, c_R = \frac{kc_{0,A}^2t}{1 + 2kc_{0,A}t}, \tau_{1/2} = \frac{1}{2kc_{0,A}}.$$

Для двухсубстратной реакции  $-\frac{dc_A}{dt} = kc_{A}c_B = -\frac{dc_B}{dt}$ , поэтому (при  $c_{0,A} \neq c_{0,B}$ )  $c_B = c_A + C_1$  ( $C_1 = c_{0,B} - c_{0,A}$ ) и

$$kt = \int_{c_A}^{c_{0,A}} \frac{dc_A}{c_A(c_A + C_1)} = \int_{c_A}^{c_{0,A}} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A + C_1} \right) \frac{dc_A}{C_1} = \frac{1}{C_1} \cdot \ln \frac{c_A}{c_A + C_1} \Big|_{c_A}^{c_{0,A}} \Rightarrow \Rightarrow \ln \frac{c_{0,A}c_B}{c_{0,B}c_A} = kt(c_{0,B} - c_{0,A}).$$

При  $c_{0,B} \gg c_{0,A}$   $\ln \frac{c_{0,A}}{c_A} = kc_{0,B}t = k't$  – реакцию можно считать реакцией первого порядка.

**Определение порядка реакции:** помимо непосредственного определения порядка реакции по уравнению  $\ln v = \ln k + \sum_{i=1}^n n_i \ln c_{A_i}$  существует способ, связанный с измерением зависимости времени полупревращения от начальной концентрации реагента. Для

односубстратной реакции произвольного порядка выполняется кинетическое уравнение

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n \Rightarrow \frac{1}{n-1} (c_A^{1-n} - c_{0,A}^{1-n}) = kt \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_{0,A}^{n-1}}.$$

Аналогично

$$\tau_{3/4} = \frac{4^{n-1} - 1}{k(n-1)c_{0,A}^{n-1}} \Rightarrow n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} - 1\right)}{\ln 2}.$$

#### 1.4. Кинетика сложных реакций.

Как легко догадаться, решение кинетических задач для сложных реакций связано с решением систем дифференциальных уравнений первого порядка. По этой причине рассмотрим вначале один из наиболее удобных и универсальных путей их решения – преобразование Лапласа.

Действие оператора Лапласа  $L$  на функцию  $f(t)$  задаётся как  $L f(t) = \int_0^{+\infty} f(t)e^{-pt} dt = F(p)$  – образ  $f$ ; обратное преобразование осуществляется по формуле

$$L^{-1} F(p) = \frac{1}{2\pi i} \int_{t-i\infty}^{t+i\infty} F(p)e^{-pt} dp$$

(интегрирование проводится по линии комплексной плоскости, перпендикулярной к действительной оси). Очевидно, преобразование линейно, а  $L(C) = C$  ( $C = \text{const}$ ); образы большинства функций табулированы, поэтому проводить каждый раз интегрирование совершенно необязательно. Важнейшим свойством преобразования Лапласа является "линеаризация" производных:

$$L\left(\frac{df}{dt}\right) = \int_0^{+\infty} \frac{df}{dt} e^{-pt} dt = f(t)e^{-pt}\Big|_0^{+\infty} + p \int_0^{+\infty} f(t)e^{-pt} dt = -f(0) + pL f(t);$$

таким образом, система дифференциальных уравнений может быть преобразована в систему алгебраических уравнений на образы искоемых функций.

Выделяют три типа сложных реакций – обратимые, параллельные и последовательные.

**Обратимые реакции:**  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ . Кинетическое уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} &= r_1 - r_{-1} = k_1c_A - k_{-1}c_B; \quad c_A + c_B = c_{0,A} + c_{0,B} = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{dc_A}{(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}(c_{0,A} + c_{0,B})} = -dt \Rightarrow \\ \Rightarrow t &= \int_{c_A}^{c_{0,A}} \frac{dc_A}{(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}(c_{0,A} + c_{0,B})} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{k_1c_{0,A} - k_{-1}c_{0,B}}{(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{0,A}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow c_A = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \left( (k_1c_{0,A} - k_{-1}c_{0,B})e^{-(k_1+k_{-1})t} + k_{-1}(c_{0,A} + c_{0,B}) \right), \end{aligned}$$

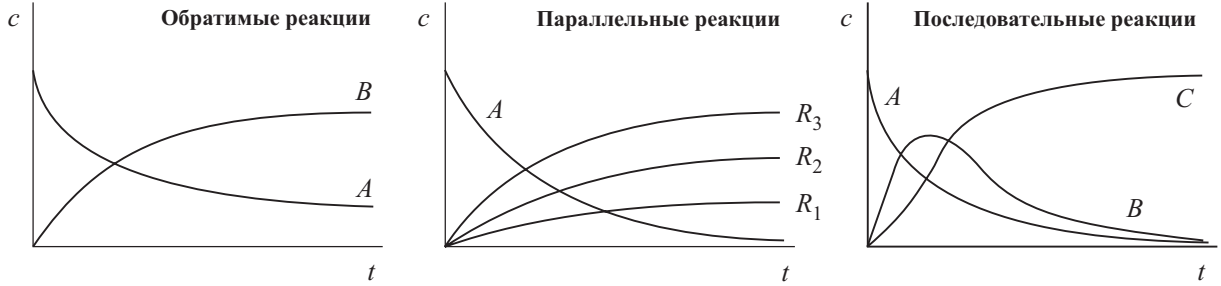
что сходится к равновесной концентрации  $A$   $c_A^e = \frac{k_{-1}(c_{0,A} + c_{0,B})}{k_1 + k_{-1}}$  при  $t \rightarrow +\infty$ . С учётом

ЭТОГО МОЖНО ЗАПИСАТЬ

$$c_B^e = \frac{k_1(c_{0,A} + c_{0,B})}{k_1 + k_{-1}}, \quad c_A = c_A^e + (c_{0,A} - c_A^e)e^{-(k_1+k_{-1})t}, \quad c_B = c_B^e + (c_B^e - c_{0,B})e^{-(k_1+k_{-1})t}.$$

**Параллельные реакции:**  $A \xrightarrow{k_1} R_1, A \xrightarrow{k_2} R_2, \dots, A \xrightarrow{k_m} R_m$ . Кинетическое уравнение

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + \dots + k_m)c_A = k'c_A \Rightarrow c_A = c_{0,A}e^{-k't}, \quad c_{R_j} = c_{0,A} \cdot \frac{k_j}{\sum_{j=1}^m k_j} (1 - e^{-k't}), \quad \frac{c_{R_i}}{c_{R_j}} = \frac{k_i}{k_j}.$$



**Последовательные реакции:**  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} R$ . Кинетические уравнения

$$-\frac{dc_A}{dt} = r_1 = k_1c_A, \quad \frac{dc_B}{dt} = r_1 - r_2 = k_1c_A - k_2c_B, \quad \frac{dc_R}{dt} = r_2 = k_2c_B.$$

Из первого уравнения легко получить  $c_A = c_{0,A}e^{-k_1t}$ ; подставляя во второе, найдём  $\frac{dc_B}{dt} = k_1c_{0,A}e^{-k_1t} - k_2c_B$ . При условии  $c_{0,B} = 0$  преобразование Лапласа даёт

$$p \cdot L c_B = \frac{k_1c_{0,A}}{k_1 + p} - k_2 L c_B \Rightarrow L c_B = \frac{k_1c_{0,A}}{(k_1 + p)(k_2 + p)}$$

– это (при  $k_1 \neq k_2$ ) образ функции  $c_B = \frac{k_1c_{0,A}}{k_2 - k_1}(e^{-k_1t} - e^{-k_2t})$ . Из условия материального баланса

$$c_R = c_{0,A} - c_A - c_B = c_{0,A} \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2t} \right) \quad (c_{0,R} = 0).$$

$c_B(t)$  имеет максимум в точке  $t_m = \frac{\ln \gamma}{k_2 - k_1}$  ( $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$ ) со значением  $c_B^{max} = c_{0,A}\gamma^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}}$ .

Заметим, что

$$\frac{c_B^{max}}{c_{0,A}} = \gamma^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

– зависит только от соотношения  $k_1$  и  $k_2$ . Кроме этого, есть две точки перегиба: при  $t = t_m$  для  $c_R(t)$  и при  $t = 2t_m$  для  $c_B(t)$ .

### 1.5. Квазистационарное приближение и метод маршрутов.

Рассмотрим простейшую схему  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} R$  в случае  $k_1 \ll k_2$ :  $c_A = c_{0,A}e^{-k_1t}$ ,  $c_B \approx 0$ ,  $c_R \approx c_{0,A}(1 - e^{-k_1t})$ , то есть превращение  $A \rightarrow R$  описывается как реакция первого порядка,  $c_B$  во все моменты времени очень мала, а  $r_1 = r_2$ . Очевидно, аналогичная ситуация возникнет для цепочки последовательных реакций, в которой одна из констант скорости много меньше всех остальных: если  $A \xrightarrow{k_1} B_1 \xrightarrow{k_2} \dots \rightarrow B_{l-1} \xrightarrow{k_l} B_l \rightarrow \dots \rightarrow R$ , а  $k_l \ll k_i \forall i \neq l$ , то скорости всех стадий, следующих за  $l$ -ой, будут одинаковы и определяться скоростью

самой медленной,  $l$ -ой стадии. Подобная стадия называется *лимитирующей*; очевидно,  $c_{B_i} \approx 0 \forall i \geq l$ ; скорость образования продукта  $R$  равна скорости расходования  $B_{l-1}$ . Такое состояние системы называется *квазистационарным*, поскольку концентрации интермедиатов ( $B_l$  и последующих) почти не изменяются со временем; условие квазистационарности для  $B_k$  ( $k \geq l$ ) можно записать в виде  $0 = \frac{dc_{B_k}}{dt} = r_k - r_{k+1} \Rightarrow r_k = r_{k+1}$ . Появление подобных соотношений существенно упрощает решение общей кинетической задачи для всей схемы.

В общем случае процесса произвольной сложности, лимитируемого первой стадией (обычно так и происходит), условие квазистационарности позволяет записать для всех  $r$  интермедиатов алгебраические соотношения вида  $\sum_{j=1}^r a_{kj} r_j = 0$  вместо дифференциальных уравнений. Это и есть *квазистационарное приближение* (*метод стационарных концентраций* или *метод Боденштейна*). Критерий применимости квазистационарного приближения может быть сформулирован в виде теоремы (Романовского): для того, чтобы сложная реакция протекала как квазистационарная, необходимо и достаточно, чтобы она имела одну и только одну лимитирующую стадию. Данное утверждение – частный случай строгой математической теоремы:

**Теорема** (Тихонова): точное решение системы дифференциальных уравнений может быть заменено на решение редуцированной системы, из которой исключены медленно изменяющиеся переменные (то есть те переменные  $x$ , для которых абсолютные значения  $\frac{dx}{dt}$  малы).

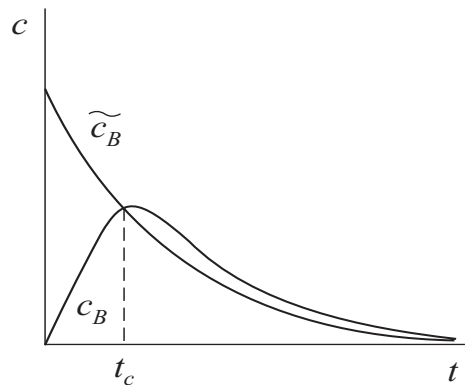
Для простейшей схемы двух последовательных реакций сравним значения  $c_B$ , получаемые при точном решении и в квазистационарном приближении: точное решение (см. 1.4) даёт  $c_B = c_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ ; квазистационарное приближение (при  $k_1 \ll k_2$ )  $r_1 = k_1 c_A = k_2 \widetilde{c}_B = r_2 \Rightarrow \widetilde{c}_B = c_{0,A} \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t}$ . Таким образом,

$$\frac{c_B}{\widetilde{c}_B} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}),$$

что существенно отличается от 1 лишь при малых  $t$ , когда  $e^{-(k_2 - k_1)t} \approx 1 - (k_2 - k_1)t$ . Кинетические кривые для двух способов расчёта представлены на рисунке; они пересекаются при  $t = t_c = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$ , а при  $t > t_c$  асимптотически сходятся. Итак, квазистационарное приближение "работает" лишь на не очень малых временах, а потому не подходит для описания быстрых реакций.

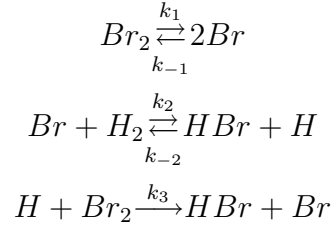
Все приведённые рассуждения относились к системам необратимых реакций; расширим их на случай обратимых реакций. Для схемы  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B_1 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \dots \xrightleftharpoons[k_{-l}]{k_l} B_l \xrightleftharpoons[\dots]{\dots} R$  при условии  $k_l \ll k_i, k_l \ll k_{-i} \forall i \neq l$  можно считать, что все стадии кроме лимитирующей протекают очень медленно ( $r_1 - r_{-1} \approx r_2 - r_{-2} \approx \dots r_l - r_{-l}$ ).  $r_i \approx r_{-i}$  – быстрые стадии находятся в состоянии равновесия, и могут быть описаны константами равновесия  $K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$ . Такую модификацию метода стационарных концентраций называют *квазиравновесным приближением*.

**Замечание:** при всех преимуществах квазистационарного приближения этот метод имеет один существенный недостаток; получаемые таким способом решения содержат вме-



сто констант отдельных стадий их комбинации – так называемые эффективные (или наблюдаемые) константы скорости. Соответственно, при решении обратной задачи возможно лишь определение наблюдаемых констант скорости; для расчёта констант элементарных стадий не хватает уравнений. Несмотря на подобную ограниченность, метод стационарных концентраций широко используют в формальной кинетике; в большинстве случаев он прекрасно описывает экспериментальные данные по скоростям сложных реакций.

**Пример** (образование  $HBr$  из  $H_2$  и  $Br_2$ ): для этого процесса предложен трёхстадийный механизм



Условия квазистационарности позволяют записать

$$\begin{cases} \frac{dc_{Br}}{dt} = 2r_1 - 2r_{-1} - r_2 + r_{-2} + r_3 = 0 \\ \frac{dc_H}{dt} = r_2 - r_{-2} - r_3 = 0. \end{cases}$$

Отсюда  $r_1 = r_{-1} \Leftrightarrow c_{Br} = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} c_{Br_2}$ . Второе уравнение системы даёт

$$k_3 c_H c_{Br_2} = k_2 c_{Br} c_{H_2} - k_{-2} c_{HBr} c_H \Rightarrow c_H = \frac{k_2 c_{Br} c_{H_2}}{k_3 c_{Br_2} + k_{-2} c_{HBr}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} \cdot \frac{k_2 c_{H_2} c_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{k_3 c_{Br_2} + k_{-2} c_{HBr}}.$$

Скорость расходования реагентов и накопления продуктов, то есть общая скорость процесс

$$W = r_3 = k_3 c_H c_{Br_2} = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} \cdot \frac{k_2 k_3 c_{H_2} c_{Br_2}^{\frac{3}{2}}}{k_3 c_{Br_2} + k_{-2} c_{HBr}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} \cdot \frac{k_2 c_{H_2} c_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_{-2}}{k_3} \cdot \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}} = \frac{k' c_{H_2} c_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k'' \cdot \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}},$$

что хорошо совпадает с зависимостью, полученной экспериментально. Как уже отмечалось, при решении обратной кинетической задачи возможно определение лишь двух эффективных констант  $k'$  и  $k''$ .

**Определение:** *маршрутом* сложной реакции называется произвольная последовательность элементарных стадий.

Зачастую квазистационарное приближение недостаточно упрощает систему кинетических уравнений, требуя использования особых приёмов решения. Один из таких приёмов основан на выделении в системе элементарных реакций ряда маршрутов. Пусть выделен один из маршрутов; введём *стехиометрические числа* стадий  $\sigma_j$ , при использовании которых в качестве коэффициентов линейной комбинации стадий маршрута получается уравнение, не содержащее интермедиатов ( $nA \rightarrow mR$ ). Для определения  $\sigma_j$  вычеркнем из стехиометрической матрицы  $\mathbb{S}$  столбцы, соответствующие реагентам и продуктам; если обозначить полученную матрицу через  $\mathbb{B}$ , то искомые стехиометрические числа являются решениями уравнения  $\mathbb{B}^+ \sigma = 0$ .

Стехиометрические числа стадий позволяют записать (в квазиравновесном приближении) общую скорость расходования веществ по маршруту

$$W = \frac{r_1 - r_{-1}}{\sigma_1} = \frac{r_2 - r_{-2}}{\sigma_2} = \dots = \frac{r_l - r_{-l}}{\sigma_l} = \dots = \frac{r_n - r_{-n}}{\sigma_n}.$$



Отсюда  $W\sigma_i = r_i - r_{-i} \Rightarrow W\frac{\sigma_i}{r_i} = 1 - \frac{r_{-i}}{r_i}$ . Оставим уравнение при  $i = 1$  без изменений, при  $i = 2$  домножим его на  $\frac{r_{-1}}{r_1}$ , при  $i = 3$  – домножим на  $\frac{r_{-1}r_{-2}}{r_1r_2}$ , и так далее: уравнение для  $i = k$  домножим на  $\prod_{j=1}^{k-1} \frac{r_{-j}}{r_j}$ ; затем, сложив все уравнения, получим к уравнение Тёмкина (уравнение стационарных скоростей)

$$W \left( \frac{\sigma_1}{r_1} + \frac{\sigma_2}{r_2} \frac{r_{-1}}{r_1} + \frac{\sigma_3}{r_3} \frac{r_{-1}r_{-2}}{r_1r_2} + \dots \right) = 1 - \frac{r_{-1}r_{-2} \cdot \dots \cdot r_{-n}}{r_1r_2 \cdot \dots \cdot r_n}.$$

**Правило Хариути:** число линейно независимых маршрутов, на которые можно разбить сложную реакцию, равно разности числа стадий в стехиометрическом базисе ( $\text{rank } \mathbb{S}$ ) и числа промежуточных веществ ( $r$ ).  $I = \text{rank } \mathbb{S} - r$ .

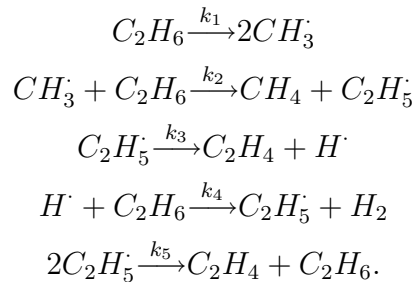
Таким образом, метод маршрутов позволяет исследовать реакции любой сложности; при наличии нескольких маршрутов уравнение Тёмкина преобразуется с учётом различий в скоростях расходования веществ по разным маршрутам:

$$\sum_{k=1}^I W^{(k)} \cdot \left( \frac{\sigma_1^{(k)}}{r_1} + \frac{\sigma_2^{(k)}}{r_2} \frac{r_{-1}}{r_1} + \dots \right) = 1 - \frac{r_{-1}r_{-2} \cdot \dots \cdot r_{-n}}{r_1r_2 \cdot \dots \cdot r_n}.$$

Если все элементарные стадии необратимы, то уравнение существенно упрощается: для одного маршрута

$$W\frac{\sigma_i}{r_i} = 1 \quad \forall i \Rightarrow \sum_{k=1}^I W^{(k)} \frac{\sigma_i^{(k)}}{r_i} = 1 \quad \forall i.$$

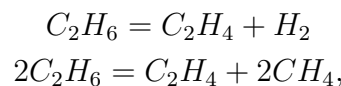
**Пример** (синтез этилена): термический крекинг этана, приводящий к этилену, в простейшем случае описывается пятью элементарными стадиями



Стехиометрическая матрица без реагентов и продуктов имеет вид

$$\mathbb{B} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & -2 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbb{B}^+ = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} \sigma^{(1)} = (0 & 0 & 1 & 1 & 0) \\ \sigma^{(2)} = (1 & 2 & 0 & 0 & 1) \end{matrix}.$$

Таким образом, реакция проходит по двум линейно независимым маршрутам



а уравнения Тёмкина принимают вид

$$\left\{ \begin{array}{l} W^{(1)} \frac{0}{r_1} + W^{(2)} \frac{1}{r_1} = 1 \\ W^{(1)} \frac{0}{r_2} + W^{(2)} \frac{2}{r_2} = 1 \\ W^{(1)} \frac{1}{r_3} + W^{(2)} \frac{0}{r_3} = 1 \\ W^{(1)} \frac{1}{r_4} + W^{(2)} \frac{0}{r_4} = 1 \\ W^{(1)} \frac{0}{r_5} + W^{(2)} \frac{1}{r_5} = 1 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} W^{(2)} = r_1 = k_1 c_{C_2H_6} \\ 2W^{(2)} = r_2 = k_2 c_{CH_3} c_{C_2H_6} \\ W^{(1)} = r_3 = k_3 c_{C_2H_5} \\ W^{(1)} = r_4 = k_4 c_H c_{C_2H_6} \\ W^{(2)} = r_5 = k_5 c_{C_2H_5}^2 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_{CH_3} = \frac{2k_1}{k_2} \\ c_{C_2H_5} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot c_{C_2H_6} \\ c_H = \frac{k_3}{k_4} \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{1}{c_{C_2H_6}} \end{array} \right.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} W^{(1)} &= k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot c_{C_2H_6}, \quad W^{(2)} = k_1 c_{C_2H_6}; \\ W_{C_2H_6} &= W^{(1)} + 2W^{(2)} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot c_{C_2H_6} + 2k_1 c_{C_2H_6}, \quad W_{C_2H_4} = W^{(1)} + W^{(2)} = \\ &= k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot c_{C_2H_6} + k_1 c_{C_2H_6}, \quad W_{H_2} = W^{(1)} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot c_{C_2H_6}, \quad W_{CH_4} = 2k_1 c_{C_2H_6}. \end{aligned}$$

### 1.6. Температурная зависимость скорости химической реакции.

Впервые для температурной зависимости константы скорости было введено эмпирическое двухпараметрическое уравнение Бертелло  $k(T) = Ae^{-\frac{B}{RT}}$ . Позднее в точно такой же форме Вант-Гофф получил из уравнения изохоры химической реакции  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$  зависимость  $k(T) = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ , где  $A_0 = \text{const}$ : имея в виду  $K = \frac{k_i}{k_{-i}}$ , получим  $\frac{d \ln k_i}{dT} - \frac{d \ln k_{-i}}{dT} = \frac{E_i}{RT^2} - \frac{E_{-i}}{RT^2}$ , что можно считать линейной комбинацией дифференциальных уравнений вида  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ . При условии  $E \neq E(T)$  интегрирование приводит к уравнению Вант-Гоффа  $k = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ . Несколько позже Аррениус сумел придать этому уравнению физический смысл: согласно его гипотезе, всякая элементарная реакция протекает по формальному пути  $A \xrightleftharpoons{K^*} A^* \xrightarrow{k_0} R$ , где  $k_0 \neq f(T)$ ,  $A^*$  – возбуждённое состояние  $A$ .  $K^* = \frac{[A^*]}{[A]} = e^{-\frac{E_A}{RT}}$  (последнее равенство следует из предположения о том, что распределение частиц по энергиям соответствует больцмановскому). Таким образом,  $W = k_0 [A^*] = k_0 K^* [A] = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} [A]$ , то есть  $k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$  – уравнение Аррениуса, где  $E_a$  – аррениусовская энергия активации (энергия возбуждения  $A$ ), а  $k_0$  – так называемая предэкспонента. Для экспериментального определения энергии активации по уравнению Аррениуса проводят линеаризацию в координатах  $\ln k, \frac{1}{T}$ .

Подобная модель является, безусловно, очень упрощённой, а потому далеко не всегда соответствует экспериментальным данным. Более надёжно трёхпараметрическое уравнение  $k(T) = A_0 T^m e^{-\frac{E}{RT}}$  – впрочем, оно является сугубо аппроксимационным и не несёт явного физического смысла.

Однако зачастую требуется определить энергию активации, не решая обратную кинетическую задачу полностью (то есть не находя численных значений константы скорости).

В таких случаях удобны *метод равнопроцентных выходов* и *метод начальных скоростей*. Первый из методов основан на измерении при разных температурах времени ( $t_p$ ) достижения определённой степени превращения  $p$ . Кинетическое уравнение элементарной реакции может быть записано через степень превращения  $y$  в виде  $\frac{dy}{dt} = k(T)f(y) \Rightarrow kt_p = \int_0^p \frac{dy}{f(y)}$  – не зависит от температуры. Таким образом, зависимость  $\ln t_p$  от  $\frac{1}{T}$  является прямой с наклоном  $\frac{E_A}{R}$ . Метод начальных скоростей использует начальные участки кинетических кривых;  $W_0 = kf(c_{0,A})$ , то есть формально любая реакция имеет нулевой порядок. Соответственно, зависимость  $\ln W_0$  от  $\frac{1}{T}$  прямолинейна с наклоном  $-\frac{E_A}{R}$ .

**Замечание:** различают *истинную* энергию активации (энергию, определённую по температурным зависимостям истинной константы скорости – константы элементарной стадии) и *кажущуюся* (*наблюдаемую*) энергию активации (определённую из эффективной константы скорости сложной реакции).

### 1.7. Ферментативный катализ.

Рассмотрим процесс ферментативного катализа в рамках *гипотезы Михаэлиса-Ментен* об образовании промежуточного фермент-субстратного комплекса. Итак, вводится кинетическая схема  $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E + P$  (здесь  $E$  – энзиме (фермент),  $S$  – субстрат (исходное вещество)). Фермент присутствует в системе в каталитических количествах, поэтому можно считать, что  $[E] \ll [S]$ . Также введём квазистационарное приближение  $r_1 - r_{-1} = r_2 = W_E = W_P$ . Условия материального баланса по ферменту и субстрату дают  $[E]_0 = [E] + [ES]$ ,  $[S]_0 = [ES] + [S] + [P] \approx [S] + [P]$  (концентрацией интермедиа во втором соотношении пренебрегаем). Отсюда  $W = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] = k_2[ES] \Rightarrow k_1([E]_0 - [ES])[S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1} + [S]} = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]},$$

где  $K_m$  – *константа Михаэлиса* или константа связывания, равная концентрации субстрата, при которой половина фермента связана в фермент-субстратный комплекс. Таким образом, скорость образования продукта

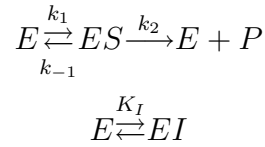
$$W = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}, \quad W_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_m + [S]_0}$$

– *уравнение Михаэлиса-Ментен* ( $W_0$  – начальная скорость реакции; величина, наиболее удобная для измерения). При больших значениях  $[S]_0$  скорость процесса максимальна  $W_0 \approx k_2[E]_0 = W_{max}$  – наступает субстратное насыщение.

Таким образом, с точки зрения гипотезы Михаэлиса-Ментен всякая ферментативная реакция характеризуется двумя величинами – константой Михаэлиса и скоростью насыщения  $W_{max}$ . Существует множество способов определения этих констант путём линеаризации уравнения Михаэлиса-Ментен; рассмотрим два из них. В *координатах Лайнвивера-Берка*  $\frac{1}{W_0} = \frac{K_m}{W_{max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{W_{max}}$ ; в *координатах Вульфа-Кейнса*  $\frac{[S]_0}{W_0} = \frac{1}{W_{max}}[S]_0 + \frac{K_m}{W_{max}}$ . Второй способ приводит к более точным результатам, поскольку в двойных обратных координатах Лайнвивера-Берка значителен разброс точек при малых  $[S]$ .

Ингибирование ферментов может происходить по различным механизмам; в ряде случаев связывание фермента с ингибитором делает невозможным дальнейшее присоединение фермента (*конкурентное ингибирование*); в других случаях фермент-ингибиторный может присоединить субстрат, отщепить ингибитор и образовать продукт реакции (*неконкурентное ингибирование*). Рассмотрим соответствующие кинетические схемы подробнее

**Конкурентное ингибирование:** процесс протекает по схеме



(здесь  $K_I$  – константа устойчивости фермент-ингибиторного комплекса), то есть ингибитор связывается с каталитическим центром фермента, препятствуя дальнейшему превращению. Вводя квазиравновесное приближение для первого маршрута, повторяем процедуру, сделанную при выводе уравнения Михаэлиса-Ментен. Необходимо, однако, иметь в виду,

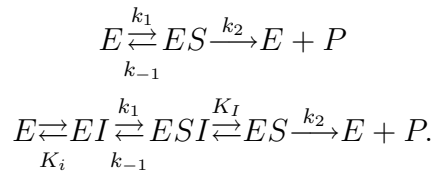
что теперь  $[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$ ,  $[EI] = K_I[E][I]_0$  ( $[E]_0 \ll [I]_0$ ), поэтому  $[E] = \frac{[E]_0 - [ES]}{1 + K_I[I]_0}$ .

Условие квазистационарности приводит к  $k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \Rightarrow$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{[E]_0[S]_0}{(1 + K_I[I]_0)K_m + [S]_0}, \quad W_0 = \frac{W_{max}[S]_0}{(1 + K_I[I]_0)K_m + [S]_0} = \frac{W_{max}[S]_0}{K'_m + [S]_0}$$

– конкурентное ингибирование приводит к увеличению константы Михаэлиса; процесс замедляется, но, при больших количествах субстрата, может идти с прежней максимальной скоростью.

**Неконкурентное ингибирование:** в этом случае схема процесса несколько сложнее;



– ингибитор связывается с адсорбционным центром фермента, снижая активность, но сохраняя возможность протекания каталитического процесса. Условие материального баланса  $[E]_0 = [E] + [ES] + [EI] + [ESI]$ ; по аналогии со случаем неконкурентного ингибирования  $[EI] = K_I[E][I]_0$ ,  $[ESI] = K_I[ES][I]_0$ . Отсюда

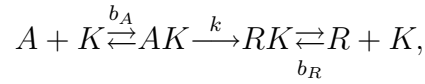
$$[E] = \frac{[E]_0 - (1 + K_I[I]_0)[ES]}{1 + K_I[I]_0}, \quad [ES] = \frac{[E]_0[S]}{(1 + K_I[I]_0)(K_m + [S])},$$

$$W_0 = \frac{W_{max}[S]_0}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)(K_m + [S]_0)} = \frac{W'_{max}[S]_0}{K_m + [S]_0}$$

– неконкурентное ингибирование приводит к изменению скорости насыщения, сохраняя значение  $K_m$ ; фермент действует с той же эффективностью, но медленнее. Конкурентное и неконкурентное ингибирование легко различить, строя в двойных обратных координатах прямые, соответствующие различным концентрациям ингибитора.

## 1.8. Гетерогенный катализ.

Обозначим поверхность катализатора через  $K$  и рассмотрим формальную схему



в которой  $b_A$  и  $b_R$  – константы равновесия процессов адсорбции; обычно адсорбция происходит гораздо быстрее, чем химические превращения, поэтому можно считать, что в каждый момент времени  $A$  и  $R$  находятся в равновесии с  $AK$  и  $RK$ . Таким образом,  $[AK] = b_{AP_A}[K]$ ,  $[RK] = b_{RP_R}[K]$  ( $[K]$  – количество свободных адсорбционных центров в единице поверхности);  $[K]_0 = [K] + [AK] + [RK]$ , поэтому  $[K] = \frac{[K]_0}{1 + b_{AP_A} + b_{RP_R}}$ . Скорость химического превращения

$$W = \frac{kb_{AP_A}[K]_0}{1 + b_{AP_A} + b_{RP_R}} = k_2[K]_0\theta_A = k_2[A]_S$$

– уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда, показывающее, что реакция имеет первый порядок по поверхностной концентрации реагента  $[A]_S$  ( $\theta_A$  – степень заполнения поверхности реагентом в модели Ленгмюра).

Рассмотрим некоторые частные случаи: при  $b_{RP_R} \ll 1$ ,  $b_{AP_A} \ll 1$   $W = k_2b_{AP_A}[K]_0 = k'p_A$  – реакция имеет первый порядок по объёмной концентрации реагента. При  $b_{AP_A} \ll 1 \ll b_{RP_R}$   $W = \frac{k_2b_{AP_A}[K]_0}{b_{RP_R}} = k' \frac{p_A}{p_R}$ ; при  $b_{AP_A} \gg 1 \gg b_{RP_R}$   $W = k_2[K]_0$  – реакция имеет нулевой порядок по объёмной концентрации. Заметим также, что наблюдаемая энергия активации складывается из энергии активации элементарного процесса, протекающего на поверхности, и взятых с соответствующими знаками теплот адсорбции:  $E_a^{exp} = E_a - Q_A + Q_R$ . Это означает, что при  $Q_A > E_a + Q_R$   $E_a^{exp} < 0$ , то есть реакция замедляется с ростом температуры.

**Замечание:** для гетерогенных процессов зачастую вводится понятие о *кинетической* и *диффузионной областях* протекания реакции, определяемых тем, какой из процессов – химическое превращение на поверхности или диффузия реагентов к поверхности – лимитирует реакцию. Очевидно, что реакция протекает в кинетической области, если размеры реакционного сосуда малы, скорости молекул и длины свободного пробега велики; в обратной ситуации реакция протекает в диффузионной области.

### 1.9. Кинетика и термодинамическое равновесие.

**Принцип микроскопической обратимости:** в равновесной системе скорость любой элементарной реакции в прямом направлении равна скорости реакции, обратной к ней.

**Следствие:** в сложном процессе лимитирующие стадии прямой и обратной реакций совпадают.

**Принцип детального равновесия:** в равновесной системе любая элементарная реакция должна иметь обратную.

Определим связь между эффективными константами скорости и константой равновесия сложной реакции; для каждой элементарной стадии можно записать

$$\frac{r_i}{r_{-i}} = \frac{k_i}{k_{-i}} \frac{f_i(c_{A_k})}{f_{-i}(c_{A_k})} = \frac{K_i}{Q_i}, \text{ где } K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$$

– константа равновесия (функция равновесных концентраций);  $Q_i$  – функция текущих концентраций, по виду обратная к константе равновесия. Из уравнения изотермы реакции  $\Delta G_i = -RT \ln \frac{K_i}{Q_i}$ , поэтому  $\frac{K_i}{Q_i} = e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}$ . Аналогичные соотношения можно записать

для сложной реакции в квазистационарном приближении:  $\frac{K}{Q} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$  (с точки зрения термодинамики механизм реакции значения не имеет).

Для сложной реакции вида  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B_1 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} B_2 \xrightleftharpoons{\dots} B_{n-1} \xrightleftharpoons[k_{-n}]{k_n} R$  можно рассчитать стехиометрические числа стадий  $\sigma_i$  и записать с их помощью  $\Delta G = \sigma_1 \Delta G_1 + \dots + \sigma_n \Delta G_n$ ; отсюда  $\frac{K_i}{Q_i} = \left(\frac{K}{Q}\right)^{\frac{1}{\sigma_i}}$ . В квазистационарном приближении  $\frac{W_{\rightarrow}}{W_{\leftarrow}} = \frac{r_l}{r_{-l}}$  (лимитирующие стадии прямой и обратной реакций совпадают). Таким образом,

$$\frac{W_{\rightarrow}}{W_{\leftarrow}} = \frac{k_{\rightarrow} f_{\rightarrow} (c_{A_k})}{k_{\leftarrow} f_{\leftarrow} (c_{A_i})} = \frac{r_l}{r_{-l}} = \frac{K_l}{Q_l} \Rightarrow \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \left(\frac{K}{Q}\right)^{\frac{1}{\sigma_l}} \cdot \frac{f_{\leftarrow}}{f_{\rightarrow}}$$

– *уравнение Хариути*. Заметим, что для равенства константы равновесия и отношения констант скоростей необходимо выполнение условий  $\sigma_l = 1$ ,  $Q \cdot \frac{f_{\rightarrow}}{f_{\leftarrow}} = 1$ . Из уравнения Хариути также легко получить связь между кинетическими уравнениями прямой и обратной реакций:  $k_{\leftarrow} f_{\leftarrow} = \left(\frac{Q}{K}\right)^{\frac{1}{\sigma_l}} \cdot k_{\rightarrow} f_{\rightarrow}$ .

**Пример:** реакция образования аммиака из азота и водорода протекает со значительной скоростью лишь при высоких давлениях; для упрощения эксперимента изучают кинетику обратной реакции разложения аммиака, протекающей в более мягких условиях, после чего пересчитывают кинетические уравнения в соответствии с закономерностями, приведёнными выше. Установлено, что для реакции разложения аммиака  $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$   $W_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} p_{NH_3} \cdot p_{H_2}^{-\frac{3}{2}}$ ,  $\sigma_l = \sigma_{-l} = 1$ . По определению

$$Q = \frac{p_{H_2}^3 p_{N_2}}{p_{NH_3}^2} \Rightarrow W_{\leftarrow} = \frac{k_{\leftarrow}}{K} p_{H_2}^3 p_{N_2} p_{NH_3}^{-2} p_{NH_3} p_{H_2}^{-\frac{3}{2}} = k_{\leftarrow} p_{H_2}^{\frac{3}{2}} p_{N_2} p_{NH_3}^{-1}$$

### 1.10. Цепные реакции.

**Определение:** *цепными реакциями* называются сложные реакции, в которых периодически повторяются две или более элементарные реакции, сопровождающиеся расходом и генерированием активных частиц – *носителей цепи*. В роли активных частиц могут выступать образования, несущие избыточное химическое сродство (например, радикалы), или устойчивые молекулы в возбуждённых состояниях.

**Определение:** элементарные стадии цепных реакций разделяют на *реакции зарождения* (генерируются активные частицы), *реакции продолжения* (активные частицы расходуются и генерируются, их общее количество неизменно), *реакции разветвления* (активные частицы расходуются и генерируются, их общее количество растёт), *реакции обрыва* (активные частицы нейтрализуются). Различают также обрыв *линейный* и *квадратичный*, то есть реакции обрыва первого и второго порядков по активной частице.

Обозначим через  $\beta$  вероятность обрыва цепи (будем считать эту величину постоянной для данной реакции и не зависящей от числа предшествующих стадий); тогда  $(1 - \beta)$  – вероятность продолжения цепи. Соответственно, вероятность существования цепи длиной  $s$   $P(s) = \beta(1 - \beta)^s$ ; вычислим математическое ожидание – *среднюю длину цепи*

$$\nu = \sum_{s=0}^{+\infty} s \beta (1 - \beta)^s = -\beta(1 - \beta) \sum_{s=0}^{+\infty} s (1 - \beta)^{s-1} = -\beta(1 - \beta) \sum_{s=0}^{+\infty} \left(-\frac{d}{d\beta} (1 - \beta)^s\right) =$$

$$= -\beta(1 - \beta) \cdot \frac{d}{d\beta} \sum_{s=0}^{+\infty} (1 - \beta)^s = -\beta(1 - \beta) \cdot \frac{d}{d\beta} \left( \frac{1}{1 - (1 - \beta)} \right) = \frac{1 - \beta}{\beta} \approx \frac{1}{\beta},$$

поскольку вероятность обрыва цепи обычно мала. Если  $\tau_0$  – время пребывания активной частицы в цикле (продолжительность цикла), то  $\tau_R = \nu\tau_0$  – среднее время жизни активной частицы. Соответственно, скорость убыли активных частиц за счёт обрыва можно определить как  $r_{break} = \frac{1}{\tau_R}[R] = \frac{[R]}{\nu\tau_0} = \frac{\beta}{\tau_0}[R]$ . Если дополнительно ввести  $\delta$  – вероятность разветвления цепи, то по аналогии легко определить скорость накопления активных частиц за счёт разветвления  $r_{branch} = \frac{\delta}{\tau_0}[R]$ . Общее изменение концентрации активной частицы  $R$  запишется в виде  $\frac{d[R]}{dt} = r_{form} - r_{break} + r_{branch} = \omega_0 - \frac{\beta - \delta}{\tau_0}[R]$ , где  $\omega_0$  – скорость генерирования  $R$ . Разделяя переменные в этом дифференциальном уравнении, находим

$$\tau_0 \cdot \int_0^{[R]} \frac{d[R]}{\omega_0\tau_0 - (\beta - \delta)[R]} = \int_0^t dt \Rightarrow [R] = \frac{\omega_0\tau_0}{\beta - \delta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau_0}t} \right).$$

Отсюда скорость накопления продукта

$$W = \frac{[R]}{\tau_0} = \frac{\omega_0}{\beta - \delta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau_0}t} \right).$$

Начнём со случая неразветвлённых цепных реакций:

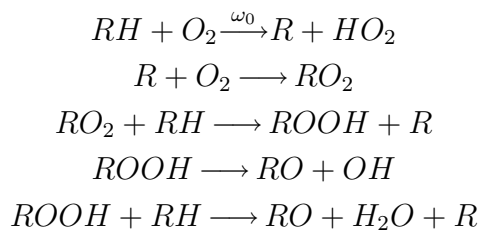
$$\delta = 0 \Rightarrow W = \frac{\omega_0}{\beta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta}{\tau_0}t} \right) = \frac{\omega_0}{\beta} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_R}} \right);$$

при малых  $t$   $W = \omega_0 t$ , при больших  $t$  экспонента мала, поэтому  $W \approx \nu\omega_0$  – реакция протекает в квазистационарном режиме. Для разветвлённых цепных реакций с малыми  $\delta$  можно пренебречь наличием разветвления; характер изменения  $W$  такой же, как для неразветвлённых реакций – система достаточно быстро переходит в стационарный режим. При  $\delta > \beta$

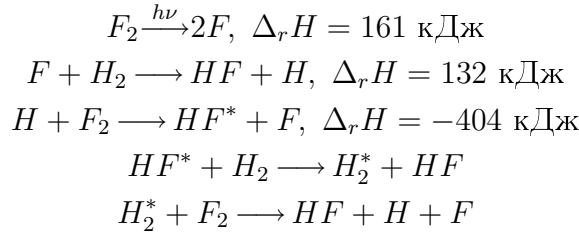
$$W = \frac{\omega_0}{\delta} \left( e^{-\frac{\delta}{\tau_0}t} - 1 \right)$$

– скорость накопления продукта нарастает экспоненциально, происходит так называемый *цепной взрыв*: в малой области пространства быстро выделяется очень большое количество вещества, что приводит к неконтролируемому росту давления и разрыву реакционного сосуда. Таким образом, характерное протекание разветвлённой цепной реакции начинается с линейного роста концентрации активных частиц, который сменяется экспоненциальным ростом, приводя к взрыву или самовоспламенению вещества.

Отметим некоторые частные случаи цепных реакций: в так называемых *вырожденных цепных реакциях* разветвление цепей происходит за счёт превращений стабильных частиц, из-за чего  $\beta < \delta$ . Например, окисление углеводородов может протекать по схеме

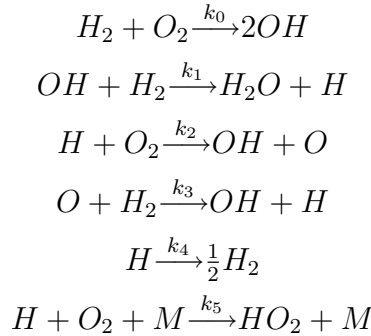


– в последних двух реакциях происходит разветвление при участии стабильной молекулы  $ROOH$ . Для подобных систем характерен первоначальный линейный рост скорости, который, как и в случае неразветвлённых цепных реакций, приводит к стационарному режиму. Ещё один способ реализации цепных реакций известен под названием *энергетических цепей*; рассмотрим образование фтороводорода из простых веществ:



– энергия, выделяющаяся на третьей стадии столь велика, что способна не только скомпенсировать первые две энергетически дефицитные стадии, но и вызвать колебательное возбуждение молекулы  $HF$ ; это возбуждение передаётся молекуле водорода, которая сама становится активной частицей; происходит разветвление цепи.

Рассмотрим подробнее процессы воспламенения кислород-водородных смесей; в таких реакциях участвуют три активные частицы –  $OH$ ,  $H$  и  $O$ . Механизм процесса достаточно сложен, а полное решение получающейся системы дифференциальных уравнений трудоёмко; для анализа подобных систем Семёнов ввёл *метод частично-стационарных концентраций*, введя допущение квазистационарности для всех активных частиц кроме одной – той, чья скорость возрастает наиболее резко. В случае кислород-водородных смесей такой частицей является  $H$ . Будем использовать механизм, состоящий из шести стадий:



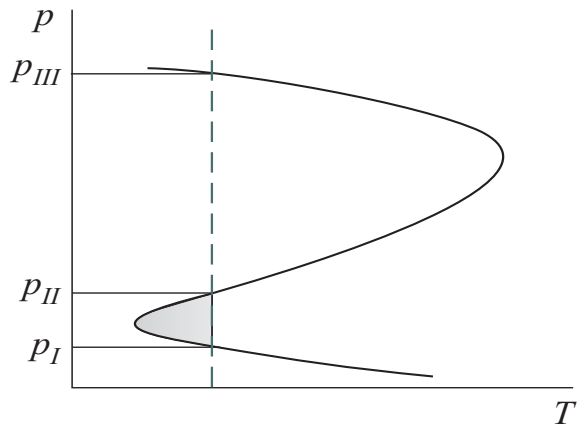
(последняя реакция обозначает обрыв цепи, происходящий в объёме на произвольной частице  $M$ ).  $r_{branch} = k_4[H] + k_5[H][O_2][M]$ . Для определения скорости разветвления воспользуемся квазистационарностью концентрации  $O$ :

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_2[H][O_2] - k_3[O][H_2],$$

$r_{branch} = k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] = 2k_2[H][O_2]$ . Условие самовоспламенения – равенство скоростей разветвления и обрыва:  $2k_2[O_2] = k_4 + k_5[O_2][M]$ .

Полагая  $[M] = p$ ,  $[O_2] = \alpha p$ , получим квадратное уравнение на давление в смеси  $p$ :  $k_5\alpha p^2 - 2k_2\alpha p + k_4 = 0$ , записываемое также в виде  $p^2 - 2ap + b^2 = 0$ , где  $a = \frac{k_2}{k_5}$ ,  $b^2 = \frac{k_4}{\alpha k_5}$ . Соответственно, воспламенение происходит при

$p_1 < p < p_2$ , где  $p_{1,2} = a \mp \sqrt{a^2 - b^2}$ . Значения  $p_1$ ,  $p_2$  были названы *первым* и *вторым пределами воспламенения*; закрашенная область между ними представляет собой *полуостров* (или *мыс*) *воспламенения*, поскольку для этих точек  $r_{branch} > r_{break}$ .





Существование двух пределов воспламенения физически обусловлено тем, что при малых давлениях преимущественным процессом является линейный обрыв цепей; с ростом давления разветвление начинает преобладать над линейным обрывом – достигается первый предел воспламенения. При дальнейшем увеличении давления начинается процесс квадратичного обрыва, преобладающий над разветвлением, – цепной взрыв не происходит: достигается второй предел воспламенения. Наконец, очень высокие давления приводят к преобладанию разветвления над квадратичным обрывом; в данном случае концентрация активных частиц растёт не столь резко, как при превышении первого предела воспламенения, поэтому взрыв обычно имеет тепловую природу – тепло не успевает отводиться от стенок реакционного сосуда. В реальности самовоспламенение обычно имеет смешанную (как тепловую, так и цепную) природу.

Рассмотрим эту ситуацию несколько подробнее: с учётом температурной зависимости скорость реакции определится уравнением  $W = k_0 p^n e^{-\frac{E}{RT}}$  ( $n$  – порядок реакции); соответственно, тепло, поступающее в единицу объёма в единицу времени  $Q_+ = QW = k_0 Q p^n e^{-\frac{E}{RT}}$ ; тепло, отводимое из единицы объёма в единицу времени  $Q_- = \alpha(T - T_0) \frac{S}{V}$ , где  $\alpha$  – коэффициент теплопередачи,  $T_0$  – температура окружающей среды,  $S$  – площадь поверхности контакта с окружающей средой. Итак, температурная зависимость  $Q_-$  линейна,  $Q_+$  – экспоненциальна (возрастающая экспонента). Пределу воспламенения будет отвечать касание  $Q_-$  и  $Q_+$ , поскольку в случае простого пересечения кривых (нижняя на рисунке) реакция переходит в квазистационарный режим (начиная с определённой температуры,  $Q_- > Q_+$ ). Таким образом, взрыву соответствуют два условия:  $Q_+ = Q_-$ ,  $\frac{dQ_+}{dT} = \frac{dQ_-}{dT}$  или

$$k_0 Q p_b^n e^{-\frac{E}{RT_b}} = \alpha(T_b - T_0) \frac{S}{V}, \quad \frac{k_0 Q p_b^n E}{RT_b^2} e^{-\frac{E}{RT_b}} = \frac{\alpha S}{V},$$

где нижние индексы  $b$  обозначают температуру и давление взрыва. Выражая экспоненту из второго уравнения и подставляя её в первое, найдём

$$\frac{\alpha S}{V} \frac{RT_b^2}{E} = \frac{\alpha S}{V} (T_b - T_0) \Rightarrow \frac{R}{E} T_b^2 - T_b + T_0 = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RT_0}}{2R}$$

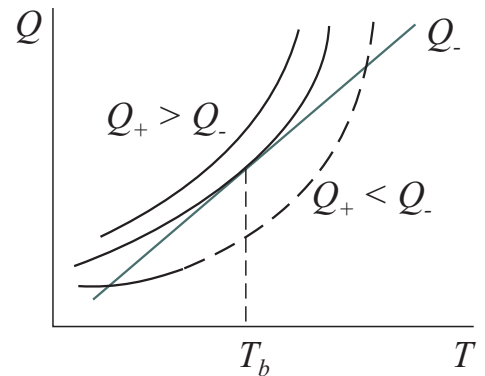
(нас интересует меньший корень квадратного уравнения, поскольку обычно  $T > T_0$ ). При не очень больших значениях  $T_0$  можно представить корень в виде частичной суммы ряда Тейлора:

$$\sqrt{E^2 - 4RT_0} = E \left( 1 - \frac{2RT_0}{E} - \frac{1}{2} \left( \frac{2RT_0}{E} \right)^2 \right) \Rightarrow T_b = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}.$$

Для кислород-водородных смесей также имеется информация о *четвёртом пределе воспламенения* – при очень высоких давлениях (порядка 10 ГПа) в смеси образуются кластеры, препятствующие тепловому взрыву. Тем не менее, для большинства веществ подобные процессы невозможны, поэтому говорят только о трёх пределах воспламенения.

### 1.11. Автокаталитические и колебательные реакции.

**Определение:** автокаталитической реакцией называется реакция, катализируемая своим продуктом; кинетическая схема такой реакции в простейшем случае записывается как  $A + B \rightarrow 2B$ .



Будем считать, что  $[B]_0 \neq 0$ ,  $[B]_0 \ll [A]_0$ . Вводя степень превращения  $y = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$ , запишем концентрации компонентов и кинетическое уравнение через  $y$ :

$$[A] = [A]_0(1 - y), [B] = [A]_0(b_0 + y), b_0 = \frac{[B]_0}{[A]_0} \ll 1;$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \Rightarrow \frac{dy}{dt} = k'(1 - y)(b_0 + y) \quad (k' = k[A]_0).$$

Таким образом,

$$k't = \int_0^y \frac{dy}{(1 - y)(b_0 + y)} = \frac{1}{b_0 + 1} \int_0^y \frac{dy}{1 - y} + \frac{1}{b_0 + 1} \int_0^y \frac{dy}{b_0 + y} = \frac{1}{b_0 + 1} \cdot \ln \frac{b_0 + y}{b_0(1 - y)} \Rightarrow$$

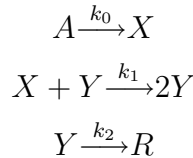
$$\Rightarrow b_0(1 - y) = (b_0 + y)e^{-k'(1+b_0)t} \Rightarrow y = \frac{b_0(1 - e^{-k'(1+b_0)t})}{b_0 + e^{-k'(1+b_0)t}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [A] = \frac{[A]_0(1 + b_0)}{1 + b_0e^{k'(1+b_0)t}}, [B] = \frac{[A]_0b_0(1 + b_0)}{b_0 + e^{-k'(1+b_0)t}}.$$

Кинетическая кривая для  $B$  представлена на рисунке; она имеет перегиб в точке, для которой  $-k't_{inf} \approx -k'(1 + b_0)t_{inf} = \ln b_0$ ; соответственно,

$$[A](t_{inf}) = [B](t_{inf}) = \frac{[A]_0(1 + b_0)}{2} \approx \frac{[A]_0}{2}.$$

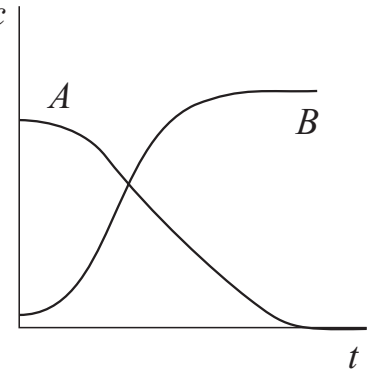
Теперь рассмотрим сложные реакции, содержащие автокаталитические стадии; например, схему



Пусть  $[A] = \text{const}$ ,  $[X] = x$ ,  $[Y] = y$ ; кинетические уравнения задают систему уравнений, называемых *уравнениями Лотки*:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_0 - k_1xy \\ \frac{dy}{dt} = k_1xy - k_2y. \end{cases}$$

Полное решение такой системы оказывается весьма сложным, зато достаточно прост анализ по *методу фазовых портретов* – построение зависимостей  $y(x)$  (фазовых траекторий). Система уравнений Лотки может, как и любая другая система дифференциальных уравнений, иметь особые точки, задаваемые условиями  $\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = 0$ ; такие точки в формальной кинетике называют *стационарными*. Если особая точка устойчива (также используют термин "*аттрактор*"), то в неё сходятся фазовые траектории; соответственно, эта точка задаст равновесные концентрации компонентов. Итак, метод фазовых портретов заключается в построении фазовых траекторий химических реакций, поиске и исследовании на устойчивость особых точек.



В общем случае системы двух дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = P(x, y) \\ \frac{dy}{dt} = Q(x, y); \end{cases}$$

для особой точки  $(\tilde{x}, \tilde{y})$   $P(\tilde{x}, \tilde{y}) = Q(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0$ . Анализ устойчивости удобно проводить по *методу Пуанкаре-Ляпунова*: рассмотрим  $\xi = x - \tilde{x}$ ,  $\eta = y - \tilde{y}$ ; вблизи особой точки  $P$  и  $Q$  можно достаточно точно представить частичной суммой рядов Тейлора в точке  $(\tilde{x}, \tilde{y})$ :

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt} = P(x, y) = P(\tilde{x}, \tilde{y}) + P'_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi + P'_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta = P'_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi + P'_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta \\ \frac{d\eta}{dt} = \frac{dy}{dt} = Q(x, y) = Q(\tilde{x}, \tilde{y}) + Q'_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi + Q'_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta = Q'_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi + Q'_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta. \end{cases}$$

Решение такой системы линейных дифференциальных уравнений первого порядка – линейная комбинация экспонент  $\xi$ ,  $\eta = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t}$ ; устойчивость решения (и тип особой точки) определится значениями  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , которые являются собственными значениями матрицы

$$\begin{pmatrix} P'_x(\tilde{x}, \tilde{y}) & P'_y(\tilde{x}, \tilde{y}) \\ Q'_x(\tilde{x}, \tilde{y}) & Q'_y(\tilde{x}, \tilde{y}) \end{pmatrix}.$$

Используем этот подход для анализа особой точки системы уравнений Лотки:

$$\begin{cases} k_0 - k_1 \tilde{x} \tilde{y} = 0 \\ k_1 \tilde{x} \tilde{y} - k_2 \tilde{y} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \tilde{x} = \frac{k_2}{k_1} \\ \tilde{y} = \frac{k_0}{k_2}. \end{cases}$$

Уравнение на  $\lambda$  имеет вид

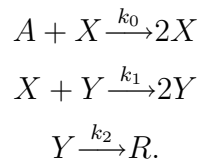
$$\begin{vmatrix} -\frac{k_0 k_1}{k_2} - \lambda & -k_2 \\ \frac{k_0 k_1}{k_2} & k_2 - k_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda^2 + \frac{k_0 k_1}{k_2} \lambda + k_0 k_1 = 0.$$

Таким образом,

$$\lambda_{1,2} = -\frac{k_0 k_1}{2k_2} \pm \sqrt{\frac{k_0^2 k_1^2}{4k_2^2} - k_0 k_1};$$

при  $\frac{k_0 k_1}{4k_2^2} > 1$  дискриминант положителен, а  $\lambda_{1,2} < 0$ , поэтому  $\xi, \eta \rightarrow 0$ ,  $t \rightarrow \infty$  – особая точка является устойчивым узлом. Концентрации компонентов изменяются неперiodично, постепенно приближаясь к равновесным. При  $\frac{k_0 k_1}{4k_2^2} < 1$   $\lambda_{1,2}$  – комплексно сопряжённые числа, действительная часть которых отрицательна; особая точка – устойчивый фокус;  $x(t)$ ,  $y(t)$  – затухающие колебания. Таким образом, поведение системы определяется значением параметра  $\frac{k_0 k_1}{4k_2^2}$ , который является бифуркационным.

Усложним рассматриваемую схему, предполагая автокаталитическими как вторую, так и первую стадии:

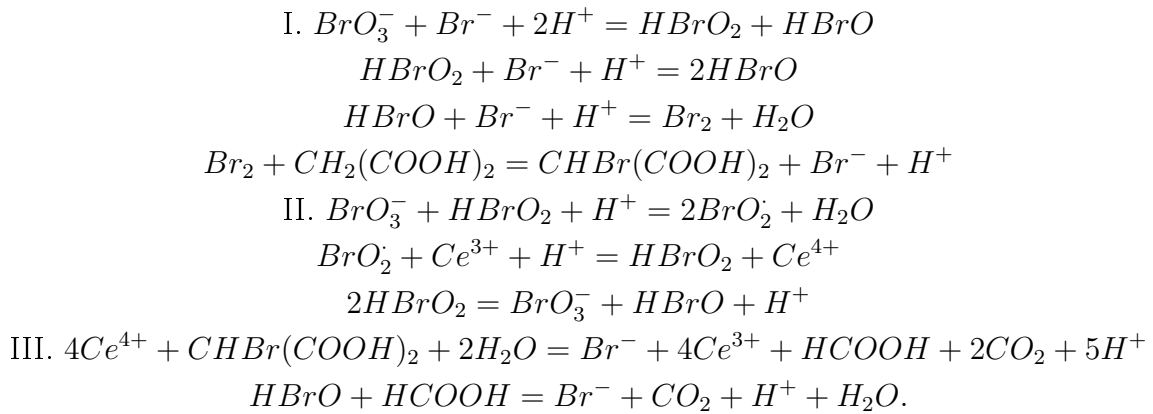


Кинетические уравнения приводят к системе *уравнений Вольтерра*

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_0x - k_1xy \\ \frac{dy}{dt} = k_1xy - k_2y. \end{cases}$$

Особые точки  $(0, 0)$  и  $\left(\frac{k_2}{k_1}, \frac{k_0}{k_1}\right)$ . Первая из них не представляет большого интереса, поскольку соответствует полному протеканию реакции с образованием  $R$ ; для второй точки уравнение на  $\lambda$  имеет вид  $\lambda^2 + k_0k_2 = 0 \Rightarrow \lambda_{1,2} = \pm i\sqrt{k_0k_2}$ . Особая точка является центром: фазовые траектории замкнуты и располагаются вокруг неё; соответственно, концентрации  $x(t)$  и  $y(t)$  изменяются периодически – происходит *колебательная реакция*. Колебания могут продолжаться сколь угодно долго, если концентрация  $A$  поддерживается постоянной; в противном случае колебания затухнут.

**Замечание:** первой колебательной реакцией, наблюдавшейся экспериментально, является взаимодействие  $H_2O_2$  и  $HIO_3$ ; более известна другая реакция, получившая название *реакции Белоусова-Жаботинского*: окисление малоновой кислоты  $BrO_3^-$  в присутствии  $Ce^{3+}$ ; колебания легко наблюдать по изменению окраски раствора за счёт перехода бесцветного  $Ce^{3+}$  в окрашенный  $Ce^{4+}$ . Для процесса предложен механизм, состоящий из трёх циклов



### 1.12. Реакции в открытых системах.

Рассмотрим кинетику реакций в открытых системах для наиболее распространённого случая проточного реактора, считая сечение этого реактора  $\rho$  и скорость потока  $u$  постоянными. Уравнение материального баланса принимает вид ( $\Delta x = x_2 - x_1$ ,  $\Delta t = t_2 - t_1$ )

$$\begin{aligned} & u\Delta t \cdot \rho \cdot c_{A_i}(x_1, t_1) - u\Delta t \cdot \rho \cdot c_{A_i}(x_2, t_1) = \\ & = \frac{n'_{A_i}(t_2)}{V} \rho \Delta x - \frac{n'_{A_i}(t_1)}{V} \rho \Delta x + c_{A_i}(x_1, t_2) \cdot \rho \Delta x - c_{A_i}(x_1, t_1) \cdot \rho \Delta x; \end{aligned}$$

здесь  $x$  – координата, отсчитываемая вдоль направления движения потока,  $c_{A_i}(x, t)$  – концентрация  $A_i$  в сечении  $x$  в момент времени  $t$ ,  $n'_{A_i}(t)$  – количество  $A_i$ , прореагировавшее за время  $t$ . Таким образом, в левой части равенства стоит разность количеств  $A_i$ , прошедших через сечения в точках  $x_1$  и  $x_2$  за время  $\Delta t$ , а в правой части находится сумма количеств  $A_i$ , прореагировавших и непрореагировавших в объёме  $\rho \Delta x$  за время  $\Delta t$ . Величины  $\Delta x$  и  $\Delta t$  полагаются достаточно малыми для того, чтобы  $c_{A_i}(x, t_1) \approx c_{A_i}(x, t_2)$ ,  $c_{A_i}(x_1, t) \approx c_{A_i}(x_2, t)$ . Разделим обе части равенства на  $\rho \Delta x \cdot \Delta t$ :

$$\frac{uc_{A_i}(x_1, t_1) - uc_{A_i}(x_2, t_1)}{\Delta x} = \frac{1}{V} \frac{n'_{A_i}(t_2) - n'_{A_i}(t_1)}{\Delta t} + \frac{c_{A_i}(x_1, t_2) - c_{A_i}(x_1, t_1)}{\Delta t}.$$

Переходя к пределам при  $\Delta x, \Delta t \rightarrow 0$ , получим

$$-\frac{\partial(uc_{A_i})}{\partial x} = \frac{1}{V} \frac{dn'_{A_i}}{dt} + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} = W + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t},$$

где введена скорость расходования  $A_i$   $W = \frac{1}{V} \frac{dn'_{A_i}}{dt}$ . Переходя к трёхмерному случаю, запишем основное уравнение макрокинетики (кинетики реакций в потоке) или *уравнение непрерывности*

$$-\operatorname{div}(c_{A_i} \mathbf{u}) = W + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t};$$

величина  $(c_{A_i} \mathbf{u})$  имеет смысл плотности потока;  $W$  взята со знаком "плюс", поскольку  $n'_{A_i}$  – прореагировавшее количество  $A_i$ , то есть количество образовавшегося продукта.

Существуют два предельных режима функционирования проточных реакторов – *режим идеального вытеснения* (отсутствуют продольное и поперечное перемешивания) и *режим идеального перемешивания* (концентрации веществ во всех сечениях реактора одинаковы, благодаря интенсивному перемешиванию). Рассмотрим оба режима подробнее.

**Реактор идеального вытеснения:** при постоянной скорости потока устанавливается стационарный режим  $\frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} = 0$ , поэтому уравнение непрерывности принимает вид  $-\frac{d(uc_{A_i})}{dx} = W$ . Обозначим через  $v(x)$  объём  $A_i$ , проходящий через сечение  $x$  в единицу времени,  $n_{A_i}(x)$  – количество  $A_i$ , проходящего через сечение  $x$  в единицу времени; тогда  $c_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{v}$ ,  $u = \frac{v}{\rho}$ . Подставляя в уравнение непрерывности, найдём  $-\frac{1}{\rho} \frac{dn_{A_i}}{dx} = W$ . Вводя степень превращения на расстоянии  $x$  от входа в реактор  $y(x) = \frac{n_{0,A_i} - n_{A_i}}{n_{0,A_i}}$ , получим  $n_{A_i} = n_{0,A_i}(1 - y)$ ,  $W = \frac{n_{0,A_i}}{\rho} \frac{dy}{dx}$  – общее кинетическое уравнение для процессов в реакторе идеального вытеснения.

Получим кинетическое уравнение реакции первого порядка  $A \xrightarrow{k} R$ , где  $A, R$  – идеальные газы;  $v(x) = \frac{\sum n \cdot RT}{p}$ ,  $c_A = \frac{n_{0,A}(1 - y)p}{\sum n \cdot RT}$ , где  $\sum n$  – общее количество вещества, протекающее через сечение реактора в единицу времени. В данном случае  $\sum n = n_{0,A} = \text{const}$ ; для более сложных ситуаций необходимо в явном виде выписать зависимость  $\sum n$  от  $x$  (или, что то же самое, от  $y$ ). Кинетическое уравнение реакции первого порядка

$$\begin{aligned} W = kc_A &\Rightarrow n_{0,A} \frac{dy}{\rho dx} = k \cdot \frac{n_{0,A}(1 - y)p}{n_{0,A}RT} \Rightarrow \frac{n_{0,A}}{\rho} \frac{dy}{dx} = k(1 - y) \frac{p}{RT} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \int_0^y \frac{dy}{1 - y} = \int_0^x \frac{k\rho p}{n_{0,A}RT} dx \Rightarrow -\ln(1 - y) = \frac{k\rho p}{n_{0,A}RT} x \Rightarrow k = -n_{0,A} \frac{RT}{pV} \ln(1 - y), \end{aligned}$$

где введён  $V = \rho x$  – объём пройденного участка реактора. Заметим, что  $n_{0,A} \frac{RT}{p} = v(0)$ , а  $\frac{V}{v(0)} = t$  – время прохождения участка реактора длины  $x$ , поэтому  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - y} \Leftrightarrow y = 1 - e^{-kt}$  – последнее уравнение совпадает со случаем реакции первого порядка в замкнутой системе, рассмотренным в 1.3. Между тем, необходимо иметь в виду одно существенное

отличие: уравнение для реактора идеального вытеснения связывает выход продукта на расстоянии  $L$  от входа в реактор со временем прохождения этого расстояния.

**Реактор идеального перемешивания:** в этом случае можно записать уравнение непрерывности, однако оценка скорости потока  $u$  окажется крайне сложной; поэтому удобнее ввести условие материального баланса несколько иначе:

$$\frac{d(c_{A_i}V)}{dt} = c_{0,A_i}v_1 - c_{A_i}v_2 - W \cdot V,$$

где  $v_1$  – объёмная скорость подачи веществ в реактор,  $v_2$  – объёмная скорость отбора веществ из реактора,  $V$  – объём реактора;  $c_{0,A_i}$  – концентрация  $A_i$  на входе в реактор,  $c_{A_i}$  – концентрация на выходе из него. Отсюда  $W = \frac{c_{0,A_i}v_1 - c_{A_i}v_2}{V} = \frac{dc_{A_i}}{dt}$ ; в условиях установившегося стационарного режима  $\left(\frac{dc_{A_i}}{dt} = 0\right)$ , имея в виду  $c_{0,A_i} = \frac{n_{0,A_i}}{v_1}$ ,  $c_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{v_2}$ , получим  $W = \frac{n_{0,A_i} - n_{A_i}}{V}$  (здесь  $n_{0,A_i}$ ,  $n_{A_i}$  – количества в единицу времени). Записывая  $n_{A_i}$  через степень превращения  $n_{A_i} = n_{0,A_i}(1 - y)$ , придём к соотношению  $W = \frac{n_{0,A_i}y}{V}$  – общему кинетическому уравнению для реактора идеального перемешивания.

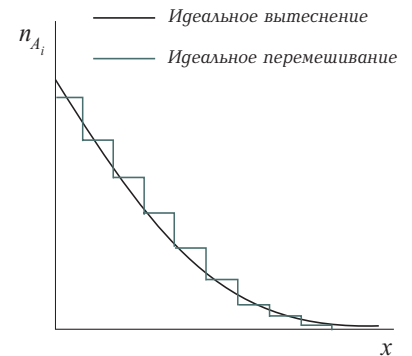
Вновь рассмотрим реакцию первого порядка  $A \xrightarrow{k} R$ , протекающую с участием идеальных газов. По аналогии с реактором идеального вытеснения запишем уравнение

$$\frac{n_{0,A}y}{V} = W = k(1 - y) \frac{p}{RT} \Rightarrow k = \frac{n_{0,A}y}{V(1 - y)} \frac{RT}{p}.$$

Замечая, что  $v_2 = n_{0,A} \frac{RT}{p}$ ,  $\frac{V}{v_2} = t$ , приходим к уравнению

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{y}{1 - y} \Leftrightarrow y = \frac{kt}{1 + kt}.$$

Зависимость  $y(t)$  представляет собой кривую с насыщением. Отметим также, что кривая  $y(x)$  для реактора идеального вытеснения аппроксимируется ломаной, составленной из участков, соответствующих отдельным реакторам идеального перемешивания. Таким образом, всякий реактор идеального вытеснения может быть представлен в виде набора большого количества реакторов идеального перемешивания, соединённых последовательно.



## 2. Теория химической кинетики.

### 2.1. Типы столкновений и основные пути активации.

**Двойные столкновения** могут быть разделены на *упругие* (с сохранением общей механической энергии) и *неупругие* (с переходом части механической энергии во внутреннюю). Кратко рассмотрим оба типа столкновений для упругих шаров, полагая второй шар до удара покоящимся, а первый – движущимся со скоростью  $v_{1i}$ ; после столкновения скорости шаров составляют  $v_{1f}$  и  $v_2$  соответственно.

При центральном упругом ударе скорости могут менять лишь знак; соответственно, законы сохранения энергии и импульса примут вид

$$\frac{m_1 v_{1i}^2}{2} = \frac{m_1 v_{1f}^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2}, \quad m_1 v_{1i} = m_1 v_{1f} + m_2 v_2.$$

Из второго уравнения  $v_2 = \frac{m_1 v_{1i} - m_1 v_{1f}}{m_2}$ , а из первого

$$\begin{aligned} m_1(v_{1i}^2 - v_{1f}^2) &= \frac{m_1^2}{m_2}(v_{1i} - v_{1f})^2 \Rightarrow v_{1i} + v_{1f} = \frac{m_1}{m_2}(v_{1i} - v_{1f}) \Rightarrow \\ &\Rightarrow v_{1f} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} v_{1i}, \quad v_2 = \frac{2m_1}{m_1 + m_2} v_{1i}. \end{aligned}$$

При  $m_1 \ll m_2$   $v_{1f} = -v_{1i}$ ,  $v_2 = \frac{2m_1}{m_2} v_{1i}$ ; при  $m_1 \approx m_2$   $v_{1f} \approx 0$ ,  $v_2 \approx v_{1i}$ ; при  $m_1 \gg m_2$   $v_{1f} = v_{1i}$ ,  $v_2 = 2v_{1i}$ . При произвольном упругом ударе рассмотрение задачи несколько сложнее. Отметим лишь, что в системе отсчёта, связанной с центром масс, скорости частиц изменяются по направлению, сохраняя свои величины.

При неупругом ударе закон сохранения энергии может быть записан в форме

$$\frac{m_1 v_{1i}^2}{2} = \frac{m_1 v_{1f}^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} + \delta,$$

или, используя закон сохранения импульса,  $m_1 v_{1i}^2 = m_1 v_{1f}^2 + \frac{m_1^2}{m_2}(v_{1i} - v_{1f})^2 + 2\delta$ . Продифференцируем последнее выражение по  $v_{1f}$ , считая  $v_{1i}$  постоянной:

$$0 = m_1 v_{1f} - \frac{m_1^2}{m_2}(v_{1i} - v_{1f}) + \frac{d\delta}{dv_{1f}} \Rightarrow \frac{d\delta}{dv_{1f}} = \frac{m_1^2}{m_2}(v_{1i} - v_{1f}) - m_1 v_{1f}.$$

Максимуму  $\delta$  соответствует  $\frac{d\delta}{dv_{1f}} = 0$ , то есть  $m_1 v_{1i} - m_1 v_{1f} = m_2 v_{1f} \Rightarrow v_{1f} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_{1i}$ .

Подставляя в закон сохранения энергии, найдём

$$\delta_{max} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{m_1 v_{1i}^2}{2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \varepsilon_0 = \frac{\mu v_{1i}^2}{2},$$

где  $\varepsilon_0$  – начальная кинетическая энергия. При  $m_1 \ll m_2$   $\delta_{max} \approx \varepsilon_0$ ; при  $m_1 \approx m_2$   $\delta \approx \frac{\varepsilon_0}{2}$ .

**Способы активации:** выделяют три основных пути активации – *термический* (колебательно-вращательное возбуждение реагентов,  $E = 0.1 - 1$  эВ), *радиационный* (образование ион-радикалов,  $E = 10^4 - 10^6$  эВ) и *фотовозбуждение* (образование незаряженных радикалов,  $E = 1 - 10$  эВ).

**Определение:** к *равновесной кинетике* относят процессы, протекающие с участием молекул, распределение которых по энергетическим уровням соответствует равновесному; критерием применимости результатов равновесной кинетики является соотношение

между временем протекания процесса и временами поступательной ( $10^{-12} - 10^{-11}$  с), вращательной ( $10^{-8}$  с) и колебательной ( $10^{-7} - 10^{-6}$  с) релаксаций. Для очень быстрых процессов необходимо использование *неравновесной кинетики*, работающей с особыми функциями распределения, вводимыми, например, в кинетической теории Больцмана.

## 2.2. Поверхность потенциальной энергии.

**Определение:** *поверхностью потенциальной энергии* называется зависимость потенциальной энергии системы реагирующих молекул от взаимного расположения ядер атомов этих молекул; очевидно, расположение ядер не может однозначно задать электронное состояние системы, поэтому всякая поверхность потенциальной энергии определяется для фиксированного электронного состояния.

**Определение:** *долинами реагентов и продуктов* называются области минимумов на поверхности потенциальной энергии, соответствующие реагентам и продуктам. *Переходными состояниями* называют состояния системы вблизи седловой точки, расположенной между долиной реагентов и долиной продуктов. Состояние системы в самой седловой точке называют *активированным комплексом*.

**Определение:** *путём реакции* называют всякую траекторию на поверхности потенциальной энергии, выходящую из долины реагентов, проходящую через седловую точку и попадающую в долину продуктов. *Координата реакции* – произвольная (возможно, не имеющая самостоятельного физического смысла) величина, параметризующая путь реакции; часто в качестве координаты реакции используют проекцию  $N$ -мерной поверхности потенциальной энергии на  $(N - 1)$ -мерную гиперплоскость.

**Замечание:** поверхность потенциальной энергии визуализирует протекание реакции и позволяет непосредственно определить положение и параметры активированного комплекса. Очевидно, разность энергий между долинами продуктов и реагентов равна тепловому эффекту химической реакции, а разность энергий активированного комплекса и долины реагентов задаёт величину энергетического барьера – *энергию активации*: минимальную величину энергии, которой должны обладать молекулы для того, чтобы вступить во взаимодействие.

**Замечание:** установлено, что для большинства реакций седловая точка смещена в сторону реагентов или продуктов. Направление сдвига определяется соотношением энергий реагентов и продуктов, то есть тепловым эффектом химической реакции: переходное состояние смещено в сторону частиц с более высокой энергией. Так, экзотермические процессы характеризуются *ранним* (расположенным в долине реагентов) *переходным состоянием*; для эндотермических процессов реализуется *позднее* (расположенное в долине продуктов) *переходное состояние*. Раннее переходное состояние легче преодолевается молекулами со значительной энергией поступательного движения, тогда как для преодоления позднего переходного состояния необходимо значительное колебательное возбуждение.

**Замечание:** при построении поверхностей потенциальной энергии необходимо учитывать запреты по симметрии. Согласно правилу Вудворда-Гофмана, химические реакции должны происходить с сохранением орбитальной симметрии – занятые орбитали реагентов одинаковы по симметрии с занятыми орбиталями продуктов реакции. Если орбитальная симметрия не сохраняется, то реакция идёт с очень высокой энергией активации; обычно запрет снимается, благодаря, например, фотохимическому (а не термическому) возбуждению, изменяющему характер заселения орбиталей реагентов.

Поверхность потенциальной энергии можно определять как теоретически, так и экспериментально. Экспериментальное определение основано на *методе молекулярных пучков*, исследующем протекание реакции в узких потоках молекул с фиксированными скоростями и известными наборами квантовых состояний. Определяя скорости и квантовые состояния продуктов реакции в зависимости от параметров исходных пучков, можно получить



информацию о долине реагентов, долине продуктов, высоте и положении барьера. На практике разделение по скоростям обычно осуществляют в электромагнитном поле, скорости продуктов определяют методами масс-спектрометрии, а наборы квантовых состояний – спектроскопически.

Для теоретического определения поверхности потенциальной энергии используют различные квантовохимические методы – как неэмпирические (ab initio), так и полуэмпирические (ZNDO, TNDO, INDO). Этим методам посвящён курс квантовой химии; здесь же кратко затронем ряд специфических полуэмпирических методов расчёта поверхности потенциальной энергии, которые на сегодняшний день имеют скорее историческое значение.

**Метод валентных связей** или метод ЛЭПС (Лондона-Эйринга-Поляни-Сато) использует точное выражение квантовохимического метода Хартри-Фока  $U_{XY} = A + \alpha$ , где  $A$ ,  $\alpha$  – кулоновская и обменная составляющие энергии соответственно. Впервые метод ЛЭПС был использован для расчёта поверхности потенциальной энергии превращения орто-формы молекулярного водорода в пара-форму в присутствии атомарного водорода. Реакция описывается схемой  $X + YZ \longrightarrow XY + Z$ ;  $U_{YZ} = B + \beta$ ,  $U_{XZ} = C + \gamma$  – эти энергии могут быть получены точным решением уравнений Хартри-Фока; произвольную точку поверхности потенциальной энергии Лондон задавал эмпирической формулой

$$U_{XYZ} = A + B + C - \left( \frac{1}{2} ((\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2) \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Эйринг и Поляни определили неизвестные величины  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  эмпирически – по энергиям диссоциации в приближении потенциала Морзе двух взаимодействующих атомов:

$$U_{XY} = D_e (e^{-2\lambda(r-r_e)} - 2e^{-\lambda(r-r_e)}), \quad \lambda = \omega \left( \frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где  $D_e$  – сумма энергии диссоциации молекулы и энергий отдельных атомов,  $\omega$  – основная колебательная частота,  $r_e$  – равновесная длина связи,  $\mu$  – приведённая масса. Так определяются суммы  $A + \alpha$ ,  $B + \beta$ ,  $C + \gamma$ ; выделение кулоновских и обменных слагаемых осуществляется в предположении о постоянстве кулоновского вклада в энергию: вычисляют

соотношение  $\kappa = \frac{D}{\delta}$  для сформированной теми же атомами простой молекулы, после чего принимают  $\frac{A}{\alpha} = \frac{B}{\beta} = \frac{C}{\gamma} = \kappa$ . Модификация Сато связана с учётом вклада возбуждённых электронных состояний молекул водорода.

**Метод "порядок связи – энергия связи"** (ПСЭС) Джонстона и Парра основан на ещё более эмпирических соотношениях. Полинг ввёл формулу  $r_e = r_s - 0.26 \ln n$ , где  $r_e$  – равновесное расстояние между атомами,  $r_s$  – длина одинарной связи между теми же атомами,  $n$  – порядок связи. В методе ПСЭС предполагается, что подобное соотношение можно записать для произвольного межатомного расстояния  $r = r_s - 0.26 \ln n$ . Корреляция порядка связи и её энергии задаётся соотношением  $D = D_s n^p$ , где  $D_s$  – энергия одинарной связи,  $p$  – условный параметр, называемый индексом порядка связи. Кроме этого, вводится предположение о том, что суммарный порядок связи сохраняется на протяжении всей реакции. Таким образом, по заданным  $r$  определяют изменение  $n$  вдоль пути реакции, по изменению  $n$  определяют изменение  $D$  и строят поверхность потенциальной энергии как зависимость  $D(r)$ . Параметр  $p$  оценивают в приближении потенциала Леннарда-Джонса или из экспериментальных величин  $r$  и  $D$  для других молекул.

**Неадиабатические переходы:** необходимо, однако, иметь в виду, что поверхность потенциальной энергии является лишь моделью, описывающей случай сохранения электронной конфигурации в ходе всей реакции. Другими словами, при построении поверхности потенциальной энергии используется адиабатическое приближение. Для уточнения

результатов такого подхода разработаны специальные модели, позволяющие оценить вероятность перескока электрона с одной поверхности потенциальной энергии на другую в точке их квазипересечения.

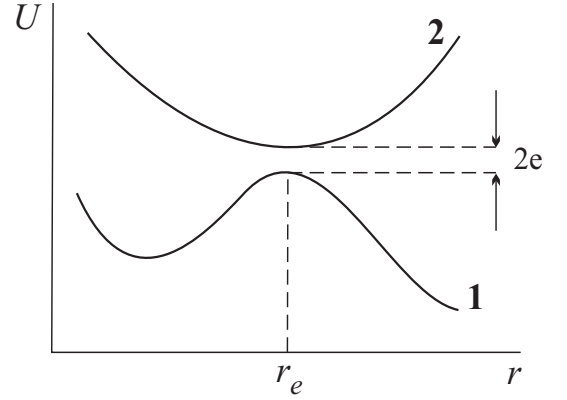
Полная задача о квазипересечении поверхностей потенциальной энергии для произвольной системы очень сложна, поэтому часто опираются на точное решение для двухатомной молекулы, выполненное Ландау и Зинером. Вероятность неадиабатического перехода (перескока с одной поверхности на другую)

$$\chi = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \varepsilon^2}{\hbar v |F_1 - F_2|}\right).$$

Здесь  $\varepsilon$  – половина "энергетической щели" между поверхностями в точке их наибольшего сближения  $r_e$ ;  $v$  – относительная скорость движения ядер,  $F_1$  и  $F_2$  – силовые параметры, определяемые из соотношений  $U_i = F_i(r - r_e)$ :  $r$  – текущая координата системы,  $U_i$  – текущая энергия на  $i$ -ой (первой или второй) поверхности. Вероятность адиабатического протекания процесса

$$\rho = 1 - \chi = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi^2 \varepsilon^2}{\hbar v |F_1 - F_2|}\right) \approx \frac{4\pi^2 \varepsilon^2}{\hbar v |F_1 - F_2|}$$

– растёт с увеличением  $\varepsilon$  или уменьшением  $v$ .



### 2.3. Теория активированного комплекса.

Теория активированного комплекса (теория переходного состояния) разработана Эйрингом и Поляни; она представляет статистический подход к изучению кинетики химических реакций. Рассмотрим фазовое пространство  $\Gamma$  размерности  $2s$ , которое описывает исследуемую систему, обладающую  $s$  степенями свободы. В этом пространстве активированному комплексу соответствует поверхность  $S^\ddagger$ , разделяющая  $\Gamma$  на два полупространства – реагентов и продуктов. Введём ряд предположений, которые иногда называют постулатами теории активированного комплекса: процесс адиабатичен, функция распределения изображающих точек в  $\Gamma$ -пространстве равновесна, протеканию реакции соответствует пересечение изображающей точкой поверхности  $S^\ddagger$ , скорость реакции равна потоку изображающих точек через  $S^\ddagger$  в направлении полупространства продуктов.

Число состояний в элементе объёма фазового пространства записывается в виде  $d\Gamma = \frac{1}{h^s} \cdot \prod_{i=1}^s dp_i dq_i$ ; число частиц, занимающих состояния в этом элементе объёма, определяется функцией распределения:

$$dN = f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma \Rightarrow \frac{dN}{dt} = f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{d\Gamma}{dt}.$$

Выберем в качестве координаты реакции величину  $q_r$ , отсчитываемую вдоль направления, нормального к  $S^\ddagger$ ; тогда

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{1}{h^{s-1}} \cdot \prod_{i \neq r} (dp_i dq_i) \cdot \frac{1}{h} dp_r \frac{dq_r}{dt} = \frac{1}{h} d\Gamma^\ddagger \dot{q}_r dp_r;$$

здесь  $d\Gamma^\ddagger$  – число состояний в элементе поверхности  $S^\ddagger$ , то есть число состояний, соответствующих активированному комплексу. Скорость реакции может быть получена интегрированием по всей поверхности  $S^\ddagger$  и всем скоростям  $p_r$ :

$$W = \iint_{S^\ddagger, \{p_r\}} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{h} \iint_{S^\ddagger, \{p_r\}} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma^\ddagger \dot{q}_r dp_r.$$

Для вычисления константы скорости отнесём  $W$  к общему числу частиц в системе

$$k = \frac{1}{h} \cdot \frac{\iint_{S^\ddagger, \{p_r\}} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma^\ddagger \dot{q}_r dp_r}{\int_{\{p_r\}} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma}.$$

Функция распределения равновесна, поэтому  $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = e^{-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}}$ , где  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  – функция Гамильтона системы. Будем считать, что в  $H$  можно выделить переменные  $q_r$ ,  $p_r$ , то есть  $H = H^\ddagger + H_r = H^\ddagger + \varepsilon_r(p_r, q_r) + \varepsilon_a$ , где  $\varepsilon_r$  – энергия возбуждения активированного комплекса,  $\varepsilon_a$  – разность энергии активированного комплекса и минимальной энергии, возможной в полупространстве реагентов, то есть энергия активации в расчёте на одну молекулу. Таким образом,

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = e^{-\frac{H^\ddagger}{k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon_r}{k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}.$$

Из уравнений Гамильтона  $\dot{q}_r = \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial p_r} \Rightarrow \dot{q}_r dp_r = d\varepsilon_r$ , поэтому интегрирование по скоростям даёт  $\int_0^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon_r}{k_B T}} d\varepsilon_r = k_B T$ . Выражение для константы скорости принимает вид

$$k = \frac{k_B T \int e^{-\frac{H^\ddagger}{k_B T}} d\Gamma^\ddagger}{h \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}},$$

где введены сумма по состояниям реагентов  $Z$  и сумма по состояниям  $Z^\ddagger$ , соответствующая активированному комплексу; из последней суммы исключено движение вдоль координаты  $q_r$ , что на практике обычно сводится к исключению одной из колебательных степеней свободы. Полученное уравнение называют *основным уравнением теории активированного комплекса* или *уравнением Эйринга*.

Результаты, полученные по уравнению Эйринга, лишь в очень редких случаях совпадают с экспериментом. Для повышения точности расчёта и учёта некоторых приближений вводят коэффициент  $P(\varepsilon_r)$ , имеющий смысл вероятности протекания реакции и учитывающий все необходимые поправки – возможную неадиабатичность процесса, туннелирование под барьером, "возвращение" некоторых изображающих точек из полупространства продуктов в полупространство реагентов. Исправленное уравнение Эйринга имеет вид

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}, \quad \kappa = \frac{1}{k_B T} \cdot \int_0^{+\infty} P(\varepsilon_r) e^{-\frac{\varepsilon_r}{k_B T}} d\varepsilon_r;$$

величину  $\kappa$  называют *трансмиссионным коэффициентом* или *коэффициентом прохождения*. В принципе,  $\kappa$  может быть вычислен, хотя обычно трансмиссионный коэффициент является частично или полностью подгоночным параметром.

**Пример (тримолекулярные реакции):** применим уравнение Эйринга к исследованию тримолекулярных реакций; подавляющее большинство таких реакций могут быть описаны схемой  $2NO + A_2 \longrightarrow 2NOA$ , поэтому

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{(NOA)_2}^\ddagger}{Q_{NO}^2 Q_{A_2}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Выпишем суммы по состояниям, пренебрегая колебательными степенями свободы, то есть полагая  $\frac{h\nu_i}{k_B T} \gg 1$ ,  $e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \ll 1$ :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{g^\ddagger}{\prod_i g_i} \frac{\left(\frac{2\pi m^\ddagger k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\sigma_x^\ddagger \sigma_y^\ddagger \sigma_z^\ddagger} \cdot \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (I_x^\ddagger I_y^\ddagger I_z^\ddagger)^{\frac{1}{2}}}{\prod_i \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \prod_i \left(\frac{8\pi^2 I_i k_B T}{\sigma_i h^2}\right)} \cdot \frac{\sqrt{8\pi^2 I_m k_B T}}{h} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Здесь  $g$  – кратности основных электронных состояний,  $\sigma_i$  – числа симметрии; предпоследний множитель соответствует внутреннему вращению активированного комплекса вокруг оси  $A - A$ ,  $I_m = \frac{I_1' I_2'}{I_1' + I_2'}$ ,  $I_1'$ ,  $I_2'$  – моменты инерции отдельных вращающихся фрагментов активированного комплекса. Нас будет интересовать только температурная зависимость предэкспоненциального множителя;  $i = \overline{1, 3}$ , поэтому при учёте внутреннего вращения  $A \sim T^{-3}$ , без учёта внутреннего вращения  $A \sim T^{-\frac{7}{2}}$  – такой ход температурной зависимости подтверждается экспериментально.

**Термодинамический аспект:** заметим, что  $\frac{Z^\ddagger}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} = \frac{Z^\ddagger}{Z} e^{-\frac{E_a}{RT}} = K_c^\ddagger$  – константа равновесия образования активированного комплекса, рассчитанная без учёта одной из степеней свободы (рассматривается именно  $K_c$ , поскольку константа скорости нормируется на концентрации). Формально можно представить  $RT \ln K_c^\ddagger = -\Delta G^\ddagger = -(\Delta H^\ddagger - T\Delta S_c^\ddagger)$ , то есть

$$k_c = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}.$$

Таким образом, температурная зависимость скорости реакции определяется свободной энергией образования активированного комплекса; свяжем её с аррениусовской энергией активации  $E_A$ : используя уравнение изохоры химической реакции, получим

$$\left(\frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT}\right)_V = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \Rightarrow \Delta U^\ddagger = E_A - RT.$$

Связь между  $\Delta U^\ddagger$  и  $\Delta H^\ddagger$  для случая идеального газа легко определить из обычных термодинамических соотношений:  $\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger + p\Delta V^\ddagger = \Delta U^\ddagger + \Delta n^\ddagger RT = E_A - xRT$ , где  $x$  – общее число моль реагентов, идущее на образование одного моля активированного комплекса ( $\Delta n^\ddagger = 1 - x$ ).

Связь энтропий  $S_p^0$  и  $S_c^0$  легко получить, рассматривая изотермический переход от состояния с  $p = 1$ ,  $V = V_1$  к состоянию с  $p = p_2$ ,  $V = 1$ ; для идеального газа в таком процессе  $\Delta U = 0$ ,  $Q = A = RT \ln \frac{1}{V_1} \Rightarrow \Delta S = S_c^0 - S_p^0 = R \ln \frac{1}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{RT} = -R \ln RT$ ; таким образом,  $\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger - \Delta n^\ddagger R \ln RT = \Delta S_p^\ddagger - (1 - x)R \ln RT$ . Теперь можно записать формулы для  $k$ , используя  $E_A$ ,  $\Delta S_c^\ddagger$  или  $\Delta S_p^\ddagger$ :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^x (RT)^{x-1} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^x e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

В частности, для мономолекулярных реакций  $x = 1$ , поэтому  $k = \kappa e \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}$ ,  $A \sim T$  – предэкспоненциальный множитель пропорционален температуре.

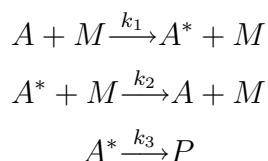
**Экспериментальное исследование переходного состояния:** работы по непосредственному наблюдению протекания химической реакции стали возможны лишь в последние десятилетия. Характерная скорость движения ядер составляет 100–1000 м/с, поэтому для спектроскопического исследования перемещения ядер на сотые доли ангстрема необходимы импульсы продолжительности  $10^{-14} - 10^{-15}$  с (фемтосекундные). Соответственно, основным ограничением подобных исследований являются технические препятствия; столь короткие импульсы необходимой интенсивности могут быть получены лишь при помощи лазеров; на данный момент минимально возможная продолжительность импульса составляет 6 фемтосекунд. Исследование химических реакций методом фемтосекундной спектроскопии получило название *фемтохимии*.

На практике исследуемые молекулы возбуждают стартовым импульсом, сообщая им энергию, необходимую для активации; для последующих импульсов фиксируют резонансное значение частоты, зависящее от межъядерного расстояния. Резонанс может происходить при различных значениях частот – как для видимого света, так и в области рентгеновских/электронных длин волн. Последние, как известно, легко дифрагируют на кристаллических решётках, поэтому соответствующие спектры удобно наблюдать в виде дифракционных картин (лауэграмм), дающих общую, структурную картину протекания реакции. Исследование химических реакций при помощи таких картин называют *структурной кинетикой*.

#### 2.4. Мономолекулярные реакции: модели Линдемана и Хиншельвуда.

Первые модели мономолекулярных реакций предполагали, что после первоначальной активации (например, инфракрасным тепловым излучением стенок сосуда) молекул реагента  $A$  происходит химическое превращение, приводящее к образованию возбуждённого продукта  $P^*$ . Последний передаёт избыточную энергию новым молекулам  $A$ , так что реакция начинает идти самостоятельно, без участия внешних источников энергии. Подобная модель предполагает, в частности, что скорость мономолекулярной реакции уменьшается при добавлении инертного газа (посторонние частицы также участвуют в дезактивации  $P^*$ ); между тем, экспериментально наблюдается обратная закономерность: рост скорости реакции при добавлении инертного газа. Для учёта подобной закономерности были введены новые модели, которые рассматриваются ниже.

**Модель Линдемана** вводит трёхстадийный механизм мономолекулярной реакции



( $M$  – произвольная частица; возможно, реагент). Константы определяются следующим образом:  $k_1 = z_1 e^{-\frac{\varepsilon^*}{k_B T}}$ , где  $z_1$  – число столкновений при единичных концентрациях  $A$  и  $M$ ,  $\varepsilon^*$  – энергия  $A^*$ ;  $k_2 = z_2$  – также число столкновений при единичных концентрациях  $A^*$  и  $M$ ;  $k_3$  соответствует задержке превращения  $A^*$  в продукты: величина этой константы определяется внутренним строением молекулы, поскольку часто возбуждаются одни связи, а разрываются – другие. В модели Линдемана принимается независимость  $k_3$  от  $\varepsilon^*$ .

Введём квазистационарное приближение по  $A^*$ , тогда

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_2[A^*][M] - k_3[A^*] = 0 \Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[M][A]}{k_2[M] + k_3},$$

$$W = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [M][A]}{k_2 [M] + k_3} = k[A],$$

где эффективная константа скорости  $k$  даётся выражением  $k = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 [M] + k_3}$ . При высоких давлениях (больших  $[M]$ )  $k = \frac{k_1 k_3}{k_2} = k_\infty$ ,  $W = k_\infty [A]$  – реакция имеет первый порядок по  $[A]$ . При малых  $[M]$   $W \approx k_1 [M][A]$  – реакция имеет второй порядок, что и наблюдается в эксперименте. Смена порядка происходит при  $k_2 [M] = k_3$ , то есть давлении перехода  $p_{1/2} = \frac{k_3}{k_2} = \frac{k_\infty}{k_1}$ , тем не менее, рассчитанные значения  $p_{1/2}$  на много порядков отличаются от экспериментальных. Основная причина расхождений состоит в некорректности расчёта  $k_1$ , поскольку активация существенно связана со внутренними степенями свободы молекулы.

**Замечание** (расчёт числа столкновений в системе упругих шаров): рассмотрим систему, состоящую из шаров  $A$  и  $B$ , считая шары  $B$  покоящимися. Столкновение произойдёт в случае соприкосновения шаров, то есть достаточно рассматривать площадь, заметаемую поверхностью шара с эффективным радиусом  $r_A + r_B$ . Пусть такой шар движется со скоростью  $v$  – средней относительной скоростью движения шаров  $A$  и  $B$  ( $v = |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B|$ ); тогда число столкновений одного такого шара со всеми шарами  $B$  в единицу времени задаётся выражением  $\pi(r_A + r_B)^2 v n_B$ , где  $n_B$  – концентрация шаров  $B$  (площадь записывается как  $\pi r^2$ , поскольку столкновение может происходить не по всей поверхности сферы, а лишь по диаметральному сечению, перпендикулярному к направлению движения). Для получения полного числа столкновений  $z$  достаточно домножить полученную формулу на  $n_A$ ;  $v$  можно выразить, исходя из распределения Максвелла-Больцмана по аналогии со средней скоростью движения:  $v = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$  (см. лекции по термодинамике, 3.2) – масса частицы  $m$  заменяется на приведённую массу двух частиц  $\mu$ . Таким образом,

$$z = \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} n_A n_B (r_A + r_B)^2.$$

**Модель Хиншельвуда:** расширяет схему Линдемана, принимая во внимание участие внутренних степеней свободы в активации  $A$ . Соответственно, константа скорости реакции активации вычисляется как  $dk_1(\varepsilon^*)$ , после чего эффективная константа скорости может быть рассчитана через интеграл  $k = \int_{\varepsilon_a}^{+\infty} \frac{k_3 [M] dk_1(\varepsilon^*)}{k_2 [M] + k_3}$ , где  $\varepsilon_a$  – энергия активации, то есть минимальная энергия возбуждения, необходимая для реализации превращения.

Вероятность возбуждения одной степени свободы в интервал  $(\varepsilon_i, \varepsilon_i + d\varepsilon_i)$  определяется, согласно распределению Гиббса, как

$$P(\varepsilon_i) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} d\varepsilon_i}{\int e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} d\varepsilon_i} = \frac{1}{k_B T} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} d\varepsilon_i.$$

Пусть в активации участвуют  $s$  степеней свободы, тогда, считая все степени свободы статистически независимыми, получим

$$P(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_s) = (k_B T)^{-s} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_s.$$

Вероятность возбуждения молекулы в интервал  $(\varepsilon^*, \varepsilon^* + d\varepsilon^*)$  определяется интегралом

$$P(\varepsilon^* \leq \sum_i \varepsilon_i \leq \varepsilon^* + d\varepsilon^*) = (k_B T)^{-s} \cdot \int_{\varepsilon^* \leq \sum_i \varepsilon_i \leq \varepsilon^* + d\varepsilon^*} \dots \int e^{-\frac{\sum_i \varepsilon_i}{k_B T}} d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_s.$$

Вычисление интеграла приводит к

$$P(\varepsilon^* \leq \sum_i \varepsilon_i \leq \varepsilon^* + d\varepsilon^*) = \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\varepsilon^*}{k_B T} \right)^{s-1} e^{-\frac{\varepsilon^*}{k_B T}} d \left( \frac{\varepsilon^*}{k_B T} \right).$$

Константа скорости реакции активации

$$\begin{aligned} k_1 &= z_0 \cdot \int_{\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}^{+\infty} P(\varepsilon^* \leq \sum_i \varepsilon_i \leq \varepsilon^* + d\varepsilon^*) d\varepsilon = z_0 \int_{\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}^{+\infty} \frac{\left( \frac{\varepsilon^*}{k_B T} \right)^{s-1}}{(s-1)!} \cdot e^{-\frac{\varepsilon^*}{k_B T}} d \left( \frac{\varepsilon^*}{k_B T} \right) = \\ &= z_0 \cdot \sum_{i=0}^{s-1} \frac{\left( \frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right)^i}{i!} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}. \end{aligned}$$

Полагая  $\varepsilon_a \gg k_B T$ , оставим в сумме лишь последнее слагаемое; тогда

$$k_1 = z_0 \frac{\left( \frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right)^{s-1}}{(s-1)!} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}$$

– поправка Хиншельвуда, дающая (при больших значениях  $s$ ) согласующиеся с экспериментов значения  $p_{1/2}$ , но некорректно описывающая зависимость  $k$  от  $p$  при больших  $p$ . Ещё одним недостатком модели является подгоночный характер параметра  $s$ , значение которого обычно меньше числа колебательных степеней свободы молекулы.

## 2.5. Мономолекулярные реакции: модели Касселя, Слэтера, Маркуса.

Развитие теории мономолекулярных реакций связано с учётом зависимости  $k_3$  от  $\varepsilon^*$ ; непосредственный анализ такой зависимости был предпринят Касселем для системы слабо связанных осцилляторов и Слэтером для системы независимых осцилляторов. Эти подходы будут рассмотрены очень кратко, поскольку они скорее связаны с физической моделью системы, нежели с кинетикой процесса. Принципиально иной и скорее кинетический подход был введён Маркусом на основе модели Касселя и известен как *теория РПКМ* (Райса, Рамспергера, Касселя, Маркуса).

**Модель Касселя:** в соответствии с 2.4 эффективная константа реакции выражается соотношениями

$$dk = \frac{k_3(\varepsilon^*)[M] dk_1}{k_2[M] + k_3(\varepsilon^*)} \Rightarrow k = \int_{\varepsilon_a}^{+\infty} \frac{k_3(\varepsilon^*)[M] dk_1}{k_2[M] + k_3(\varepsilon^*)}.$$

Зависимость  $k_3(\varepsilon^*)$  задаётся, исходя из рассмотрения определённых степеней свободы  $A^*$ ; так, при классическом подходе  $k_3 = A \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon^*} \right)^{s-1}$ , что позволяет, подставив в выражение для  $k$ , записать

$$k = \frac{A \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}}{(s-1)!} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{x^{s-1} e^{-x} [M] \cdot A \left( \frac{x}{x+\varepsilon_a/k_B T} \right)^{s-1} dx}{k_2[M] + A \left( \frac{x}{x+\varepsilon_a/k_B T} \right)^{s-1}} \left( x = \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_a}{k_B T} \right).$$

В пределе высоких давлений подинтегральное выражение принимает вид  $x^m e^{-x}$ , то есть интеграл сходится, а  $k_\infty = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}$ , что согласуется с экспериментом.

При квантовомеханическом подходе молекула рассматривается как система  $s$  одина-

ковых слабосвязанных осцилляторов;  $k_3 = A \frac{g_{i,m}}{g_i}$ , где  $g_i$  – статистический вес состояния, соответствующего распределению  $i$  квантов по  $s$  осцилляторам;  $g_{i,m}$  – статистический вес активного состояния, то есть состояния, содержащего  $i$  квантов, из которых  $m$  находятся на разрываемой связи. В данном случае при расчёте  $k$  интегрирование заменяется на суммирование, приводя к выражению

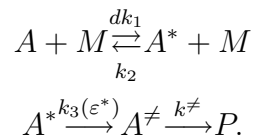
$$k = \sum_{i \geq m} A \frac{g_{i,m} z_0[M] \cdot e^{-\frac{ih\nu}{k_B T}}}{Z_{osc} \left( z_0[M] + A \cdot \frac{g_{i,m}}{g_i} \right)}; \quad k_\infty = \text{const} \cdot e^{-\frac{mh\nu}{k_B T}}.$$

**Модель Слэтера:** представляет молекулу в виде системы  $n$  независимых осцилляторов с разными начальными фазами и частотами. Таким образом,  $k_3 = k_3(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n)$ , причём конкретное значение  $L(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n)$  определяется по достижению молекулой определённого значения координаты реакции – ясно, что такое представление весьма условно и сильно зависит от конкретного выбора осцилляторов и их частот. Соответственно, эффективная константа

$$k = \int \cdot \int \frac{L(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n) \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_n}{1 + \frac{L(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n)}{k_2[M]}} = \nu \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} I_n(\nu),$$

где  $\nu$  – средняя квадратичная частота колебаний  $n$  выбранных осцилляторов,  $I_n(\nu)$  – интеграл Слэтера. При высоких давлениях  $I_n(\nu) \rightarrow 1$ , поэтому  $k_\infty = \nu \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}$ . Метод крайне громоздок в вычислительном плане и не имеет принципиальных преимуществ по сравнению с моделью Касселя – в обоих случаях выражение для  $k$  содержит эмпирические параметры  $s$ ,  $A$ ,  $n$ ,  $L(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n)$ .

**Модель Маркуса:** рассматривает реакцию, протекающую по схеме



Разделим колебательные и вращательные степени свободы на адиабатические (не участвующие в активации  $A \rightarrow A^*$ ) и неадиабатические. Энергия возбуждённого состояния складывается из  $\varepsilon^* = \varepsilon_v^* + \varepsilon_r^*$ ;  $\varepsilon_a$  – минимальная энергия, при которой протекает реакция (высота барьера). Обозначим  $\varepsilon^\ddagger = \varepsilon^* - \varepsilon_a$  и представим  $\varepsilon^\ddagger = \varepsilon_{vr}^\ddagger + \varepsilon_x = \varepsilon_v^\ddagger + \varepsilon_r^\ddagger + \varepsilon_x$ , где  $\varepsilon_x$  имеет смысл энергии поступательного движения  $A^\ddagger$  вдоль координаты реакции.

Запишем эффективную константу скорости в виде

$$k = \int_{\varepsilon_a}^{+\infty} \frac{k_3(\varepsilon^*) \frac{dk_1}{k_2}}{1 + \frac{k_3(\varepsilon^*)}{k_2[M]}}$$

и рассчитаем  $\frac{dk_1}{k_2}$  как константу равновесия реакции возбуждения  $A$ . Дифференциал стоит только при  $k_1$ , поскольку  $k_2$  не зависит от  $\varepsilon^*$ . Соответственно,

$$\frac{dk_1}{k_2} = dK^* = \frac{dZ_2^*}{Z_2} \frac{Z_1}{Z_1} = \frac{dZ_2^*}{Z_2} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon^*}{k_B T}} d\varepsilon^*}{Z_2},$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – суммы по состояниям для адиабатических и неадиабатических степеней свободы  $A$ . Энергия  $A^*$  лежит в малом интервале  $(\varepsilon^*, \varepsilon^* + d\varepsilon)$ , поэтому  $dZ^* = \sum_i g_i^* \cdot e^{-\frac{\varepsilon^*}{k_B T}}$ ,



где  $g_i^*$  – вырожденности энергетических уровней, сумму которых для малого промежутка энергий можно записать через плотность состояний  $N^*(\varepsilon)$ :  $\sum_i g_i^* = N^*(\varepsilon^*)d\varepsilon$ . Окончательно получим

$$\frac{dk_1}{k_2} = \frac{N^*(\varepsilon^*)e^{-\frac{\varepsilon^*}{k_B T}} d\varepsilon^*}{Z_2}.$$

Введём квазистационарное приближение для  $A^\ddagger$ :  $\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = k_3(\varepsilon^*)[A^*] - k^\ddagger[A^\ddagger] = 0$ ; стрелка обозначает те активированные комплексы, которые распадаются на продукты, а не возвращающиеся в исходные состояния. Считая, что в продукты превращается половина активированных комплексов, получим  $k_3(\varepsilon^*) = \frac{k^\ddagger}{2} \left( \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \right)$ .  $k_3$  можно определить суммированием по энергии неадиабатических степеней свободы активированного комплекса:

$$k_3(\varepsilon^*) = \sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{\varepsilon^\ddagger} \frac{k^\ddagger(\varepsilon_x)}{2} \left( \frac{[A^\ddagger(\varepsilon_{vr}^\ddagger)]}{[A^*(\varepsilon^*)]} \right).$$

Для определения  $k^\ddagger(\varepsilon^\ddagger)$  рассмотрим активированный комплекс как частицу с массой  $\mu$ , находящуюся в одномерном ящике длиной  $\delta$  ( $\delta$  – ширина вершины барьера). Средняя скорость движения и время прохождения  $\tau^\ddagger$  определяются как

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2\varepsilon_x}{\mu}}, \quad \tau^\ddagger = \frac{\delta}{\langle v \rangle} = \sqrt{\frac{\mu\delta^2}{2\varepsilon_x}}, \quad k^\ddagger = \frac{1}{\tau^\ddagger} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_x}{\mu\delta^2}}.$$

Отношение концентраций вновь вычислим через константу равновесия

$$\frac{[A^\ddagger(\varepsilon_{vr}^\ddagger, \varepsilon_x)]}{[A^*(\varepsilon^*)]} = \frac{Z_2^\ddagger}{Z_2^*} \cdot \frac{Z_1^\ddagger}{Z_1^*} = \frac{\sum_i g_i^\ddagger}{\sum_i g_i^*} \cdot \frac{Z_1^\ddagger}{Z_1^*}$$

– полная энергия  $A^*$  и  $A^\ddagger$  равна  $\varepsilon^*$ , поэтому  $Z_2^\ddagger$  и  $Z_2^*$  соответствуют одной и той же энергии: экспоненты выносятся из-под суммы и сокращаются. Как и при расчёте  $\frac{dk_1}{k_2}$  представим суммы  $g_i$  через плотности состояний:  $\sum_i g_i^* = N^*(\varepsilon^*)d\varepsilon^*$ ,  $\sum_i g_i^\ddagger = P(\varepsilon_{vr}^\ddagger)N^\ddagger(\varepsilon_x)d\varepsilon^*$ , где  $P(\varepsilon_{vr}^\ddagger)$  – число колебательных и вращательных состояний с энергией  $\varepsilon_{vr}^\ddagger$ . Подобное разделение в данном случае принципиально, поскольку, в общем случае, замена дискретного распределения колебательно-вращательных уровней на непрерывное с плотностью  $N$  некорректна. Энергия  $A^*$  достаточно высока, поэтому высока и плотность энергетических уровней высока: возможен переход от дискретного распределения к непрерывному; энергия  $A^\ddagger$  значительно меньше, и требуется разделение степеней свободы. Таким образом,

$$\frac{[A^\ddagger(\varepsilon_{vr}^\ddagger)]}{[A^*(\varepsilon^*)]} = \frac{Z_1^\ddagger}{Z_1^*} \cdot \frac{P(\varepsilon_{vr}^\ddagger)N^\ddagger(\varepsilon_x)}{N^*(\varepsilon^*)}.$$

Остаётся вычислить  $N^\ddagger(\varepsilon_x)$ ; для этого вновь воспользуемся моделью потенциального ящика:  $\varepsilon_x = \frac{n^2 h^2}{8\mu\delta^2} \Rightarrow n = \sqrt{\frac{8\mu\delta^2 \varepsilon_x}{h^2}}$  – число состояний с энергией, не превышающей  $\varepsilon_x$ .

$$dn = N^\ddagger(\varepsilon_x)d\varepsilon = \frac{dn}{d\varepsilon_x} d\varepsilon = \sqrt{\frac{2\mu\delta^2}{h^2 \varepsilon_x}} d\varepsilon.$$

Подставляя все полученные соотношения в выражение для  $k_3(\varepsilon^*)$ , находим

$$k_3(\varepsilon^*) = L^\ddagger \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\varepsilon_x}{\mu\delta^2}} \cdot \sqrt{\frac{2\mu\delta^2}{h^2\varepsilon_x}} \cdot \frac{\sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{\varepsilon^\ddagger} P(\varepsilon_{vr}^\ddagger)}{N^*(\varepsilon^*)} \cdot \frac{Z_1^\ddagger}{Z_1} = L^\ddagger \cdot \frac{\sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{\varepsilon^\ddagger} P(\varepsilon_{vr}^\ddagger)}{hN^*(\varepsilon^*)} \cdot \frac{Z_1^\ddagger}{Z_1};$$

введение множителя  $L^\ddagger$  (числа кинетически эквивалентных путей реакции) связано с тем, что координата реакции может выбираться по разным степеням свободы, – разрыв разных связей приводит к одному и тому же результату. По сути дела,  $L^\ddagger$  соответствует числу симметрии во вращательной сумме по состояниям.

Наконец, вычислим эффективную константу скорости

$$k = \int_{\varepsilon_a}^{+\infty} k_3(\varepsilon^*) \frac{dk_1}{k_2} = L^\ddagger \frac{k_B T}{h} \frac{Z_1^\ddagger}{Z} \cdot \int_{\frac{\varepsilon_a}{k_B T}}^{+\infty} \frac{\sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{\varepsilon^\ddagger} P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \cdot e^{-\frac{\varepsilon^*}{k_B T}} d\left(\frac{\varepsilon^*}{k_B T}\right)}{1 + \frac{k_3(\varepsilon^*)}{k_2[M]}}$$

где введена  $Z = Z_1 Z_2$  – полная сумма по состояниям А. Линейное соотношение  $\varepsilon^* = \varepsilon^\ddagger + \varepsilon_a$  позволяет перейти к  $d\varepsilon^\ddagger = d\varepsilon^*$ :

$$k = L^\ddagger \frac{k_B T}{h} \frac{Z_1^\ddagger}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{\varepsilon^\ddagger} P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \cdot e^{-\frac{\varepsilon^\ddagger}{k_B T}} d\left(\frac{\varepsilon^\ddagger}{k_B T}\right)}{1 + \frac{k_3(\varepsilon^*)}{k_2[M]}}$$

– константа скорости мономолекулярной реакции в модели Маркуса.

Предел высоких давлений  $[M] \rightarrow \infty$  даёт (с точностью до  $L^\ddagger$ ) уравнение Эйринга:

$$\begin{aligned} k_\infty &= L^\ddagger \frac{k_B T}{h} \frac{Z_1^\ddagger}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} \cdot \int_0^{+\infty} \sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{\varepsilon^\ddagger} P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \cdot e^{-\frac{\varepsilon^\ddagger}{k_B T}} d\left(\frac{\varepsilon^\ddagger}{k_B T}\right) = \\ &= L^\ddagger \frac{k_B T}{h} \frac{Z_1^\ddagger}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} \cdot \sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{+\infty} \left( P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \cdot \int_{\frac{\varepsilon_{vr}^\ddagger}{k_B T}}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon^\ddagger}{k_B T}} d\left(\frac{\varepsilon^\ddagger}{k_B T}\right) \right) = \\ &= L^\ddagger \frac{k_B T}{h} \frac{Z_1^\ddagger}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} \cdot \sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{+\infty} \left( P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{vr}^\ddagger}{k_B T}} \right) = L^\ddagger \frac{k_B T}{h} \frac{Z_1^\ddagger}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} \end{aligned}$$

– интегрирование привело к появлению недостающей адиабатической составляющей суммы по состояниям активированного комплекса. Предел низких давлений для  $k$ :

$k = \int_{\varepsilon_a}^{+\infty} k_2[M] \frac{dk_1}{k_2}$ . Подставляя  $\frac{dk_1}{k_2}$ , найдём

$$k = \frac{k_2[M]}{Z_2} \cdot \int_{\varepsilon_a}^{+\infty} N^*(\varepsilon^*) e^{-\frac{\varepsilon^*}{k_B T}} d\varepsilon^* = k_2[M] \frac{Z_2^*}{Z_2}$$

Таким образом, в выражении для константы отсутствуют какие-либо характеристики активированного комплекса: скорость реакции определяется стадией активации, которая, очевидно, является лимитирующей.

## 2.6. Бимолекулярные реакции: теория активных столкновений.

**Определение:** *микроскопической константой скорости* химической реакции называют константу превращения, рассчитанную для определённых квантовых состояний реагентов:  $A(i) + B(j) \longrightarrow C + D$ . *Уровневой константой скорости* называют константу превращения, рассчитанную для определённых квантовых состояний как реагентов, так и продуктов:  $A(i) + B(j) \longrightarrow C(l) + D(m)$ . *Макроскопической константой скорости* называют константу превращения, рассчитанную для всех возможных квантовых состояний:  $A + B \longrightarrow C + D$ .

**Определение:** *дифференциальным сечением* реакции называют отношение потока частиц продукта (с заданным квантовым состоянием  $l$ ) в данном элементе телесного угла к потокам реагентов, квантовое состояния которых  $i, j$  также заданы. *Полным дифференциальным сечением* химической реакции называют отношение потока продукта в состоянии  $l$  к потокам реагентов в состояниях  $i, j$ ; таким образом, полное дифференциальное сечение – это результат интегрирования дифференциального сечения по телесному углу, то есть данная величина имеет смысл площади реагирующей поверхности. *Сечением реакции* называют сумму дифференциальных сечений по всем квантовым состояниям  $i, l$  с учётом вероятности их реализации.

Рассмотрим столкновение двух молекул, находящихся в определённых квантовых состояниях и имеющих определённые скорости: такое распределение задаётся функциями  $n_{A(i)} \cdot f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) d\mathbf{v}_A$ ,  $n_{B(j)} \cdot f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_B$ , где  $f$  – функции распределения по скоростям,  $n$  – концентрации  $A(i)$ ,  $B(j)$ . Концентрация молекул продукта в квантовом состоянии  $l$ , рассеиваемых под углами  $(\Omega, \Omega + d\Omega)$  в единицу времени, определяется дифференциальным сечением реакции  $\sigma_r(lm|ij; \Omega, v)$  ( $v = |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B|$ )

$$dn_{C(l)}(\Omega) = \sigma_r(lm|ij; \Omega, v) \cdot v \cdot n_{A(i)} f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) \cdot n_{B(j)} f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) \cdot d\Omega d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B$$

(появление множителя  $v$  связано с тем, что в данном случае происходит переход от потоков двух веществ ( $A$  и  $B$ ), входящих в дифференциальное сечение, к потоку одного из продуктов). Здесь под  $\Omega$  понимается угол между векторами  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$  и  $\mathbf{v}' = \mathbf{v}_C - \mathbf{v}_D$ , однако возможен и другой выбор этого угла, характеризующего отклонение  $C$  от направлений движения реагентов  $A$  и  $B$ . Полное дифференциальное сечение определяется интегрированием

$$\sigma_r(lm|ij, v) = \int \sigma_r(lm|ij; \Omega, v) d\Omega.$$

Изменение концентрации продукта во времени равно скорости реакции

$$\begin{aligned} A(i) + B(j) &\longrightarrow C(l) + D(m) \\ W_{ijlm} &= \frac{dn_{C(l)}}{dt} = -\frac{dn_{A(i)}}{dt} = \iiint dn_{C(l)} = \\ &= n_{A(i)} n_{B(j)} \cdot \iint v \cdot \sigma_r(lm|ij, v) \cdot f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) \cdot f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) \cdot d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B. \end{aligned}$$

Соответственно, уровневая константа

$$k_{ijlm} = \frac{W_{ijlm}}{n_{A(i)} n_{B(j)}} = \iint v \cdot \sigma_r(lm|ij, v) \cdot f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) \cdot f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) \cdot d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B.$$

Введём доли частиц, находящихся в данном квантовом состоянии,  $x_{A(i)} = \frac{n_{A(i)}}{n_A}$ ,  $x_{B(j)} = \frac{n_{B(j)}}{n_B}$ ; полная скорость реакции  $W = \sum_{i,j,l,m} W_{ijlm}$ . Подставляя  $x_{A(i)}$ ,  $x_{B(j)}$ , свяжем

макроскопическую константу скорости  $k_\sigma$  с уровнями

$$k_\sigma = \frac{W}{n_A n_B} = \sum_{i,j,l,m} x_{A(i)} x_{B(j)} k_{ijlm}.$$

Считая, что распределения по скоростям не зависят от квантовых состояний ( $f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) = f(\mathbf{v}_A)$ ,  $f_{B(j)}(\mathbf{v}_B) = f(\mathbf{v}_B)$ ), получим

$$\begin{aligned} k_\sigma &= \iint v \left( \sum_{i,j,l,m} x_{A(i)} x_{B(j)} \sigma_r(lm|ij, v) \right) f(\mathbf{v}_A) f(\mathbf{v}_B) \cdot d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B = \\ &= \iint v \sigma_r(v) \cdot f(\mathbf{v}_A) f(\mathbf{v}_B) \cdot d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B, \text{ где } \sigma_r(v) = \sum_{i,j,l,m} x_{A(i)} x_{B(j)} \sigma_r(lm|ij, v) \end{aligned}$$

имеет смысл сечения реакции.

Перейдём к системе отсчёта, связанной с центром масс, то есть заменим  $\mathbf{v}_A$  и  $\mathbf{v}_B$  на  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$  и  $\mathbf{v}_{cm} = \frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_1 + m_2}$ . Легко убедиться в том, что якобиан такого преобразования равен 1, поэтому

$$k_\sigma = \iint v \sigma_r(v) \cdot f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_{cm}) \cdot d\mathbf{v} d\mathbf{v}_{cm} = \int v \sigma_r(v) f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$$

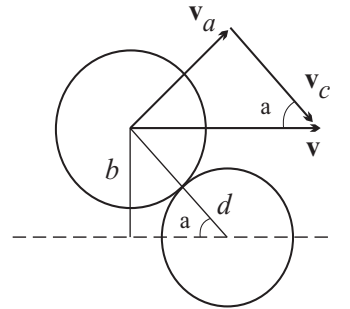
– в последнем переходе учтена нормировка плотности вероятности  $\int f(\mathbf{v}_{cm}) d\mathbf{v}_{cm} = 1$ . Если столкновение является упругим, то сохраняются как общий импульс, так и общая энергия системы – это означает, что скорости обеих частиц поворачиваются без изменения абсолютной величины (см. 2.1); значит, сохраняется и величина  $v$ , поэтому трёхмерный интеграл по  $\mathbf{v}$  сводится к одномерному  $k_\sigma = \int v \sigma_r(v) \cdot f(v) dv$ . Используя распределение Максвелла-Больцмана (см. лекции по термодинамике, 3.2)

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\mu v^2}{2k_B T}} v^2,$$

получим

$$\begin{aligned} k_\sigma &= 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{+\infty} \sigma_r(v) \cdot e^{-\frac{\mu v^2}{2k_B T}} v^3 dv = \left( v^2 = \frac{2\varepsilon}{\mu} \right) = \\ &= \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon}{k_B T} \sigma_r(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right). \end{aligned}$$

Осуществим полный расчёт константы скорости, считая взаимодействующие молекулы жёсткими сферами. Введём величину  $b$  – так называемый *прицельный параметр*; если полагать один шар покоящимся, а второй – движущимся к нему со скоростью  $\mathbf{v}$ , то  $b$  – расстояние от центра первого шара до линии движения второго. Считается, что реакция происходит только в том случае, когда кинетическая энергия вдоль линии центров  $\varepsilon_c$  превышает пороговое значение  $\varepsilon_0$ , имеющее смысл энергии активации. Скорости и расстояния связаны соотношением



$$\frac{b^2}{d^2} = \frac{v_a^2}{v^2} = \frac{v^2 - v_c^2}{v^2} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon}.$$

Сечение реакции – площадь поверхности шара, то есть  $\sigma = \pi d^2 = \pi b_0^2 = \frac{\pi d^2(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\varepsilon}$  ( $b_0$  достигается при  $\varepsilon_c = \varepsilon_0$ ). Таким образом,

$$\sigma_r = \begin{cases} 0, & \varepsilon < \varepsilon_0 \\ \frac{\pi d^2(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\varepsilon}, & \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{cases}$$

Подставляя в выражение для константы скорости, найдём

$$k_\sigma = \pi d^2 \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{k_B T} \cdot e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{k_B T}} d \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{k_B T} \right),$$

или, имея в виду соотношение  $\int_0^{+\infty} \xi e^{-\xi} d\xi = \Gamma(2) = 1$ ,

$$k_\sigma = d^2 \left( \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

– уравнение Траутца-Льюиса. Заметим, что это уравнение можно представить в виде  $k_\sigma = z_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$ , где  $z_0$  – число столкновений в единицу времени. Это означает, что в модели упругих шаров теория активных столкновений позволяет вычислять  $k$  как общее число столкновений, умноженное на вероятность достижения энергии активации. Результаты расчётов по уравнению Траутца-Льюиса очень плохо согласуются с экспериментом; для их корректировки вводят *стерический множитель*  $P$ , имеющий смысл вероятности протекания реакции при столкновении, но, являющийся, по сути, подгоночным параметром.

Энергию активации процесса легко связать с аррениусовской:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{1}{2T} + \frac{E_0}{RT^2} \Rightarrow E_0 = E_A - \frac{RT}{2}.$$

**Связь с теорией активированного комплекса:** рассмотрим взаимодействие двух атомов.

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_A Z_B} e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Выпишем в явном виде суммы по состояниям:  $Z^\ddagger = Z_t^\ddagger Z_r^\ddagger Z_e^\ddagger$ ;

$$Z_t^\ddagger = \left( \frac{2\pi m^\ddagger k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad Z_r^\ddagger = \frac{8\pi^2 I^\ddagger k_B T}{\sigma h^2}, \quad I^\ddagger = \mu d^2, \quad Z_e^\ddagger = g^\ddagger.$$

Колебательной суммы по состояниям нет, поскольку из  $Z^\ddagger$  должна быть исключена одна колебательная степень свободы; для  $A$  и  $B$  выписываются только поступательные и электронные суммы, поэтому

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{g_0^\ddagger}{g_{0,A} g_{0,B}} \cdot \frac{\left( \frac{2\pi(m_A+m_B)k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 \mu d^2 k_B T}{\sigma h^2}}{\left( \frac{2\pi m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi m_B k_B T}{h^2} \right)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = P d^2 \left( \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

– уравнение Траутца-Льюиса, записанное с учётом стерического множителя  $P = \frac{\kappa}{\sigma} \frac{g_0^\ddagger}{g_{0,A} g_{0,B}}$ .

## 2.7. Туннельный эффект. Кинетический изотопный эффект.

*Туннельный эффект* – способность частицы, энергия которой меньше энергии барьера, преодолевать этот барьер; причина такого эффекта – квантовомеханическая неопределённость энергии частицы. Рассмотрим условия наблюдения туннельного эффекта.

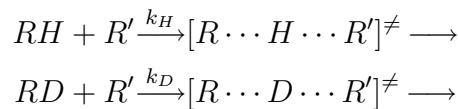
Неопределённость энергии связана с волновыми свойствами частицы, которые проявляются для барьеров, соизмеримых по ширине  $d$  с де-Бройлевской длиной волны частицы  $\lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$ . С другой стороны, для наблюдения туннельного эффекта барьер не должен быть слишком низким – в противном случае энергия теплового движения окажется достаточной для преодоления барьера; таким образом,  $E > k_B T$ . Комбинируя эти условия, можно записать

$$\frac{\lambda}{d} > \frac{k_B T}{E} \Rightarrow T < \frac{\hbar}{k_B d} \cdot \sqrt{\frac{E}{2m}} = T_t$$

– граничная температура туннелирования, впервые полученная Гольданским. Таким образом, чем легче частица, тем больше граничная температура туннелирования; для электрона  $T_t = 13600$  К, для атома водорода  $T_t = 320$  К, для дейтерия  $T_t = 240$  К. Туннельные эффекты очень значительны в реакциях переноса электрона, а также играют существенную роль в реакциях переноса протона.

Теперь рассмотрим изменение скорости реакции при замене одного из атомов на другой изотоп того же элемента. Очевидно, скорость реакции, рассчитанная по уравнению Эйринга, существенно изменится: разные изотопы обладают разной способностью к туннелированию; кроме этого, разница в массах и частотах нормальных колебаний отразится на значениях статистических сумм. Это явление названо *кинетическим изотопным эффектом* и особенно ярко проявляется при замещении протона на дейтерий или тритий. Величину кинетического изотопного эффекта для водорода принято оценивать значением  $KIE = \frac{k_H}{k_D}$ .

Рассчитаем кинетический изотопный эффект для реакции



Пусть  $m_R \gg m_H(m_D)$ , что позволит не учитывать изменения в поступательных и вращательных суммах по состояниям; тогда, с учётом поправок на туннелирование  $\kappa$ , можно записать

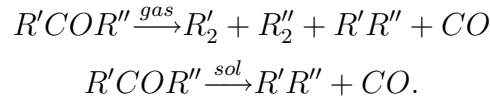
$$KIE = \frac{\kappa_H Z_H^\ddagger Z_{RD}}{\kappa_D Z_D^\ddagger Z_{RH}} = \frac{\kappa_H}{\kappa_D} \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{R'H}}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_{R'D}}{k_B T}}} \cdot e^{-\frac{h(\nu_{R'D} - \nu_{R'H})}{2k_B T}};$$

энергии активации полагались одинаковыми, поскольку величина барьера связана, главным образом, с электростатическими взаимодействиями, не зависящими от массы частиц.

## 2.8. Реакции в растворах.

**Клеточный эффект**, впервые исследованный Франком и Рабиновичем, является одной из основных особенностей реакций, протекающих в растворах. Его сущность состоит в том, что реагирующие вещества могут попадать в "клетку" из молекул растворителя, не позволяющую им удаляться друг от друга и тем самым способствующую превращению. Подобная закономерность многократно наблюдалась экспериментально; так, для реакции

фотохимического разложения кетонов, проводимой в газовой фазе, соотношение продуктов соответствует статистическому 1:1:2; для реакции в жидкой фазе количество  $R'R''$  (95%) значительно превышает статистическое.



Реакции в растворах состоят, по сути дела, из двух стадий: диффузии реагентов и собственно химического превращения, причём, в отличие от газовой фазы, скорости этих стадий соизмеримы, то есть любая из них может быть лимитирующей. Рассмотрим все возможные случаи.

**Реакции, лимитируемые диффузией:** согласно закону Фика, скорость диффузии через поверхность с площадью  $S$  пропорциональна градиенту концентрации по направлению  $r$ , нормальному к поверхности:  $v = -DS \frac{dc^r}{dr}$  ( $c^r$  – концентрация на поверхности сферы). Для рассмотрения лимитируемой диффузией бимолекулярной реакции  $A + B \xrightarrow{k_D} R$  зафиксируем молекулу  $A$  и окружим её сферой радиуса  $r$ ; диффузия  $B$  происходит с эффективным коэффициентом  $D_A + D_B$ , то есть диффузионный поток  $B$  через эту сферу  $J_B = 4\pi r^2 (D_A + D_B) \cdot \frac{dc_B^r}{dr}$  (минус не ставится, поскольку направления  $J_B$  и  $r$  противоположны). Разделяя переменные, находим

$$dc_B^r = \frac{J_B}{4\pi(D_A + D_B)r^2} dr \Rightarrow \int_{c_B^{d_{AB}}}^{c_B} dc_B^r = \frac{J_B}{4\pi} \cdot \int_{d_{AB}}^{+\infty} \frac{dr}{r^2} \Rightarrow c_B^{d_{AB}} = c_B - \frac{J_B}{4\pi d_{AB}(D_A + D_B)},$$

где через  $c_B$  обозначена концентрация при  $r = +\infty$ , то есть средняя концентрация  $B$  во всём объёме раствора. Будем считать, что само химическое превращение происходит мгновенно – при всяком пересечении молекулой  $B$  сферы радиуса  $d_{AB}$ . Значит, на такой сфере концентрация  $B$   $c_B^{d_{AB}} = 0 \Rightarrow c_B = \frac{J_B}{4\pi(D_A + D_B)d_{AB}} \Rightarrow J_B = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB}c_B$ . В единице

объёма содержится  $c_A$  молекул  $A$ , поэтому скорость процесса определится соотношением  $W = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB}c_Ac_B \Rightarrow k_D = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB}$  – уравнение Смолуховского.

Для оценки коэффициента диффузии можно использовать уравнение Стокса-Эйнштейна  $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$ , где  $r$  – радиус частицы,  $\eta$  – вязкость раствора. Подставляя в уравнение Смолуховского, найдём

$$k_D = \frac{2k_B T (r_A + r_B)^2}{3\eta r_A r_B}.$$

Для реакций с участием ионов необходимо вводить поправку Дебая  $k_D = k_D^{ideal} \cdot \frac{\alpha}{e^\alpha - 1}$ , где  $k_D^{ideal}$  – константа, рассчитанная по уравнению Смолуховского, а

$$\alpha = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 d_{AB} k_B T} = \frac{U}{k_B T};$$

$U$  имеет смысл энергии электростатического взаимодействия  $A$  и  $B$ .

**Реакции, лимитируемые химическим превращением:** применим к реакциям в растворах аппарат теории активированного комплекса (см. 2.3). Константа скорости связана с константой равновесия реакции образования активированного комплекса, причём

эта константа записывается через концентрации, в то время как  $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_a^\ddagger$ :  
 $k = \kappa \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \kappa \frac{k_B T}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$ . Считая, что при протекании реакции в газовой фазе неидеальностью можно пренебречь, а для той же реакции в растворе необходимо учитывать активности компонентов, получим связь констант скорости реакции в газовой фазе и в растворе:  $\frac{k_{gas}}{k_{sol}} = \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$  – уравнение Бренстеда-Бьеррума. Выражая коэффициенты активности через энтальпии испарения соответствующих растворов,  $\gamma = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{ev}}{RT}}$ , получим более удобное выражение, связывающее константы скорости с энергиями испарения (то есть, по сути, энергиями сольватации частиц):

$$\ln \frac{k_{gas}}{k_{sol}} = \frac{\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H^\ddagger}{RT}.$$

Согласно этому уравнению, преимущественная сольватация реагентов замедляет реакцию, а преимущественная сольватация активированного комплекса – ускоряет.

Модель Дебая-Хюккеля для растворов электролитов позволяет связать константу скорости с ионной силой; используя простейшее выражение  $\lg \gamma_i = -Bz_i^2 \sqrt{I}$  ( $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ ), получим  $\lg \frac{k_{gas}}{k_{sol}} = 2B(z_A^2 + z_B^2) \sqrt{I}$  (последнее уравнение иногда также называют уравнением Бренстеда-Бьеррума). Соответственно, скорость реакции изменяется при добавлении инертного электролита – так называемый *первичный солевой эффект*. Константа скорости растворной реакции может зависеть от концентраций реагентов, если они вносят свой вклад в ионную силу раствора. Подобная закономерность получила название *вторичного солевого эффекта*.

Для установления связи между константой скорости и диэлектрической проницаемостью раствора выделим в свободной энергии образования активированного комплекса энергию электростатического взаимодействия ионов реагентов:  $\Delta G^\ddagger = \Delta G_{neutral}^\ddagger + \Delta G_{elect}^\ddagger$ ,  $\Delta G_{elect}^\ddagger = -N_A U = \frac{z_A z_B e^2 N_A}{4\pi \epsilon \epsilon_0 d_{AB}}$ , где  $U$  – энергия электростатического взаимодействия, использованная выше при записи поправки Дебая. С учётом уравнения Эйринга  $k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$  получим  $\ln k = \text{const} + \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 d_{AB} RT}$  – уравнение Скэтчарда.

**Реакции, лимитируемые как диффузией, так и химическим превращением:** выполним построение, использованное при выводе уравнения Смолуховского, имея в виду неполноту протекания реакции на поверхности сферы радиуса  $d_{AB}$ . Скорость реакции равна величине диффузионного потока  $B$  через поверхность сферы с радиусом  $d_{AB}$ , то есть  $J_B = k_{RC} c_B^{d_{AB}}$ ; подставляя в уравнение на  $c_B^{d_{AB}}$ , получим

$$c_B^{d_{AB}} = c_B - \frac{k_{RC} c_B^{d_{AB}}}{4\pi(D_A + D_B)d_{AB}} \Rightarrow c_B^{d_{AB}} = \frac{c_B}{1 + \frac{k_{RC}}{4\pi(D_A + D_B)d_{AB}}} = \frac{c_B}{1 + \frac{k_R}{k_D}}.$$

Этот результат вновь относится к одной молекуле  $A$  и, для получения скорости реакции, требует домножения на  $c_A$ ; итак,

$$W = \frac{k_{RC} c_A c_B}{1 + \frac{k_R}{k_D}} = \frac{k_{RC} k_D c_A c_B}{k_R + k_D} = k' c_A c_B, \quad \frac{1}{k'} = \frac{1}{k_R} + \frac{1}{k_D}$$

– эффективная константа скорости равна половине среднего гармонического констант превращения и диффузии. Величина  $k_D$  может быть рассчитана по уравнению Смолуховского – при необходимости, с учётом поправки Дебая.



**Реакции переноса электрона:** такие реакции обладают целым рядом интересных особенностей. Во-первых, перенос электрона практически не связан с изменением ядерной конфигурации, то есть энергия активации подобного процесса должна быть близка к нулю – процесс лимитируется диффузией. Между тем, известно, что процессы переноса электрона обычно являются активационными и не лимитируются диффузией. Кроме этого, энергия активации существенно зависит от ориентационной и поляризационной составляющих диэлектрической проницаемости раствора:  $E_a$  растёт с увеличением  $\varepsilon_\infty$ , но падает с увеличением  $\varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0, \varepsilon_\infty$  – диэлектрические проницаемости в постоянном электрическом поле и поле, частота которого  $\nu \rightarrow +\infty$ ).

Для объяснения этих экспериментальных фактов Маркус создал модель, основанную на идее о реорганизации молекул растворителя, неизбежно сопровождающей всякую реакцию переноса электрона. Такая реорганизация называется внешнесферной и должна быть учтена в первую очередь; помимо неё существует внутрисферная реорганизация – изменение ядерных конфигураций реагирующих молекул, – которой, однако, в первом приближении можно пренебречь. Также не будем учитывать диффузию и изобразим зависимости  $U(q)$  (термы), где  $q$  – так называемая координата растворителя (эффективная величина, учитывающая всё многообразие перемещений молекул растворителя, окружающих реагенты). В простейшем случае эти зависимости можно считать параболическими (модель одномерного осциллятора), что позволяет записать для начального и конечного состояний:

$$U_i = \frac{m\omega^2}{2}q^2, \quad U_f = \frac{m\omega^2}{2}(a - q)^2 + \Delta H$$

соответственно ( $U_f$  отличается от  $U_i$  на  $\Delta H$  – величину теплового эффекта реакции; координата растворителя для реагента принимается за ноль, для продукта – за  $a$ ). Слагаемое  $\frac{m\omega^2 a^2}{2} = E_S$  называют энергией реорганизации среды, поскольку оно имеет смысл энергии, затрачиваемой на изменение координационного окружения частиц в ходе протекания реакции.

Согласно принципу Франка-Кондона реакция протекает в точке пересечения термов, задаваемой условием

$$\frac{m\omega^2}{2}q_\neq^2 = \frac{m\omega^2}{2}(a - q_\neq)^2 + \Delta H \Rightarrow q_\neq = \frac{\Delta H + E_S}{m\omega^2 a}, \quad E_a = \frac{m\omega^2}{2}q_\neq^2 = \frac{(\Delta H + E_S)^2}{4E_S}.$$

Аналогичный результат может быть получен при рассмотрении многомерных осцилляторов; если также учесть различия в вероятности заселения разных колебательных мод, то в выражения для энергий добавится энтропийный член, а свободная энергия активации примет вид  $\Delta G_\neq = \frac{(\Delta G + E_S)^2}{4E_S}$  – формула Маркуса. Величина  $E_S$  отрицательна, а знак  $\Delta G$  в общем случае произволен, поэтому при постепенном увеличении  $\Delta G$   $\Delta G_\neq$  сначала убывает, а потом опять увеличивается: при определённом значении  $\Delta G$  процесс становится безактивационным, а при дальнейшем увеличении свободной энергии реакции начинает происходить в так называемой *инвертированной маркусовской области*. Другими словами, зависимость  $k(\Delta G)$  колоколообразна, причём максимум оказывается протяжённым из-за диффузионных ограничений. Такое поведение константы скорости для реакций переноса электрона наблюдается экспериментально, подтверждая корректность модели Маркуса.

Расчёт энергии реорганизации проводят в рамках различных моделей, учитывая, главным образом, электростатические взаимодействия. Простейший случай – модель Борна – описывает электростатическую энергию, возникающую при внесении заряда  $q$  радиуса  $a$  в непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ :  $E = \frac{q^2}{2\varepsilon a}$ . Здесь  $\varepsilon$  учитывает

как ориентационную, так и поляризационную составляющие диэлектрической проницаемости, однако на  $E_S$  влияет только первая из них; выписывая  $\varepsilon$  через  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_\infty$ , получим  $E_S = \frac{q^2}{2a} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)$ . Итак, увеличение  $\varepsilon_\infty$  вызывает уменьшение энергии реорганизации, а увеличение  $\varepsilon_0$  – увеличение этой энергии; соответственно, зависимости скорости реакции от  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  также будет различны.

## 2.9. Фотохимические реакции.

### Основные законы фотохимии.

**1. Закон Бугера-Ламберта-Бера:** соотношение, получаемое в предположении о линейной зависимости доли поглощённого света от длины оптического пути и концентрации поглощающего вещества  $I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon lc}$ , где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения.

**2. Закон Гротгуса-Дрепера:** только свет, поглощаемый веществом, может вызвать фотохимическое превращение (то есть фотохимическая реакция инициируется светом определённой частоты).

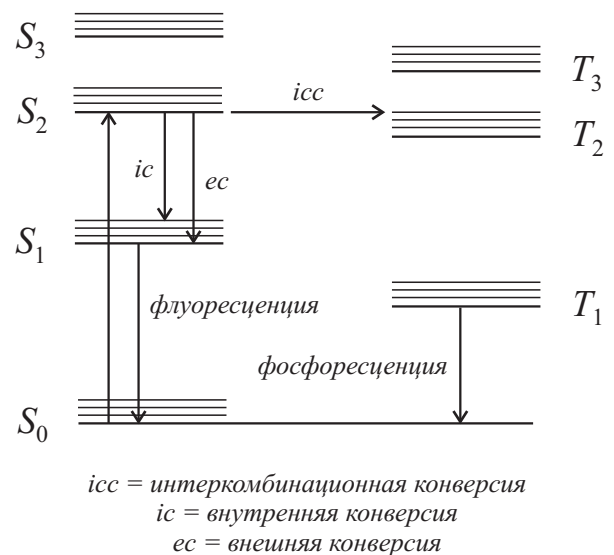
**3. Закон Вант-Гоффа:** количество фотохимически превращённого вещества пропорционально поглощённой световой энергии.

**4. Закон Эйнштейна-Штарка** (принцип фотохимической эквивалентности): каждый поглощённый квант света вызывает превращение только в одной молекуле.

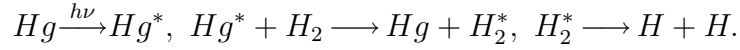
**Определение:** *квантовым выходом*  $\varphi$  фотохимической реакции называют число прореагировавших молекул на один квант света. Согласно закону Эйнштейна-Штарка  $\varphi = 1$ , однако в реальности квантовый выход может быть как меньше единицы (из-за протекания побочных процессов), так и больше единицы (при фотохимическом инициировании цепной реакции). Для разграничения этих случаев вводят *первичный квантовый выход*  $\varphi_1$  (соответствующий превращениям, протекающим сразу же после поглощения кванта света) и *вторичный квантовый выход*  $\varphi_2$ , учитывающий все остальные процессы. В соответствии с этим определением первичный квантовый выход всегда меньше единицы. Очевидно, общий квантовый выход  $\varphi = \varphi_1 \varphi_2$ .

Поглощение кванта света может вызывать в молекуле множество процессов, которые частично сведены на диаграмме Яблонского, представленной на рисунке. Итак, поглощение света приводит как к электронным, так и (обычно) колебательно-вращательным возбуждениям. В большинстве случаев основное состояние молекулы является синглетным, поэтому, в соответствии с принципом сохранения спина, возбуждение происходит на синглетный уровень. Потеря энергии может сопровождаться выделением тепла (*внешняя конверсия*) или возбуждением колебаний/вращений (*внутренняя конверсия*); кроме этого возможен (хотя и маловероятен) процесс перехода в триплетное состояние (*интеркомбинационная конверсия*). Все эти переходы являются, очевидно, безизлучательными. Излучательные переходы возможны лишь с нижних возбуждённых состояний и называются *флуоресценцией* ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) или *фосфоресценцией* ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Все упомянутые процессы конкурируют с химическим превращением, понижая квантовый выход.

Само химическое превращение также далеко не всегда является одностадийным и сильно зависит от природы реагирующих молекул. Для аргона описано образование *эксимеров*

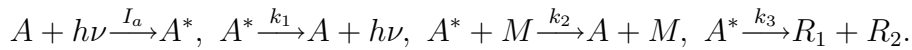


и *эксиплексов* – возбуждённых димеров  $Ar_2^*$  или возбуждённых комплексов  $ArX^*$  соответственно. Часто используют понятие *преддиссоциации*, введённое Анри; это процесс возбуждения системы связывающий терм, который пересекает разрыхляющий, то есть первичное возбуждение на связывающий терм способствует дальнейшей диссоциации молекулы. Широко используется в фотографии (для восстановления серебра) явление *сенсibilизации* – расширения спектрального диапазона света, вызывающего химическое превращение: известно, что восстановительные свойства водорода, содержащего пары ртути, значительно усиливаются при облучении ртутной лампой. Этот эффект связывают с превращениями



Количественное описание фотохимических процессов требует, в принципе, учёта всех возможных процессов, то есть предварительного определения значений их констант скорости. Между тем, описанное выше многообразие процессов, протекающих при фотовозбуждении, делает подобное исследование практически невозможным. На практике обычно пренебрегают всеми переходами, сопровождающимися изменением спина, как медленными по сравнению с быстрыми процессами флуоресценции или фотодиссоциации. Константы флуоресценции обычно могут быть измерены в ходе отдельных экспериментов и позволяют решать задачу методами формальной кинетики.

Рассмотрим простейший механизм, учитывающий флуоресценцию, дезактивацию и диссоциацию возбуждённой молекулы:



Считая концентрацию  $A^*$  квазистационарной, запишем

$$\frac{d[A^*]}{dt} = I_a - (k_1 + k_2[M] + k_3)[A^*] = 0 \Rightarrow [A^*] = \frac{I_a}{k_1 + k_3 + k_2[M]}, \varphi = \frac{k_3[A^*]}{I_a} = \frac{k_3}{k_1 + k_3 + k_2[M]}$$

– уравнение *Штерна-Фольмера*. Квантовый выход флуоресценции

$$\varphi_{fl} = \frac{k_1[A^*]}{I_a} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 + k_2[M]} = k_1\tau_0,$$

где  $\tau_0 = \frac{1}{k_1 + k_3 + k_2[M]}$  называют естественным временем жизни возбуждённого состояния. При отсутствии диссоциации отношение квантовых выходов флуоресценции для чистого вещества и в присутствии газа-тушителя  $\frac{\varphi_{fl}^0}{\varphi_{fl}} = \frac{\tau_0^0}{\tau_0} = 1 + \frac{k_2[M]}{k_1}$  – линейно зависит от давления газа-тушителя.

### 3. Катализ

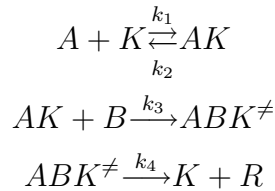
#### 3.1. Основные понятия

**Определение:** *катализ* (по Борецкому) это явление инициирования или ускорения химических реакций, при котором катализатор периодически вступает в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами и восстанавливает свой первоначальный состав после каждого цикла такого процесса. В принципе, существует множество других (как по форме, так и по содержанию) определений катализа.

#### Основные положения теории катализа:

1. Катализатор не сдвигает химическое равновесие, а только ускоряет наступление этого равновесия; соответственно,  $\Delta_r G^0$  и  $K_a$  неизменны; в принципе,  $K_c$  может изменяться.
2. Катализатор вступает в химическое взаимодействие с реагентами.
3. Катализатор изменяет путь реакции вследствие изменения поверхности потенциальной энергии и снижения барьера.

**Промежуточные вещества в катализе:** в принципе, можно считать, что в любом каталитическом процессе образуется промежуточное соединение (роль которого может выполнять адсорбат); соответственно, формальная схема каталитического процесса запишется как



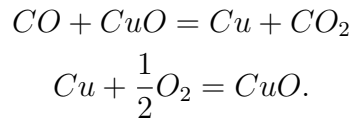
В соответствии с правилами формальной кинетики  $W = \frac{d[R]}{dt} = k_4[ABK^\neq]$ ; концентрации промежуточных веществ можно считать квазистационарными

$$\begin{aligned} \frac{d[ABK^\neq]}{dt} = k_3[AK][B] - k_4[ABK^\neq] = 0, \quad \frac{d[AK]}{dt} = k_1[A][K] - k_2[AK] - k_3[AK][B] = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow [AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_2 + k_3[B]}, \quad [ABK^\neq] = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_4(k_2 + k_3[B])} [K], \quad W = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3[B]} [K]. \end{aligned}$$

При  $k_2 \gg k_3[B]$   $W = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][B][K]$  промежуточное вещество  $AK$  называют *промежуточным веществом Аррениуса*; при  $k_2 \ll k_3[B]$   $W = k_1[A][K] - AK$  является *промежуточным веществом Вант-Гоффа*.

Для промежуточных веществ в катализе также известен *принцип энергетического соответствия* (или *эффект компенсации*), впервые разработанный в рамках мультиплетной теории гетерогенного катализа Баландина. Обозначим общую энергию связей в реагентах через  $Q_{init}$ , энергию связей в продуктах – через  $Q_{final}$ , а энергию связей в промежуточных веществах (или в адсорбатах) – через  $q$ . В этом случае тепловой эффект образования промежуточных соединений  $Q_1 = q - Q_{init}$ , а тепловой эффект образования продуктов из промежуточных соединений  $Q_2 = Q_{final} - q$ . Тепловой эффект реакции в целом  $Q = Q_1 + Q_2 = Q_{final} - Q_{init}$ , как и следует ожидать, не зависит от  $q$ . С изменением  $q$  одно из значений ( $Q_1$  или  $Q_2$ ) падает, а другое – растёт. Для осуществления каталитического процесса ни одно из них не должно быть очень малым, то есть  $Q_1$  и  $Q_2$  должны находиться в энергетическом соответствии, идеальным случаем которого является  $Q_1 = Q_2 \Rightarrow q = \frac{Q_{init} + Q_{final}}{2}$ . Таким образом, катализатор занимает промежуточное положение по энергии между реагентами и продуктами.

В соответствии с изменением  $\Delta S^\ddagger$  выделяют два механизма катализа – *слитный* и *стадийный*. При слитном механизме превращение реагентов происходит в одну стадию, а катализатор участвует в образовании активированного комплекса, уменьшая тем самым энтропию активации за счёт понижения энтропии активированного комплекса. Соответственно, эффект понижения  $\Delta G^\ddagger$  за счёт снижения энергии активации частично компенсируется снижением  $\Delta S^\ddagger$ . Тем не менее, возможен и иной – *стадийный* – механизм катализа, происходящий через реакцию катализатора с одним из реагентов и образование промежуточного соединения. В этом случае на обеих стадиях активированные комплексы образованы двумя молекулами, и энтропия активации не понижается. Два возможных механизма катализа могут быть проиллюстрированы процессом окисления  $CO$  на оксиде меди. При слитном механизме реакция протекает как  $CO + \frac{1}{2}O_2 + CuO = CO_2 + CuO$ ; при стадийном механизме образуется металлическая медь:



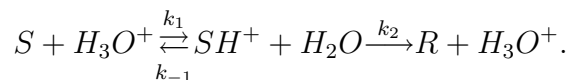
Энтропийный вклад в свободную энергию активации играет малую роль при низких температурах, поэтому с понижением температуры каталитические реакции начинают идти по слитному механизму, в то время как для высоких температур характерно стадийное протекание процесса. Именно такая закономерность наблюдается для упомянутой реакции окисления  $CO$  на оксиде меди.

Механизмы каталитических реакций также можно различить по природе частиц, переносимых от катализатора к реагенту: при *ионном механизме* переносятся электроны (металлокомплексный катализ, см. 3.3), при *радикальном* – протоны (кислотно-основной катализ, см. 3.2), при *молекулярном механизме* синхронно переносятся протоны и электроны (как, например, во многих процессах окислительно-восстановительного катализа, см. 3.3).

### 3.2. Кислотно-основной катализ.

Процесс кислотного (основного) катализа связан с переводом субстрата в более активную протонированную (депротонированную) форму. К кислотно-основному катализу также относят электрофильный (нуклеофильный) катализ кислотами (основаниями) Льюиса; в соответствии с типом кислоты (основания) выделяют *специфический* (кислотами или основаниями Аррениуса, то есть  $H_3O^+$  или  $OH^-$ ), *общий* (кислотами или основаниями Брэнстеда) и *электрофильный/нуклеофильный* (кислотами или основаниями Льюиса) случаи катализа.

**Специфический кислотный катализ:** рассмотрим формальную схему



Общая скорость процесса  $W = k_2[SH^+]$ ; константа протонирования субстрата в общем случае должны быть записана через активности  $K = \frac{a_{SH^+}a_{H_2O}}{a_S a_{H_3O^+}}$ . Выразим отсюда

$$\frac{[SH^+]}{[S]} = \frac{a_{SH^+}}{a_S} \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} = K \frac{a_{H_3O^+} \gamma_S}{a_{H_2O} \gamma_{SH^+}} = K h_0,$$

где  $h_0 = \frac{a_{H_3O^+} \gamma_S}{a_{H_2O} \gamma_{SH^+}}$  – *кислотность среды по Гаммету*, используемая для характеристики

неидеальных кислых сред.  $H_0 = -\lg h_0$  – функция кислотности Гаммета. При  $\gamma_S = \gamma_{SH^+} = 1$ ,  $a_{H_2O} = 1$ ,  $a_{H_3O^+} = [H_3O^+]$ ,  $h_0 = [H_3O^+]$ ,  $H_0 = pH$ .

Условие материального баланса позволяет записать

$$[S] + [SH^+] = [S]_0 \Rightarrow [SH^+] = Kh_0[S] = Kh_0([S]_0 - [SH^+]) \Rightarrow [SH^+] = \frac{Kh_0[S]_0}{1 + Kh_0}.$$

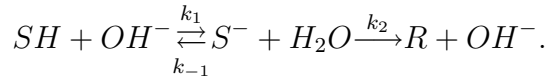
Соответственно,

$$W = k_2[SH^+] = \frac{k_2Kh_0}{1 + Kh_0}[S]_0 = k'[S]_0, \quad k' = \frac{k_2Kh_0}{1 + Kh_0}$$

– эффективная константа скорости процесса, измеряемая экспериментально. Для определения значений  $k_2$  и  $K$  зависимость линеаризуют в виде  $\frac{1}{k'} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2K} \frac{1}{h_0}$ ; значения

$h_0$  определяют по отношению  $\frac{[SH^+]}{[S]}$  для индикатора с известной  $K$ . При  $Kh_0 \ll 1$   $k' = k_2Kh_0$ ,  $\lg k' = \lg(k_2K) - H_0$ ; при  $Kh_0 \gg 1$   $k' = k_2$ .

**Специфический основной катализ:** протекает по схеме



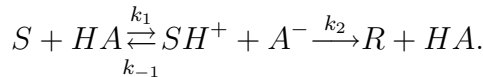
В этом случае введение активностей не требуется, поскольку почти все процессы основного катализа протекают в разбавленных растворах щелочей.  $W = k_2[S^-]$ ; константа депротонирования  $K = \frac{[S^-][H_3O^+]}{[SH]}$ .

$$\begin{aligned} [SH] + [S^-] &= [SH]_0 \Rightarrow [S^-] = K \frac{[SH]}{[H_3O^+]} = \frac{K}{[H_3O^+]} ([SH]_0 - [S^-]) \Rightarrow \\ \Rightarrow [S^-] &= \frac{\frac{K}{[H_3O^+]}}{1 + \frac{K}{[H_3O^+]}} [SH]_0 = \frac{1}{1 + \frac{K}{[H_3O^+]}} [SH]_0. \quad W = k_2[S^-] = \frac{k_2[SH]_0}{1 + \frac{K}{[H_3O^+]}} \quad k' = \frac{k_2}{1 + \frac{K}{[H_3O^+]}}. \end{aligned}$$

Зависимость линеаризуется в виде  $\frac{1}{k'} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2K} [H_3O^+]$ , позволяя определить  $k_2$  и  $K$ .

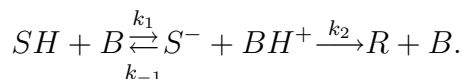
При  $\frac{K}{[H_3O^+]} \ll 1$   $k' = \frac{k_2K}{[H_3O^+]}$ ; при  $\frac{K}{[H_3O^+]} \gg 1$   $k' = k_2$ .

**Общий кислотный катализ:** реализуется аналогично процессу специфического кислотного катализа



$W = k_2[A^-][SH^+]$  ( $[A^-]$  учитывается в отличие от случая специфического катализа, поскольку  $HA$  не является растворителем как  $H_2O$ ). Константа равновесия реакции протонирования  $K = \frac{[A^-][SH^+]}{[HA][S]} \Rightarrow W = k_2K[HA][S] = k_A[HA][S]$ . Обычно реакции общего кислотного катализа исследуют в водной среде, поэтому необходимо учитывать каталитический эффект  $H_3O^+$  и  $H_2O$ :  $W = (k_A[HA] + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{H_2O}[H_2O])[S]$ ,  $k' = k_A[HA] + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{H_2O}[H_2O]$ . Значения отдельных констант находят по графикам зависимости  $k'$  от  $[HA]$ , которые строят при различных  $pH$  для того, чтобы различить вклады  $k_{H_3O^+}$  и  $k_{H_2O}$ .

**Общий основной катализ:** рассматривается точно также, как общий кислотный катализ;



$$W = (k_B[B] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{H_2O}[H_2O])[SH], \quad k' = k_B[B] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{H_2O}[H_2O].$$

**Корреляционные соотношения:** для реакций общего кислотного (основного) катализа были обнаружены эмпирические *соотношения Брэнстеда*, связывающие константу скорости с константой кислотности (основности) катализирующей кислоты (основания).  $k_a = \text{const} \cdot K_a^\alpha$ ,  $k_b = \text{const} \cdot K_b^\beta$ , где  $\alpha$ ,  $\beta$  – эмпирические коэффициенты. Малые значения  $\alpha$  означают, что реакцию, в основном, катализирует растворитель;  $\alpha \approx 1$  соответствует катализу катионами  $H_3O^+$ , то есть случаю специфического кислотного катализа. Аналогичные рассуждения верны для различных значений параметра  $\beta$ . Логарифмируя соотношения Брэнстеда, находим, что  $\Delta G^\ddagger = \text{const} + \alpha \Delta G_0$  – *линейное соотношение свободных энергий*, где  $\Delta G_0$  – свободная энергия реакции диссоциации кислоты. Пренебрегая разницей в энтропийных составляющих, находим  $\Delta H^\ddagger = \text{const} + \alpha \Delta H_0$  – *уравнение Брэнстеда-Поляни*.

Также отметим корреляционные соотношения, часто используемые для исследования реакций кислотно-основного катализа в органической химии. Для реакций, протекающих в боковых цепях бензольного кольца, известно *уравнение Гаммета*  $\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho \sigma_i$ , где параметр  $\sigma_i$  определяется электронным эффектом других заместителей в кольце, а  $\rho$  – типом реакции (гидролиз сложного эфира, альдольная конденсация, и т. д.) Уравнение Гаммета не учитывает пространственные эффекты заместителя, поэтому чаще используют *уравнение Тафта* (или *уравнение Гаммета-Тафта*)  $\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho \sigma_i + \delta E_i$ , где параметр  $E_i$  характеризует пространственный эффект того или иного заместителя, а  $\delta$  – значимость этого эффекта для реакций данного типа.  $k_0$  – эталонное значение константы реакции гидролиза эфиров бензойной кислоты.

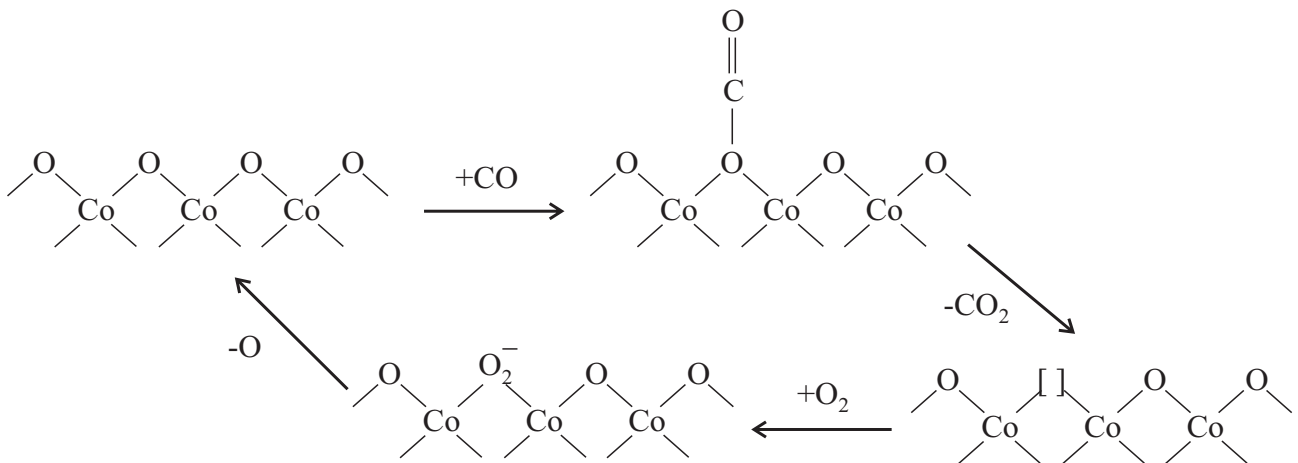
**Гетерогенный кислотный катализ:** реализуется на полифосфорных кислотах, гетерополикислотах, а также алюмосиликатах. Последние не являются кислотами, но могут содержать на поверхности большое количество кислых протонов. Тем не менее, кислотность этих протонов сильно зависит от формы поверхности, поэтому гетерогенные катализаторы обычно неселективны.

### 3.3. Окислительно-восстановительный, металлокомплексный и ферментативный катализ

**Гомогенный окислительно-восстановительный катализ:** обычно осуществляется кластерами переходных металлов или комплексами переходных металлов с органическими лигандами. Кластеры переходных металлов могут содержать достаточно большое число (500-1000) атомов металла и стабилизируются простыми лигандами (например,  $CO$ ). Также известны случаи катализа катионами переходных металлов; например, реакция  $2Ce^{4+} + Tl^+ = 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$  катализируется катионами марганца.

**Гетерогенный окислительно-восстановительный катализ:** может протекать как по слитному, так и по стадийному механизмам. Рассмотрим их на примере окисления  $CO$  на кобальтовых катализаторах. Стадийный механизм, представленный на рисунке, реализуется при использовании оксида кобальта  $Co_3O_4$ . Известна эмпирическая закономерность  $\lg k = \alpha - n\beta \cdot \Delta_r H^0$ , где  $n$  – число атомов кислорода, идущих на окисление одной молекулы реагента. При некоторых значениях  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\Delta_r H^0$  большую скорость может иметь процесс

частичного (парциального), а не полного окисления, что приводит к различным продуктам реакции и используется во многих промышленных синтезах (например, окисление метанола в формальдегид).



Слитный механизм катализа известен для реакций на сложном оксиде  $LaCoO_{3-\delta}$ , имеющем структуру перовскита. Существуют два пути протекания такого процесса: *механизм Ленгмюра-Хиншельвуда* предполагает адсорбцию  $CO$  и  $O_2$  на близких участках поверхности и последующую реакцию между ними. В *механизме Ридила-Или* адсорбируется только молекула  $O_2$ , а молекула  $CO$  подходит к поверхности из газовой фазы и реагирует, не адсорбируясь. Дискриминация механизмов может быть осуществлена как по кинетическим данным, так и путём непосредственного исследования поверхности методами туннельной микроскопии.

Отметим, что в качестве гетерогенных катализаторов окислительно-восстановительных процессов могут быть использованы не только оксиды переходных металлов, но и сами металлы, а также их соли.

**Металлокомплексный катализ:** основан на изменениях, происходящих в молекулах реагентов, которые попадают в координационную сферу переходного металла. Обычно ускорение реакции связано со снятием запрета по орбитальной симметрии (Вудворда-Хофмана), поскольку связывание с металлом приводит к перераспределению электронной плотности и изменению симметрии молекулярных орбиталей молекулы реагента. Например, прямое гидрирование этилена запрещено по симметрии, однако использование катализатора Уилкинсона  $[Rh(Ph_3P)_3]Cl$  позволяет снять этот запрет.

Для оценки эффективности металлокомплексных катализаторов можно использовать их сравнение по энергии в рамках теории кристаллического поля (без учёта Ян-Теллеровских искажений). Соответствующая модель, которая также пренебрегает энергией спаривания электронов, получила название *модели Басоло-Пирсона*. Она позволяет сравнивать эффективности катализаторов с различными центральными атомами в рамках простейших представлений теории кристаллического поля о возможностях расщепления уровней в тетраэдрическом и октаэдрическом полях лигандов. Необходимо помнить о том, что  $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$ .

Ещё одна закономерность реакций металлкомплексного катализа известна как *правило Чатта*: если реакция лимитируется стадией взаимодействия субстратов в координационной сфере металла, то реакциям восстановления способствуют  $\pi$ -лиганды (лиганды с преимущественным  $\pi$ -электронным связыванием), а реакциям окисления –  $\sigma$ -лиганды.

**Ферментативный катализ** – это тип каталитических процессов, осуществляемый ферментами, катализаторами белковой природы. Основные особенности ферментов: пространственное разделение адсорбционного и каталитического центров, возможность множественного связывания субстрата, а также лёгкость конформационных изменений (изме-



нений в третичной и четвертичной структурах). Все эти факторы обуславливают высокую селективность и эффективность ферментов. Вместе с тем, ферменты очень чувствительны к внешним воздействиям; их каталитическая способность может быть разрушена (обратимо или необратимо) в результате конформационных изменений, происходящих при возникновении механических напряжений или изменении температуры (так называемая термоинактивация ферментов).

Для описания структур ферментов используется ряд понятий химии белков; *апоферментом* называется белковая глобула, *коферментами* – низкомолекулярные соединения, участвующие в работе фермента (например, комплексы переходных металлов); апофермент и кофермент в совокупности образуют *голофермент*. Функциональные группы, участвующие в процессах адсорбции или катализа, называют *простетическими*.

## Предметный указатель

- Автокаталитические реакции, 17
- Активация
- оптическая, 23
  - радиационная, 23
  - термическая, 23
- Активированного комплекса теория, 26
- Апофермент, 49
- Аррениуса
- промежуточное вещество, 44
  - уравнение, 10
- Аттрактор, 18
- Басоло-Пирсона модель, 48
- Белоусова-Жаботинского реакция, 20
- Бертло уравнение, 10
- Боденштейна метод, 7
- Бренстеда-Бьеррума уравнение, 40
- Брэнстеда соотношения, 47
- Бугера-Ламберта-Бера закон, 42
- Валентных связей метод, 25
- Вант-Гоффа
- закон, 42
  - промежуточное вещество, 44
  - уравнение, 10
- Взрыв
- тепловой, 17
  - цепной, 17
- Вольтерра уравнения, 20
- Воспламенения
- мыс, 17
  - полуостров, 17
  - предел
    - второй, 17
    - первый, 17
    - третий, 17
    - четвёртый, 17
- Вульфа-Кейнса координаты, 11
- Гаммета
- кислотность среды, 46
  - уравнение, 47
  - функция кислотности, 46
- Гиббса правило стехиометрическое, 3
- Голофермент, 49
- Гротгуса-Дрепера закон, 42
- Дебая поправка, 39
- Действующих масс закон, 2
- Детального равновесия принцип, 13
- Диффузионная область, 13
- Ингибирование ферментов
- конкурентное, 12
  - неконкурентное, 12
- Касселя модель, 32
- Катализ, 44
- Квазиравновесное приближение, 7
- Квазистационарное приближение, 7
- Квантовый выход, 42
- вторичный, 42
  - первичный, 42
- Кинетика
- неравновесная, 24
  - равновесная, 24
- Кинетическая задача
- обратная, 3
  - прямая, 3
- Кинетический изотопный эффект, 38
- Кинетическое уравнение, 2
- Кислотно-основной катализ
- гетерогенный, 47
  - нуклеофильный, 45
  - общий, 45
  - специфический, 45
  - электрофильный, 45
- Клеточный эффект, 38
- Колебательная реакция, 20
- Компенсации эффект, 44
- Комплекс активированный, 24
- Конверсия
- внешняя, 42
  - внутренняя, 42
  - интеркомбинационная, 42
- Константа скорости, 2
- макроскопическая, 35
  - микроскопическая, 35
  - уровневая, 35
- Координата реакции, 24
- Кофермент, 49
- Лайнвивера-Берка координаты, 11
- Лапласа преобразование, 5
- Ленгмюра-Хиншельвуда
- механизм, 48
  - уравнение, 13
- Лимитирующая стадия, 7
- Линдемана модель, 29
- Лотки уравнения, 18
- ЛЭПС метод, 25

Маркуса  
   модель  
     мономолекулярных реакций, 32  
     реакций переноса электрона, 41  
   формула, 41  
 Маршрут реакции, 8  
 Механизм катализа  
   ионный, 45  
   молекулярный, 45  
   радикальный, 45  
   слитный, 45  
   стадийный, 45  
 Механизм химической реакции, 2  
 Михаэлиса константа, 11  
 Михаэлиса-Ментен уравнение, 11  
 Микроскопической обратимости принцип,  
   13  
 Молекулярность реакции, 2  
 Молекулярных пучков метод, 25  
 Начальных скоростей метод, 11  
 Неадиабатические переходы, 26  
 Независимости принцип, 2  
 Непрерывности уравнение, 21  
 Носитель цепи, 14  
 Обрыв цепи  
   квадратичный, 14  
   линейный, 14  
 Переходное состояние, 24  
   позднее, 24  
   раннее, 24  
 Период полупревращения, 4  
 Поверхность потенциальной энергии, 24  
 Порядок реакции, 2  
 Преддиссоциация, 43  
 Прицельный параметр, 37  
 Продолжения цепи реакции, 14  
 Продуктов долина, 24  
 Протетическая группа, 49  
 Прохождения коэффициент, 27  
 ПСЭС метод, 25  
 Путь реакции, 24  
 Равнопроцентных выходов метод, 11  
 Реагентов долина, 24  
 Реактор  
   идеального вытеснения, 21  
   идеального перемешивания, 21  
 Реакция  
   простая, 2  
   сложная, 2  
   элементарная, 2  
 Ридила-Или механизм, 48  
 РРKM теория, 31  
 Свободных энергий линейное соотношение,  
   47  
 Сенсбилизация, 43  
 Сечение реакции, 35  
   дифференциальное, 35  
   полное, 35  
 Система, 2  
   безградиентная, 2  
   закрытая, 2  
   квазистационарная, 2  
   открытая, 2  
   распределённая, 2  
   статическая, 2  
   стационарная, 2  
 Скорость  
   сложной реакции, 2  
   элементарной реакции, 2  
 Скэтчарда уравнение, 40  
 Слэтера модель, 32  
 Смолуховского уравнение, 39  
 Солевой эффект  
   вторичный, 40  
   первичный, 40  
 Среднее время жизни, 4  
 Стационарная точка, 18  
 Стационарных концентраций метод, 7  
 Стационарных скоростей уравнение, 9  
 Степень превращения, 4  
 Стерический множитель, 37  
 Стехиометрическая матрица, 3  
 Стехиометрический базис, 3  
 Стехиометрическое число, 8  
 Столкновение  
   неупругое, 23  
   упругое, 23  
 Структурная кинетика, 29  
 Тафта уравнение, 47  
 Тёмкина уравнение, 9  
 Тихонова теорема, 7  
 Трансмиссионный коэффициент, 27  
 Траутца-Льюиса уравнение, 37  
 Туннельный эффект, 38  
 Фемтохимия, 29  
 Флуоресценция, 42  
 Фосфоресценция, 42  
 Фотохимической эквивалентности принцип,  
   42  
 Хариути

правило, 9  
уравнение, 14  
Хиншельвуда  
    модель, 31  
    поправка, 31  
Цепные реакции, 14  
    вырожденные, 16  
Частично-стационарных концентраций метод, 17  
Чатта правило, 48  
Штерна-Фольмера уравнение, 43  
Эйнштейна-Штарка закон, 42  
Эйринга уравнение, 27  
Эксимер, 43  
Эксплекс, 43  
Энергетические цепи, 16  
Энергетического соответствия принцип, 44  
Энергия активации, 24  
    аррениусовская, 10  
    истинная, 11  
    наблюдаемая, 11