

Лекция 1.

Основной закон химической кинетики.

Е. стр. 7-22.

Р. стр. 9-19, 23-26, 44-48.

Э.-К. стр. 48-57, 70-73

Химическая реакция и химическое равновесие с точки зрения термодинамики.*Скоростью химической реакции*по компоненту A называется производная

$$r = -\frac{1}{V(t)} \frac{dn_A}{dt}; \quad r > 0 \quad (2)$$

n_A - число молей вещества A в системе, V - объем системы. Подобная величина может быть определена для любого участника химической реакции. Скорость реакции - величина положительная, поэтому для реагентов перед производной стоит знак минус, а для продуктов - знак плюс. Деление на объем в правой части делает скорость химической реакции не - зависимой от объема системы. С другой стороны, скорость реакции будет не нулевой только в тех случаях, когда количество молей реагентов и продуктов меняется со временем, т.е.

производная $\frac{dn_A(t)}{dt}$ отлична от нуля.

Если объем системы не зависит от времени, его можно внести под знак производной и записать выражение

$$r = -dc_A(t)/dt = -d[A]/dt \quad (3)$$

$V = \text{const}$, система закрытая, неравновесная, **однородная**. Размерность скорости всегда [концентрация/время].

Можно записать выражение, связывающее скорости химической реакции по различным компонентам:

$$r = -\frac{1}{2}d[A]/dt = -d[B]/dt = d[A_2B]/dt \quad (4)$$

Величина Γ в соотношении (4) называется скоростью химической реакции в целом. Скорости реакции по компонентам:

$$-d[A]/dt; -d[B]/dt \text{ и } d[A_2B]/dt \quad (5)$$

В общем виде, для реакции



скорости по компонентам равны:

$$-d[A]/dt; -d[B]/dt \text{ и } d[C]/dt; d[D]/dt \quad (7)$$

а для реакции в целом:

$$r = -1/v_A d[A]/dt = -1/v_B d[B]/dt = 1/v_C d[C]/dt \dots \quad (8)$$

Основной эмпирический закон химической кинетики, закон действия масс: скорость химической реакции при постоянной температуре определяется выражением :

$$r = -1/v_A d[A]/dt = k(T) [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (9)$$

1) a, b, c, \dots - называются *порядками реакции* по соответствующим компонентам. Сумма $(a+b+c, \dots)$ - суммарный порядок химической реакции. a, b, c - произвольные действительные числа, определяемые из опыта. В правую часть могут входить или не входить концентрации продуктов реакции. Уравнение (9) описывает наблюдаемую скорость химической реакции, $r_{наб}$, т.е. разность между скоростями прямой, r_1 , и обратной реакции r_{-1}

$$r_{наб} = r_1 - r_{-1}$$

В начале реакции обратная реакция практически не происходит, порядки реакции по продуктам можно считать равными нулю, т.е. в правой части *отсутствуют концентрации продуктов*. Затем продукты накапливаются в системе, и обратная реакция начинает влиять на наблюдаемую скорость.

2) Величина $k(T)$ называется *константой скорости* химической реакции. Она зависит от температуры и химической природы реагирующих веществ. **Она не должна зависеть от концентрации.** Размерность константы скорости зависит от порядка реакции. Для реакции с суммарным порядком $(5/2)$ - размерность $[сек^{-1} M^{-3/2}]$. Размерность самой скорости реакции во всех случаях $[M сек^{-1}]$.

3) *Прямая кинетическая задача* – это задача определения зависимостей $[A](t)$, $[B](t)$, $[C](t)$ из уравнения (9) по известным значениям a, b, c, \dots и k . *Обратная кинетическая задача* – определение a, b, c, \dots и k по экспериментальным зависимостям $[A](t)$, $[B](t)$, $[C](t)$ с помощью уравнения (9).

4) Все реакции можно поделить на *простые* (элементарные) и *сложные*. Простая реакция происходит так, как она формально записана. В ней нет промежуточных продуктов.

Реакция



действительно, происходит при столкновении двух частиц: радикала брома и молекулы H_2 и прямо приводит к продуктам, показанным в правой части уравнения. Уравнение для скорости записывается как

$$r = -d[\text{Br}^*]/dt = k [\text{Br}^*] [\text{H}_2] \quad (11)$$

Согласно определению ИЮПАК простая (элементарная) реакция – это «реакция, для которой не обнаружены промежуточные продукты и нет необходимости предполагать их существование для того, чтобы описать химическую реакцию на молекулярном уровне. Предполагается, что элементарная реакция протекает в одну стадию и проходит через одно переходное состояние (активированный комплекс)».

Стехиометрические коэффициенты совпадают с порядками реакции по компонентам, $a=1$, $b=1$. В этом случае говорят, что *молекулярность* реакции равна двум, реакция бимолекулярная. Молекулярность реакции – это количество частиц, участвующих в элементарном акте. Для простой реакции порядок и молекулярность совпадают. В природе встречаются три вида простых реакций: бимолекулярные (порядок 2), мономолекулярные (порядок 1) и весьма редко - тримолекулярные реакции (порядок 3). Константы скорости простых реакций называются истинными.

Сложная реакция – суперпозиция нескольких простых. Константы скорости сложных реакций - эффективные величины. Порядок и молекулярность сложной реакции не совпадают. Рассмотрим реакцию



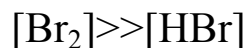
В эксперименте для скорости реакции (12) получено:

$$r = -d[\text{Br}_2]/dt = \frac{k_1 * [\text{Br}_2]^{1/2} * [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_2[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (13)$$

более сложное, чем уравнение (9).

Согласно определению ИЮПАК, основной закон химической кинетики – это *выражение для скорости химической реакции, в которое входят концентрации химических частиц и константы*. Подобное определение объединяет уравнения (9), (11) и (13). Все они являются частными случаями основного закона химической кинетики.

В начале реакции



соотношение (13) превращается в

$$r \approx k_1 [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]$$

реакция имеет порядок 3/2.

В конце реакции, наоборот,

$$[\text{HBr}] \gg [\text{Br}_2]; k_2 \times \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]} \gg 1$$

реакция имеет суммарный порядок 3/2, но порядки по компонентам - другие:

$$r \approx \frac{k_1}{k_2} \times [\text{Br}_2]^{3/2} \times [\text{H}_2] \times [\text{HBr}]^{-1} = \frac{k_1}{k_2} \times [\text{Br}_2]^{3/2} \times [\text{H}_2] \times [\text{HBr}]^{-1}$$

Видим, что порядки сложной реакции могут меняться по мере ее протекания.

Итак, для простых реакций порядок и молекулярность совпадают. Речь идет о прямой, односторонней реакции, обратная реакция во внимание не принимается. Закон действия масс, например, уравнение (11), выполняется при любых концентрациях.

Для сложных реакций порядок - формальное понятие. Он может быть разным при различных концентрациях реагентов, меняться в ходе реакции. Причина в том, что реакция идет не так, как она записана, а сложнее. Это - совокупность многих реакций. Среди них вполне может быть и обратная реакция. (В нашем примере появление в правой части концентрации *HBr* связано как раз с протеканием обратной реакции).

В некоторых учебниках предлагается ограничить применение основного закона химической кинетики только случаем элементарных реакций (соотношение типа (11)). Однако, на практике приходится применять его и для реакций сложных. Причина состоит в том, что в эксперименте мы чаще всего не можем видеть промежуточных продуктов (в нашем примере это радикалы *H*, *Br*) и должны выразить скорость через концентрации наблюдаемых реагентов и продуктов (в нашем примере это молекулы *Br₂*, *H₂*, *HBr*).

Важнейшая проблема химической кинетики - это построение физической теории для описания констант скорости элементарных (простых) химических реакций. Используя

результаты квантовой механики и термодинамики, эти теории предсказывают зависимости констант скорости от природы вещества и температуры. Мы рассмотрим позднее эти важнейшие химические теории. Для сложных реакций константы скорости являются формальными (эффективными) величинами. Их иногда называют кинетическими коэффициентами. Часто они представляют собой комбинации констант скорости элементарных реакции, включают в себя константы равновесия, концентрации и т.д.

5) Для реакций в твердой фазе закон действия масс в форме (9) не работает. Необходимо изменить определение понятия скорости реакции.

Для реакции разложения твердого вещества А с образованием В и С



например,



вводят понятие степени превращения, α

$$\alpha(t) = \frac{[\text{Количество } A, \text{ превратившегося в продукты}]}{[\text{Исходное количество } A]} \quad (15)$$

Скорость реакции определяют, как $d\alpha/dt$. Аналогом закона действия масс служит формула

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad (16)$$

$k(T)$ – это константа скорости. Ее размерность – всегда [1/время], поскольку α – безразмерна. $f(\alpha)$ – это некоторая функция от степени превращения. Для разных реакций вид функции может быть различным. Один из простейших случаев

$$f(\alpha) = 1 - \alpha; \quad d\alpha/dt = k(T) (1 - \alpha) \quad (17)$$

Другой пример - т.н. уравнение Авраами-Ерофеева:

$$d\alpha/dt = k(T) (1 - \alpha) * (-\ln(1 - \alpha))^{3/4} \quad (18)$$

Дифференциальный метод определения порядка реакции (метод Вант-Гоффа)..

Прологарифмируем уравнение (9):

$$\ln r = \ln k + a \ln[A] + b \ln[B] \dots \quad (19)$$

В системе с определенным соотношением концентраций реагентов:

$$[C], \dots [B] \gg [A]; \quad [B], [C] \dots \approx \text{const} \quad (20)$$

в начальные моменты времени получим:

$$\ln r = \text{const} + \alpha \ln[A] \quad (21)$$

Построим график зависимости:

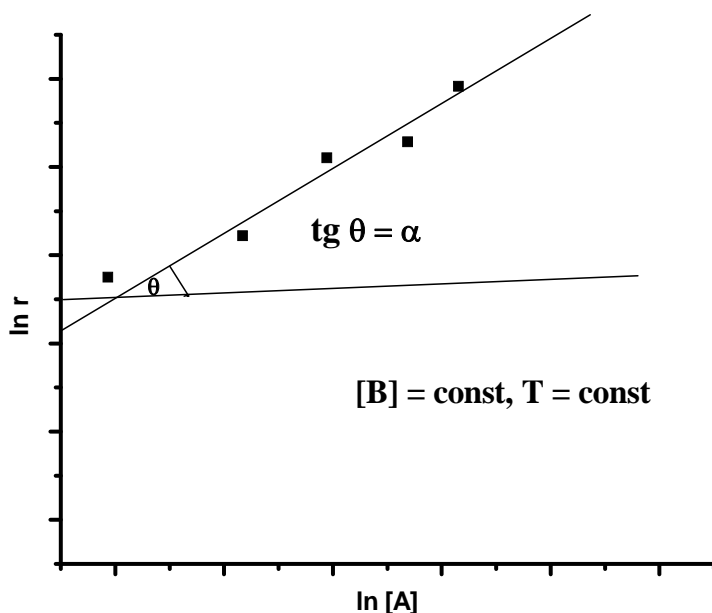


Рис. 1. Дифференциальный метод определения порядка реакции.

Обработка экспериментальной зависимости (21) методом наименьших квадратов позволяет определить порядок реакции, α , по компоненту A .

Реакция первого порядка (мономолекулярная реакция).

Реакция записывается как



Закон действия масс имеет вид:

$$r = - d[A]/dt = d[B]/dt = k [A] \quad (23)$$

Проинтегрируем (23):

$$- d[A]/[A] = k dt ; \ln [A] = - kt + \text{const} \quad (24)$$

При $t = 0$ в начале реакции концентрация $[A] = [A_0]$.

$$\ln [A](t)/[A_0] = - kt ; \quad [A](t) = [A_0] * e^{-kt} \quad (25)$$

Концентрация **B** в системе в момент времени t :

$$[B](t) = [B_0] + [A_0] - [A] = [B_0] + [A_0] * \{1 - e^{-kt}\} \quad (26)$$

$[B_0]$ — начальная концентрация **B** в системе.

Построим *кинетические кривые* $[A](t)$, $[B](t)$..

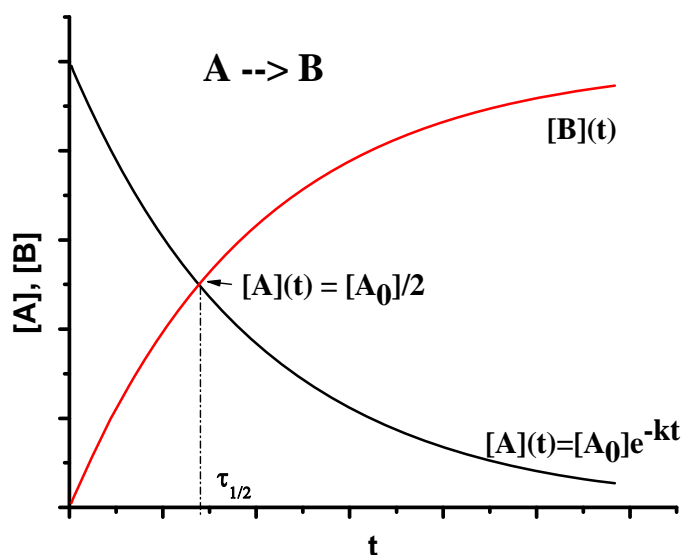


Рис. 2. Кинетические кривые для реагента и продукта реакции первого порядка.

Логарифмическую форму уравнения (25) используют для решения обратной кинетической задачи: определения константы скорости реакции первого порядка (см. рисунок 3).

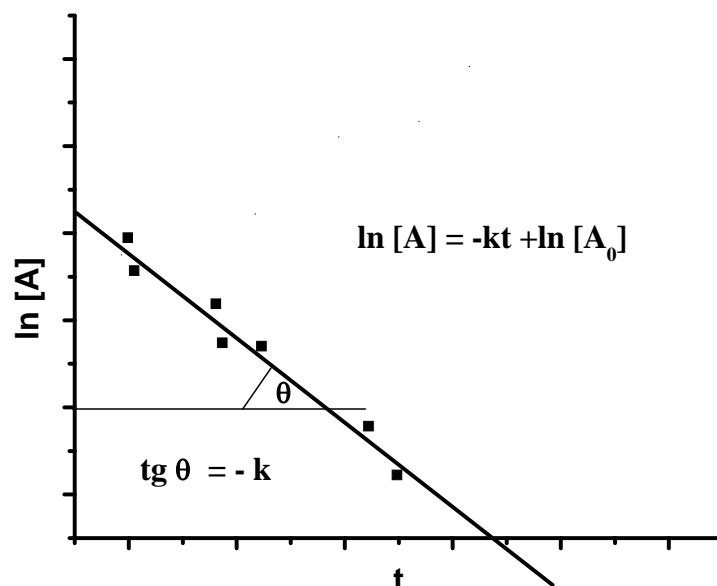


Рис. 3. Определение константы скорости реакции первого порядка.

Время полу-превращения, это время t , за которое начальная концентрация $[A_0]$ уменьшится вдвое:

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k\tau_{1/2} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (27)$$

Для реакции первого порядка $\tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации.

Среднее время жизни - это среднее время, которое «проживет» молекула A до своего превращения по реакции (22). Для определения среднего времени, мы должны сначала посчитать, какая доля молекул A распадается за малое время dt от t до $t+dt$:

$$d[A] = k[A]dt = k[A_0] * e^{-kt} * dt; \quad -d[A]/[A_0] = k e^{-kt} * dt \quad (28)$$

($d[A]$ – концентрация распавшегося A . Это положительная величина, поэтому знак минус – опускаем).

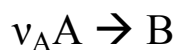
Отношение $d[A]/[A_0]$ – это вероятность того, что вещество A распадется за промежуток времени от t до $t+dt$ (элемент вероятности), $k e^{-kt}$ – плотность вероятности. Рассчитаем среднее время жизни молекул A :

$$t_{cp} = \int_0^{\infty} t * k e^{-kt} * dt = 1/k \quad (29)$$

Интеграл берется по частям в пределах от нуля до бесконечности:

$$\begin{aligned} t_{\text{cp}} &= \int_0^{\infty} t * k e^{-kt} * dt = -(t * e^{-kt} \overset{\infty}{\underset{0}{\text{I}}}) + \int_0^{\infty} e^{-kt} * dt = \\ &-(t * e^{-kt} \overset{\infty}{\underset{0}{\text{I}}} + \frac{1}{k} * e^{-kt} \overset{\infty}{\underset{0}{\text{I}}}) = -(0 - 0 + 0 - \frac{1}{k}) = \frac{1}{k} \end{aligned} \tag{30}$$

Лекция 2.

Реакция порядка n , где n – любое действительное число.

$$-\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n; \quad (1)$$

Разделяем переменные:

$$-\frac{d[A]}{[A]^n} = k dt; \quad v_A = 1 \quad (2)$$

Интегрируем, используем начальные условия $t=0$ и $A(t=0) = A_0$.

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -\frac{1}{n-1} \frac{1}{[A]^{n-1}} \Big|_{[A_0]}^{[A]} = -kt \Big|_0^t \quad (3)$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \right) = kt \quad (4)$$

Кинетическая кривая прямолинейна в координатах $\frac{1}{[A]^{n-1}} = f(t)$

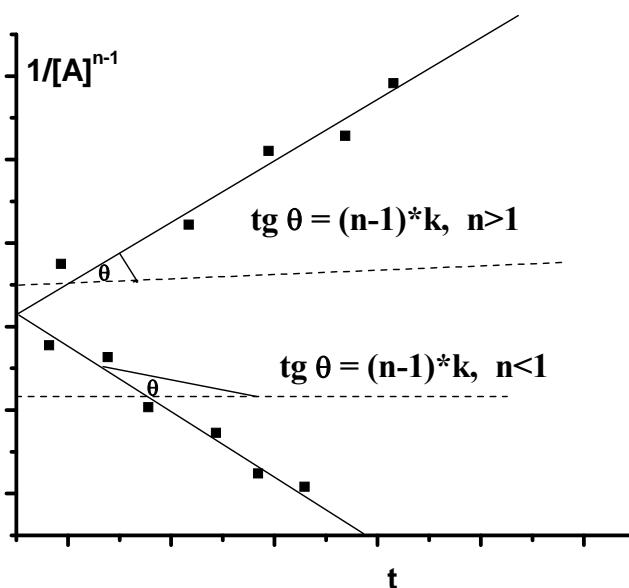


Рис.1 Кинетическая кривая для необратимой реакции порядка n .

Верхняя прямая на рис. 1 подходит для $n > 1$. Нижняя прямая соответствует $n < 1$.

Интегральный метод определения порядка.

Преобразуем уравнение (4):

$$\frac{1}{n-1} \times \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \left(\frac{[A_0]^{n-1}}{[A]^{n-1}} - 1 \right) = kt \quad (5)$$

$$\frac{[A_0]^{n-1}}{[A]^{n-1}} = 2^{n-1} \rightarrow t = \tau_{1/2} \quad (6)$$

$$\frac{1}{n-1} * \frac{1}{[A_0]^{n-1}} (2^{n-1} - 1) = k\tau_{1/2} \quad (7)$$

При разных начальных концентрациях будем измерять время, за которое концентрация A уменьшится в два раза. Тогда можно записать:

$$\ln\left(\frac{1}{n-1}\right) - (n-1) * \ln[A_0] + \ln(2^{n-1} - 1) = \ln k + \ln \tau_{1/2} \quad (8)$$

$$const - (n-1) * \ln[A_0] = \ln \tau_{1/2} \quad (9)$$

График в координатах $\ln [A_0] = \ln \tau_{1/2}$ должен быть линейным. Тангенс угла наклона даст $(1-n)$ - где n - порядок реакции.

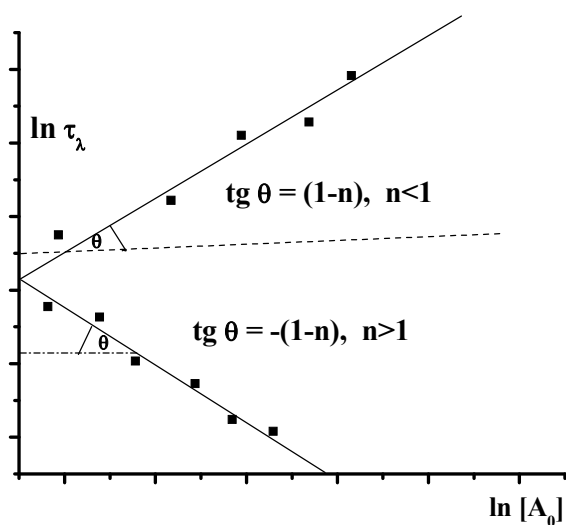


Рис. 2. Определение порядка реакции интегральным методом по времени полупревращения.

Реакция второго порядка.

Р. стр. 48-51, 160-162

Е. стр. 22-28, 356-359

Э.-К. стр. 201-204, 345-346

Если $n=2$, уравнение (4) примет форму

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad (10)$$

$$[A] = \frac{[A_0]}{1 + k[A_0]t} \quad (11)$$

Примером подобной реакции служит ассоциация йода в гексане:



Понятно, что

$$[I](t) = \frac{[I_0](t)}{1 + k[I_0]t}$$

а количество образовавшихся молекул йода равно

$$[I_2] = \frac{1}{2} \{ [I_0] - [I](t) \} = \frac{1}{2} \left\{ [I_0] - \frac{[I_0]}{1 + k[I_0]t} \right\}$$

Кинетическая кривая имеет вид

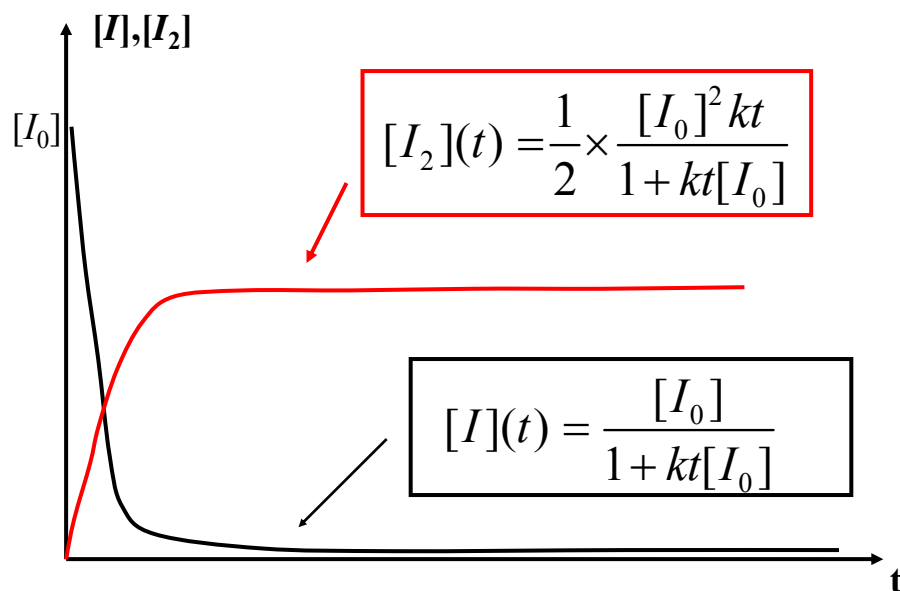


Рис. 3. Кинетические кривые реагента (I) и продукта (I₂) в необратимой реакции второго порядка $2A \rightarrow A_2$.

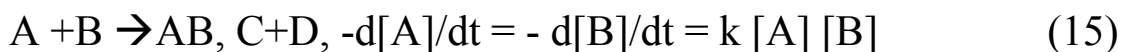
В координатах $\frac{1}{[A]} = f(t)$ кривая линейна.

Время полураспада A по реакции второго порядка:

$$\frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = \frac{1}{[A_0]} = kt_{1/2} \quad (13)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A_0] * k} \quad (14)$$

Реакция второго порядка типа $A+B \rightarrow AB, C+D$



$$[A] = [A_0] - x; [B] = [B_0] - x \quad (16)$$

$$-d[A] = dx \quad (17)$$

где $[A_0], [B_0]$ - начальные концентрации.

Дифференциальное уравнение для скорости имеет вид:

$$\frac{dx}{([A_0] - x) \times ([B_0] - x)} = kdt \quad (18)$$

Для того, чтобы проинтегрировать (18), нужно представить левую часть в виде суммы простых дробей.

$$\frac{dx}{([A_0] - x) \times ([B_0] - x)} = \frac{1}{([B_0] - [A_0])} \times \left\{ \frac{dx}{([A_0] - x)} - \frac{dx}{([B_0] - x)} \right\} \quad (19)$$

Интегрируем, определяем постоянные интегрирования из начальных условий:

$$\frac{1}{([B_0] - [A_0])} \times \ln \left\{ \frac{([B_0] - x)}{([A_0] - x)} \right\} \Bigg|_{x=0}^x = kt \Bigg|_0^t \quad (20)$$

при $t = 0$ правая часть (20) равна нулю, и $x = 0$, следовательно

$$\frac{1}{([B_0] - [A_0])} * \left(\ln \left\{ \frac{([B_0] - x)}{([A_0] - x)} \right\} - \ln \left\{ \frac{([B_0])}{([A_0])} \right\} \right) = kt \quad (21)$$

Получаем в результате выражение

$$\ln \left\{ \frac{([B])}{([A])} \right\} = ([B_0] - [A_0]) * k * t + \ln \left\{ \frac{([B_0])}{([A_0])} \right\} \quad (22)$$

Построим график в координатах $\ln \{[B]/[A]\} = f(t)$

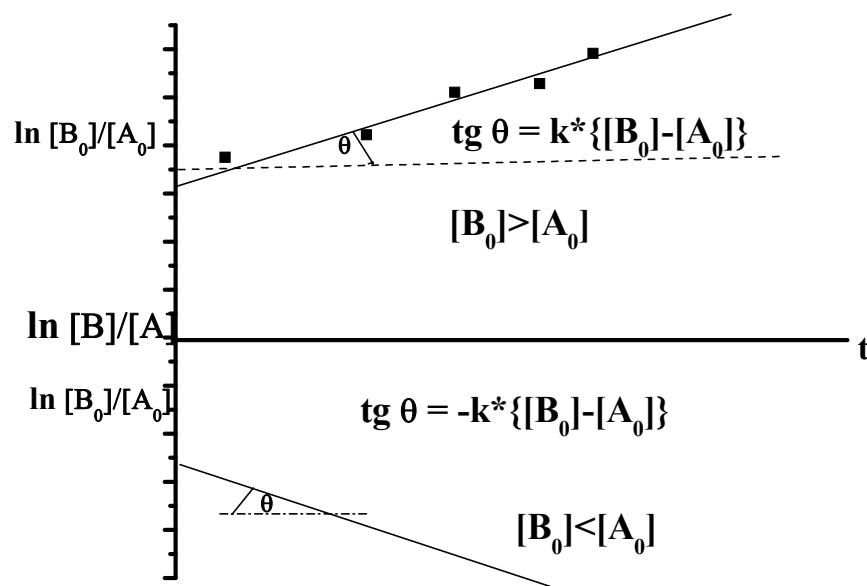


Рис. 4. Кинетические кривые для необратимой реакции второго порядка $A+B \rightarrow$ продукты.

Верхний график соответствует случаю, когда в избытке реагент **B**. Нижний - когда в избытке **A**.

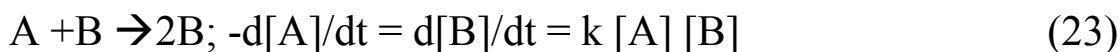
Из уравнения (21) можно получить соотношение для концентрации продукта $[x] = f(t)$

$$[x] = [B_0] \times \frac{1 - \exp(\{[B_0] - [A_0]\} kt)}{1 - \left\{ \exp(\{[B_0] - [A_0]\} kt) \right\} \times \frac{[B_0]}{[A_0]}}$$

$$[A_0] > [B_0], t \rightarrow \infty, [x] \rightarrow [B_0], [B_0] > [A_0], t \rightarrow \infty, [x] \rightarrow [A_0]$$

Автокаталитическая реакция второго порядка.

Продукт катализирует реакцию, уравнение скорости имеет вид



Если в начальный момент времени вещества **B** в системе нет, скорость реакции равна нулю.

Интегрируем уравнение (23):

$$[A] = [A_0] - x; [B] = [B_0] + x$$

$$- d[A] = dx \quad (24)$$

$$\frac{dx}{([A_0] - x) * ([B_0] + x)} = kdt \quad (25)$$

Разбиваем левую часть на простые дроби

$$\frac{dx}{([A_0] - x) * ([B_0] + x)} = \frac{1}{([B_0] + [A_0])} * \left\{ \frac{dx}{([A_0] - x)} + \frac{dx}{([B_0] + x)} \right\} \quad (26)$$

интегрируем

$$\frac{1}{([B_0] + [A_0])} * \ln \left\{ \frac{([B_0] + x)}{([A_0] - x)} \right\} \Bigg|_0^t = kt \Bigg|_0^t \quad (27)$$

в результате получаем

$$\frac{1}{([B_0] + [A_0])} * \left(\ln \left\{ \frac{([B])}{([A])} \right\} - \ln \left\{ \frac{([B_0])}{([A_0])} \right\} \right) = kt \quad (28)$$

График при любом начальном соотношении А и В имеет вид

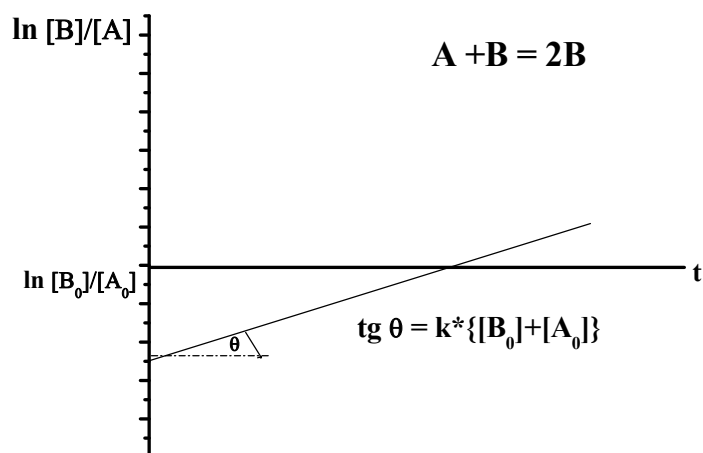


Рис. 5. Кинетические кривые для необратимой автокаталитической реакции второго порядка $A+B \rightarrow 2B$

Угол наклона дает константу скорости.

Интересно проанализировать сами кинетические кривые $[x] = g(t)$ для реакции второго порядка и автокаталитической реакции. Для этого не обязательно интегрировать уравнения (15) и (23). Можно воспользоваться дифференциальными уравнениями закона действующих масс. Используем соотношения

$$\frac{dx}{dt} = k_2 ([A_0] - x)([B_0] - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_{AK,2} ([A_0] - x)([B_0] + x)$$

и посчитаем вторые производные $\frac{d^2x}{dt^2}$.

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} &= k_2 \{ [A_0][B_0] - x([B_0] + [A_0]) + x^2 \}' = \\ & k_2 \{ -([B_0] + [A_0]) + 2x \} \left(\frac{dx}{dt} \right) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k_{AK,2} \{ [A_0][B_0] - x([B_0] + [A_0]) + x^2 \}' =$$

$$k_{AK,2} \{ ([A_0] - [B_0]) - 2x \} \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (30)$$

Уравнение (29) определяет ход кривой $x=f(t)$ для реакции второго порядка (15), а уравнение (30) – для автокаталитической реакции (23).

В (29) и (30) производные $\frac{dx}{dt} > 0$, а знаки вторых производных определяются знаками выражений в фигурных скобках. Фигурная скобка в (29) всегда меньше нуля, поскольку количество прореагировавшего вещества x не может быть больше концентрации исходных веществ,

$$x < [A_0], [B_0]; \quad x < \frac{[A_0] + [B_0]}{2}$$

Следовательно, производная $\frac{d^2x}{dt^2}$ для реакции второго порядка (15) всегда отрицательна, кривая зависимости $x=f(t)$ – всегда выпукла, точек перегиба нет.

Иначе обстоит дело в случае автокаталитической реакции (23). Вторая производная в выражении (30) обращается в ноль при $\frac{[A_0] - [B_0]}{2} = x$.

В этой точке кривая $x=f(t)$ для автокаталитической имеет точку перегиба. Если в автокаталитической реакции начальная концентрация $[A_0]$ больше, чем $[B_0]$, на кривая $x=f(t)$ и на соответствующих кинетических кривых будет наблюдаться точка перегиба (см. рис.6). В начальные моменты кинетическая кривая для В «вогнута». Это так называемый «индукционный период» автокаталитической реакции. Затем кинетическая кривая меняет направление выпуклости. Очевидно, что если с самого начала концентрация $[A_0]$ меньше, чем $[B_0]$, перегиба не будет! На рис.7 представлена зависимость скоростей реакций (15) и (23) от времени. Как видим, скорость автокаталитической реакции проходит через максимум.

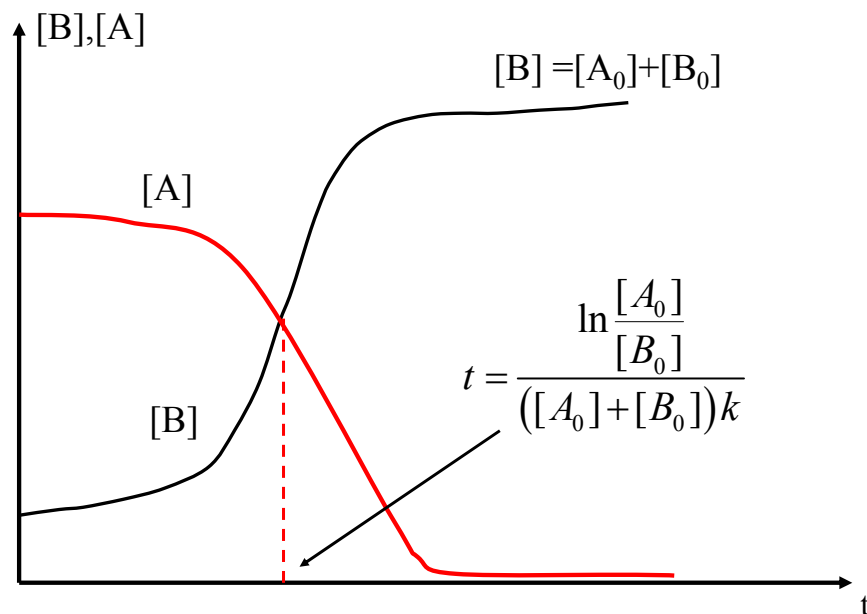


Рис. 6. Кинетические кривые для **A** и **B** в автокаталитической реакции $A+B \rightarrow 2B$

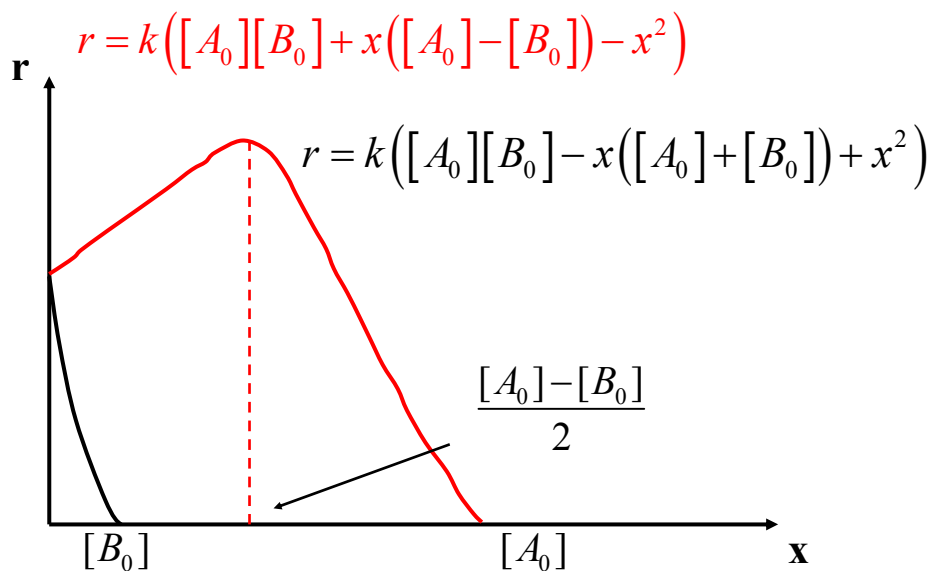


Рис. 7. Скорости автокаталитической реакции $A+B \rightarrow 2B$ (красная линия) и необратимой реакции второго порядка $A+B \rightarrow$ продукты (черная линия), как функции количества прореагировавшего вещества.

Реакция нулевого порядка.

Р. стр. 51-53

Запишем дифференциальное уравнение



$$-d[A]/dt = d[C]/dt = k [A]^0 = k \quad (32)$$

Интегрируем

$$[A_0] - [A] = [C] - [C_0] = k \cdot t \quad (33)$$

Кинетическая кривая имеет вид:

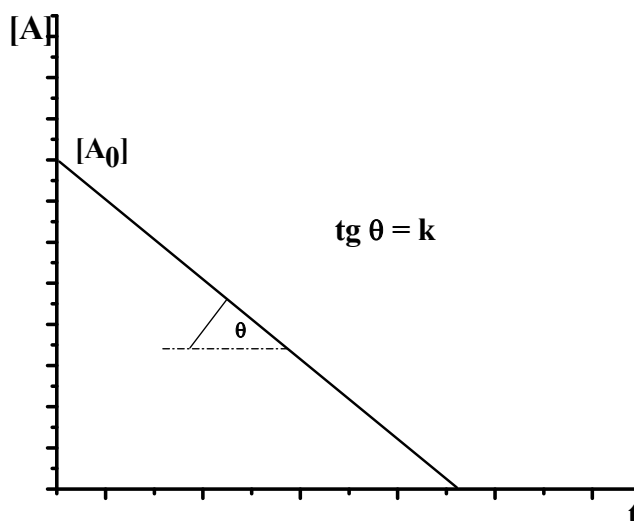


Рис. 8. Кинетическая кривая для реакции нулевого порядка.

Пример реакции нулевого порядка:



Реакция протекает вблизи нагретой платиновой проволоки. Экспериментальный порядок по N_2O – нулевой:

$$r = -d[N_2O]/dt = k'' \quad (33)$$

Реакция происходит не в газе, а на поверхности. При всех давлениях N_2O выше некоторого P_0 , поверхность практически полностью занята N_2O и увеличение давления уже не приводит к изменению концентрации N_2O на поверхности.

$$-\frac{d[N_2O]_{gas}}{dt} = k''[N_2O]_{sur} = k''$$

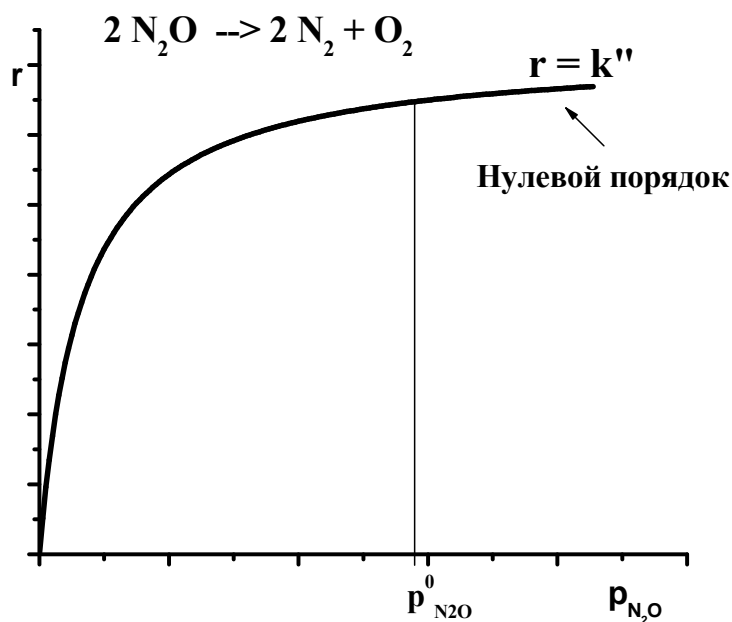


Рис. 9. Зависимость скорости реакции (34) от давления N_2O .

Подведем итоги. В таблице 1 приводятся размерности констант скорости и формулы для времени полупревращения в реакциях нескольких порядков. На рис. 10 изображены кинетические кривые для реагента в реакциях порядка 0, 1, 2 и автокаталитической реакции второго порядка.

Таблица. 1. Размерности констант скорости и формулы для времени полупревращения

Порядок реакции, n	Размерность k_n	Время полупревращения, $\tau_{1/2}$
0	конц / время	$[A_0] / 2k_0$
1	1 / время	$\ln 2 / k_1$
2	1 / (конц • время)	$1 / k_2[A_0]$
n	1 / (конц)^{$n-1$} • время	$(2^{n-1} - 1) / [A_0]^{n-1} (n - 1)k_n$

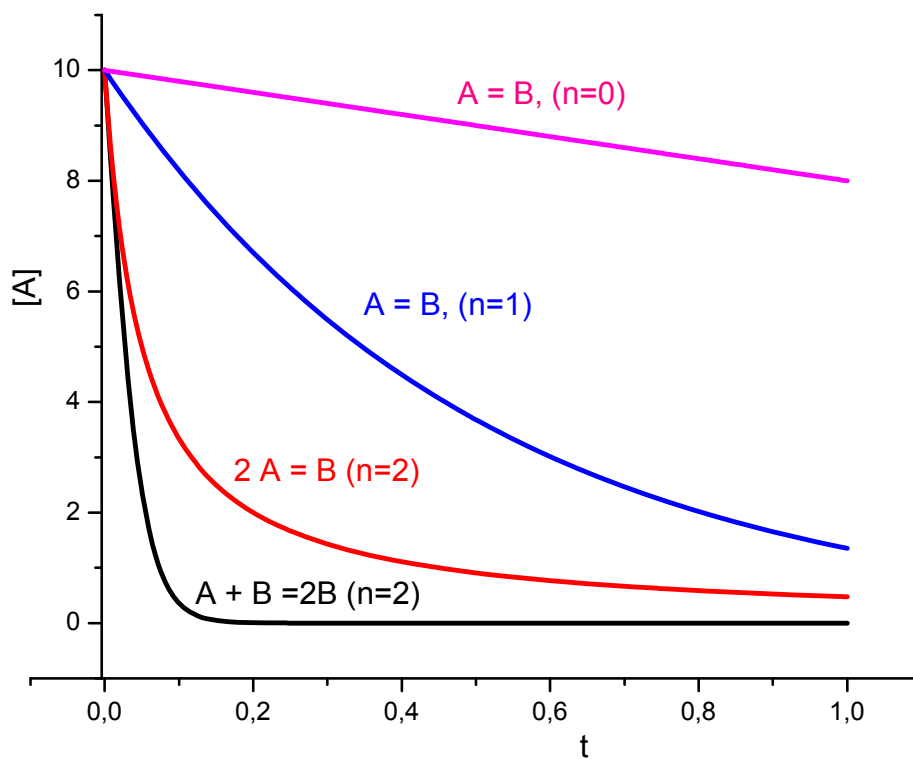


Рис. 10. Кинетические кривые для реагента в односторонних реакциях порядка 0,1,2 и автокаталитической реакции второго порядка. Расчет проведен при одинаковых начальных концентрациях и одинаковом значении модуля константы скорости. Начальные концентрации $[A_0]$ и $[B_0]$ в реакциях второго порядка равны между собой.

Лекция 3.

Сложные реакции.*Условие независимости протекания.*

Р. стр. 56

Э.-К. стр. 231

Е. стр. 34

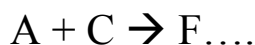
Если в системе одновременно протекает несколько простых реакций, то они идут независимо.

Пусть **A** участвует в бимолекулярной реакции с **B**:



$$r = - d[B]/dt = k [A] [B] \quad (1)$$

Пусть теперь в систему добавили вещество **C**, и возможна вторая бимолекулярная реакция с участием **A**.



$$r = - d[C]/dt = k [A] [C] \quad (2)$$

Для описания реакции **A** с **B** мы по-прежнему можем пользоваться уравнением (1) с той же самой константой скорости. Условие «независимости протекания» без оговорок можно применить к простым реакциям, если реагенты в одной реакции не являются катализаторами другой. Применять принцип независимости протекания к сложным реакциям нужно с еще большей осторожностью.

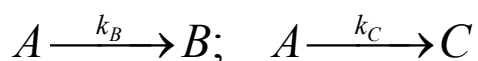
Параллельные реакции.*Две параллельных реакции первого порядка.*

Р. стр. 58-60

Э.-К. стр. 256-257

Е. стр. 41-43

Вещество **A** реагирует одновременно с образованием веществ **B** и **C**:



Дифференциальное уравнения для скорости исчезновения вещества А имеет вид:

$$r = -d[A]/dt = k_b [A] + k_c [A] = (k_b + k_c) [A] \quad (3)$$

Интегрируем (3):

$$\ln[A]/[A_0] = - (k_b + k_c) t \quad (4)$$

Из графика линейной зависимости $\ln[A]/[A_0] = f(t)$ можно получить сумму констант скоростей.

Для скорости образования В и С получим, соответственно:

$$d[B]/dt = k_b [A]; \quad d[C]/dt = k_c [A] \quad (5)$$

Проинтегрируем, например, для В:

$$d[B]/dt = k_b [A] = k_b [A_0] e^{-(k_b+k_c)t}; \quad d[B] = k_b [A_0] e^{-(k_b+k_c)t} dt$$

$$[B] \Big|_0^t = -\frac{k_b}{k_b + k_c} * e^{-(k_b+k_c)t} * [A_0] \Big|_0^t$$

$$[B] - [B_0] = -\{k_b / (k_b + k_c)\} [A_0] \{e^{-(k_b+k_c)t} - 1\} \quad (6)$$

Для реакции с образованием С получаем аналогичное выражение.

$$[C] - [C_0] = -\{k_c / (k_b + k_c)\} [A_0] \{e^{-(k_b+k_c)t} - 1\} \quad (7)$$

Отсюда :

$$\left(\frac{[B] - [B_0]}{[C] - [C_0]} \right) = \frac{k_b}{k_c}$$

$$[B] = \frac{k_b}{k_c} * [C] + \left([B_0] - [C_0] * \frac{k_b}{k_c} \right) \quad (8)$$

График $[B] = f[C]$ даст отношение констант скоростей (k_b/k_c). Используя полученную ранее сумму ($k_b + k_c$), можно рассчитать значение каждой из констант в отдельности.

Кинетические кривые в этой задаче выглядят таким образом:

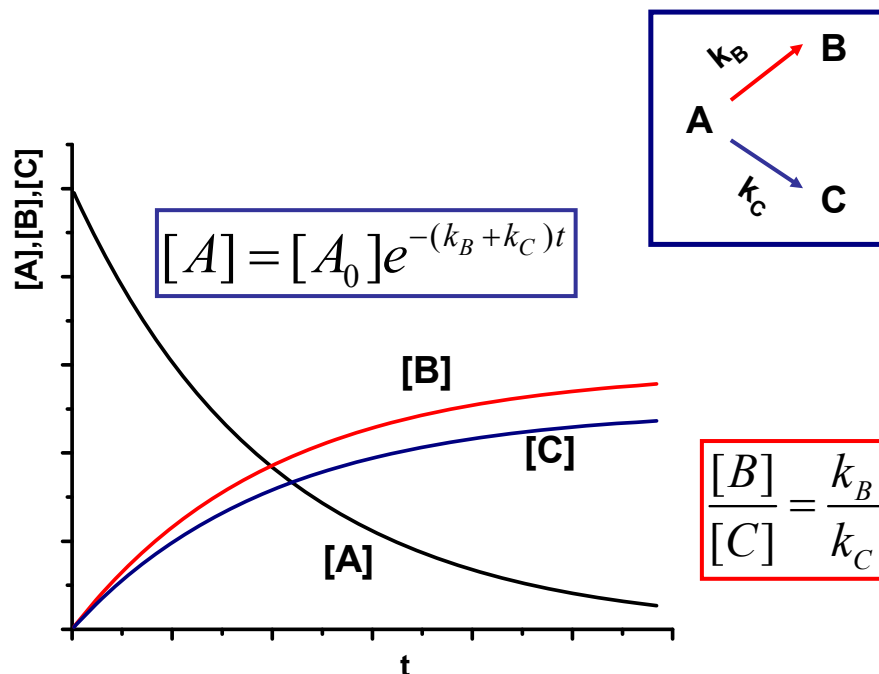
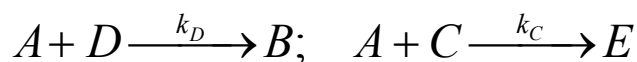


Рис. 1. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка. Начальные концентрации продуктов В и С приняты равными нулю.

Две параллельных реакции второго порядка.



Тогда:

$$-d[D]/dt = k_D [A] [D]; \quad -d[C]/dt = k_C [A] [C]$$

$$d[D] / d[C] = k_D / k_C \{ [D] / [C] \} \quad (9)$$

Последнее уравнение легко интегрируется

$$\ln [D] - \ln [D_0] = k_D / k_C \{ \ln [C] \} - k_b / k_c \{ \ln [C_0] \} \quad (10)$$

Тангенс угла наклона графика $\ln [D] = f\{\ln [C]\}$ дает отношение констант скоростей двух параллельных реакций второго порядка.

Соотношение (9) выполняется и в том случае, когда порядок по А – произвольный, лишь бы только он был одинаковым в первой и второй реакциях.

Обратимые реакции.

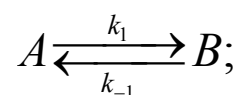
Обратимая реакция первого порядка.

Р. стр. 57-58

Э.-К. стр. 199-201

Е. стр. 34-37

Происходит превращение вещества А в В и обратная реакция, переводящая В в А. Обе реакции - первого порядка:



Тогда формально для наблюдаемой скорости реакции можно записать:

$$r = - d[A]/dt = k_1 [A] - k_{-1} [B] \quad (11)$$

Для интегрирования нужно избавиться от одной концентрационной переменной в правой части:

$$[B] = [A_0] - [A] + [B_0]$$

$$- d[A]/dt = \{k_1 + k_{-1}\} [A] - k_{-1} \{[A_0] + [B_0]\} \quad (12)$$

Введем обозначение:

$$L = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} * ([A_0] + [B_0]) \quad (13)$$

Тогда

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1}) * ([A] - L) \quad (14)$$

$$-\frac{d[A]}{([A]-L)} = (k_1 + k_{-1}) * dt \quad (15)$$

Интегрируем от 0 до t:

$$\ln \{[A] - L\} = - \{k_1 + k_{-1}\}t + \ln \{[A_0] - L\} \quad (15a)$$

Получаем

$$\{[A] - L\} = \{[A_0] - L\} * e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (16)$$

При $t \rightarrow \infty$ система должна достичь химического равновесия. При этом правая часть (16) обращается в ноль, поэтому и в левой части:

$$[A_\infty] - L = 0$$

$$[A_\infty] = L = \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_1} * ([A_0] + [B_0]) \quad (17)$$

Поскольку система закрыта,

$$[A_0] + [B_0] = [A_\infty] + [B_\infty] \text{ и}$$

$$[B_\infty] = [A_0] + [B_0] - [A_\infty] \quad (18)$$

$$[B_\infty] = ([A_0] + [B_0]) - [A_\infty] =$$

$$([A_0] + [B_0]) - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)} * ([A_0] + [B_0]) =$$

$$([A_0] + [B_0]) * \left(1 - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)} \right) =$$

$$([A_0] + [B_0]) * \left(\frac{k_1}{(k_{-1} + k_1)} \right)$$

$$(19)$$

Используя (17) и последнюю строчку в (19), получаем известное соотношение между равновесными концентрациями В и А:

$$[B_{\infty}] / [A_{\infty}] = k_1 / k_{-1} = K \quad (20)$$

Кинетические кривые имеют вид

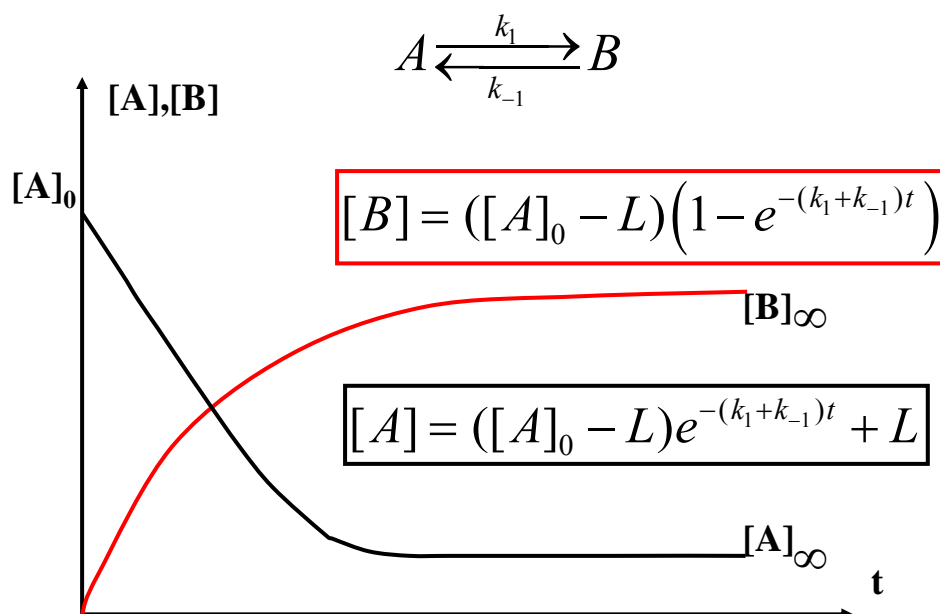


Рис.2. Кинетические кривые для реагента и продукта обратимой реакции первого порядка. Начальная концентрация В принята равной нулю.

График зависимости $\ln\{[A] - L\} = \ln\{[A] - [A_{\infty}]\} = f(t)$ даст нам сумму констант скоростей прямой и обратной реакции, если мы знаем равновесную концентрацию A_{∞} . Если же известна еще константа равновесия реакции, то можно определить обе константы скорости, используя их сумму и соотношение (20).

Константы скорости и константы равновесия в реальном растворе и реальном газе.

Соотношение (20) выполняется в идеальной системе, где константа равновесия равна отношению концентраций продукта и реагента. Константы скорости в такой системе обозначим теперь $k_1^0; k_{-1}^0$. Эти константы не зависят от концентрации, что мы использовали при интегрировании в предыдущем разделе.

В реальной системе константа равновесия должна равняться отношению активностей (в растворе!) или фугитивностей (в газе!) и тогда

$$K = \frac{[B]_{уд}}{[A]_{уд}} = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\gamma_B[B]}{\gamma_A[A]} \quad (21)$$

Первые два равенства относятся к идеальному газу или раствору, вторые два – к реальному. Константа равновесия одинакова в идеальной и реальной системах

Из условия (21) следует, что

$$\frac{k_1^0 \gamma_A}{k_{-1}^0 \gamma_B} = \frac{[B]}{[A]} \quad (22)$$

Основной кинетический закон дает в момент равновесия в реальной системе

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]} \quad (23)$$

где $k_1; k_{-1}$ - эффективные константы скорости в реальной системе в момент равновесия. Следовательно,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_1^0 \gamma_A}{k_{-1}^0 \gamma_B} \quad (23a)$$

Из уравнений (21), (23) следует, что привычное для нас равенство отношения констант скорости $k_1; k_{-1}$ константе равновесия K в реальной системе не выполняется. Из формулы (23a) видно, что отношение k_1 / k_{-1} зависит от коэффициентов активности, а, значит, и от концентрации раствора. Можно предположить, (хотя доказательств у нас нет!), что и абсолютные значения констант скорости $k_1; k_{-1}$ в реальной системе зависят от концентрации. Позже мы рассмотрим уравнение Бренштеда-Бьерумма, которое описывает подобную зависимость.

Скорость и сродство химической реакции.

Вернемся к идеальной системе, где

$$k_1 = k_1^0; \quad k_{-1} = k_{-1}^0$$

Наблюдаемая скорость химической реакции равна

$$r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1} = k_1 [A] - k_{-1} [B] = k_1 [A] \times \left(1 - \frac{k_{-1} [B]}{k_1 [A]} \right) \quad (24)$$

С другой стороны, энергия Гиббса химической реакции - это

$$\Delta G_{p=\text{const}} = \mu_B - \mu_A = -A_{p=\text{const}}, \quad (25)$$

где $A_{p=\text{const}}$ называется *сродством химической реакции*. Получаем

$$\mu_B^0 + RT \ln [B], \quad \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln [A]; \quad \Delta G_{p=\text{const}}^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G_{p=\text{const}} = \mu_B - \mu_A = \{\mu_B^0 - \mu_A^0\} + RT \ln \frac{[B]}{[A]} = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B]}{[A]} \quad (26)$$

Согласно (20) в идеальной системе константа равновесия равна отношению констант скоростей, поэтому:

$$\frac{\Delta G_{p=\text{const}}}{RT} = \ln \left(\frac{[B]}{[A] * K} \right) = \ln \left(\frac{[B]}{[A] * \frac{k_1}{k_{-1}}} \right) = \ln \left(\frac{k_{-1} [B]}{k_1 [A]} \right) = \ln \left(\frac{r_{-1}}{r_1} \right) \quad (27)$$

$$e^{\frac{\Delta G_{p=\text{const}}}{RT}} = \frac{r_{-1}}{r_1} = e^{-\frac{A_{p=\text{const}}}{RT}} \quad (28)$$

Получаем выражение для наблюдаемой скорости:

$$r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1} = r_1 * \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) = k_1 * [A] * \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) \quad (29)$$

Уравнение (29) показывает, что, если энергия Гиббса реакции положительна, реакция не может идти слева направо (наблюдаемая скорость реакции будет отрицательной). Это уравнение термодинамики необратимых процессов. При выводе (29) использовались

формулы химической термодинамики и кинетический закон действия масс. Рассматриваемая реакция была простой в обе стороны, т.е. в ней порядок и молекулярность совпадали (совпадали стехиометрические коэффициенты и порядки по компонентам). Для участников реакции выполнялись законы идеальности.

Уравнение (29) работает и для компонентов неидеального раствора, если в ходе реакции выполняется соотношение (23а).

Из Второго закона следует, что

$$\left(\frac{\partial G_{\text{сист}}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G_{p=\text{const}} = -A_{p=\text{const}} < 0$$

$$\left(\frac{\partial G_{\text{сист}}}{\partial t}\right)_{T,p} = \Delta G_{p=\text{const}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{T,p} = -A_{p=\text{const}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{T,p} < 0 \quad (30)$$

Протекание химической реакции возможно только при отрицательном значении энергии Гиббса реакции (положительном сродстве!). Уравнение (30) справедливо для любых простых и сложных реакций, в том числе и твердофазных. При выводе (30) не используется кинетический закон действия масс (Основной закон химической кинетики).

Если в системе протекают две реакции, то

$$\left(\partial G_{\text{сист}}\right)_{T,p} = \Delta G_{p=\text{const}}(I) d\xi(I) + \Delta G_{p=\text{const}}(II) d\xi(II) < 0$$

$$\left(\frac{\partial G_{\text{сист}}}{\partial t}\right)_{T,p} = \Delta G_{p=\text{const}}(I) \frac{d\xi(I)}{dt} + \Delta G_{p=\text{const}}(II) \frac{d\xi(II)}{dt} < 0 \quad (31)$$

При выполнении неравенств (31) возможна, например, такая ситуация

$$\frac{d\xi(I)}{dt} \cdot \frac{d\xi(II)}{dt} > 0$$

$$\Delta G_{p=\text{const}}(I) < 0, \Delta G_{p=\text{const}}(II) > 0 \quad (32)$$

Вторая реакция может идти как бы за счет реакции первой. Это явление называется термодинамическим сопряжением и не противоречит Второму закону. Потенциальная возможность протекания реакции (II) не означает, что явление сопряжения будет

наблюдаться для любых двух реакций, если для них выполняются соотношения (31) и (32). Представление о «термодинамическом сопряжении» введено школой Т. Де Донде и И.Р. Пригожина.

Подведем итоги нашего обсуждения в разделе «Скорость и сродство химической реакции».

!

- 1) Если в системе протекает всего одна химическая реакция, возможность ее протекания определяется знаком энергии Гиббса реакции, т.е. вторым законом;
- 2) Любая элементарная химическая реакция может идти только при отрицательном значении энергии Гиббса (положительном значении сродства!). Это определяется кинетическим законом действия масс и принципом независимости протекания, т.е. эмпирическими законами (см. уравнение (29)).
- 3) Для одновременно протекающих сложных реакций выполнение неравенств (31), (32) т.е. термодинамическое сопряжение, не противоречит Второму закону термодинамики. В литературе нет несомненных примеров термодинамического сопряжения двух реакций.

Лекция 4

Принцип детального равновесия.

Р. стр.136-140

Мы показали, что для элементарной обратимой реакции первого порядка отношение констант скорости прямой и обратной реакции равно константе равновесия.

Рассмотрим теперь более сложную систему, в которой протекают три связанных между собой обратимых реакций первого порядка



На рис 1 обозначены константы скорости прямых и обратных реакций (1). Превращение происходит как бы по кругу!

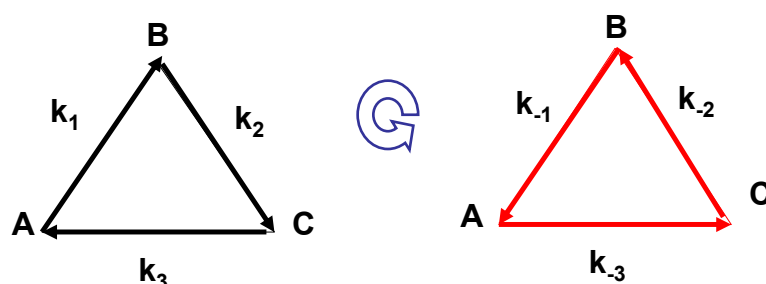


Рис. 1. Система обратимых мономолекулярных реакций (1)

Через бесконечное время мы достигнем состояния термодинамического равновесия, которое характеризуется постоянством концентраций в системе:

$$\mu_A = \mu_B = \mu_C; K_{B,A} = \left(\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]} \right); K_{B,C} = \left(\frac{[C_\infty]}{[B_\infty]} \right) \quad (2)$$

Соотношения (2) – термодинамические, они следуют из Второго закона термодинамики.

Для концентраций A , B , C из кинетического закона действия масс получаем:

$$\begin{aligned}\frac{d[A_\infty]}{dt} &= -(k_1 + k_{-3})[A_\infty] + k_{-1}[B_\infty] + k_3[C_\infty] = 0 \\ \frac{d[B_\infty]}{dt} &= k_1[A_\infty] - (k_{-1} + k_2)[B_\infty] + k_{-2}[C_\infty] = 0 \\ \frac{d[C_\infty]}{dt} &= k_{-3}[A_\infty] + k_2[B_\infty] - (k_3 + k_{-2})[C_\infty] = 0\end{aligned}\tag{3}$$

Уравнения (3) – это система линейных однородных уравнений. Она имеет тривиальное решение (т.е. все концентрации равны нулю). Тривиальное решение физически бессмысленно. Поскольку определитель (3) равен нулю, то существуют и нетривиальные решения. Система уравнений задает отношение концентраций, например,

$$\left(\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]}\right) = \frac{k_{-1}(k_3 + k_{-2}) + k_2k_3}{k_1(k_3 + k_{-2}) + k_{-2}k_{-3}}\tag{4}$$

Разумно считать, что отношение $\left(\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]}\right)$ в (4) отвечает состоянию

термодинамического равновесия и определяется константой равновесия. Видно, однако, что

$$\left(\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]}\right) = K_{B,A} \neq \frac{k_{-1}}{k_1}\tag{5}$$

Условие равенства скоростей прямой и обратной реакции в каждой из трех реакций (1) не является необходимым для выполнения соотношения (4). Условия, налагаемые законами термодинамики, могут быть выполнены и без него.

Уравнения (3) и решение (4) описывают состояние равновесия, в котором происходит *круговое, направленное* движение вещества.

Предполагается, однако, что подобное состояние в системе невозможно!

Дополнительно вводится принцип детального равновесия, согласно которому в момент истинного термодинамического равновесия скорость прямой и обратной реакции должны быть равны для *каждой* элементарной стадии.

«В условиях равновесия любой молекулярный процесс и процесс обратный ему, протекают в среднем с одинаковой скоростью». «Процессы не должны рассматриваться, как сбалансированные за счет непрямых путей перехода». (Толмен).

Следовательно, в нашем случае вместе с (3) должны выполняться и соотношения

$$k_1 [A_\infty] = k_{-1} [B_\infty]; k_2 [B_\infty] = k_{-2} [C_\infty] \text{ и т.д.} \quad (6)$$

Тогда равенство

$$\frac{[A_\infty]}{[B_\infty]} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_{B,A}$$

выполняется.

С точки зрения математики, для получения условия детального равновесия (6) достаточно добавить к (3) условие

$$k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3} \quad (7)$$

Итак, в обратимых реакциях через бесконечное время устанавливаются термодинамическое (2) и кинетическое (динамическое) (3) равновесия. При этом принцип детального равновесия дополнительно требует выполнения соотношений (6).

Две последовательные реакции первого порядка.

Е. стр.43-50, 52-60

Р. стр.60-76,

Э.-К. стр.251-254, 282-290

См. файл «Метод квазистационарности».pdf

Рассмотрим простейшую последовательную реакцию



Запишем дифференциальные уравнения для скорости:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (9)$$

Прежде, чем пытаться интегрировать, попробуем нарисовать кинетические кривые для А, В, С просто «по здравому смыслу».

Уравнение для скорости изменения концентрации А нам знакомо. Это уравнение для необратимой реакции первого порядка. Концентрация А должна со временем падать по экспоненте. В первый момент промежуточного продукта В в системе нет. И в конце

опыта он должен полностью исчезнуть, превратиться в С. Следовательно, концентрация промежуточного продукта В проходит через максимум. Концентрация С со временем растет, в конце опыта в системе останется только вещество С, реакция кинетически необратима. Простое соображение из математики подсказывает, какие особенности существуют на кинетических кривых для В и С. В точке максимума концентрации промежуточного продукта В выполняется условие

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0, \quad t = t_{\max} \quad (10)$$

Очевидно, что в этой же точке выполняется и условие

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = \frac{d(k_2[B])}{dt} = k_2 \frac{d[B]}{dt} = 0, \quad t = t_{\max} \quad (11)$$

Кинетическая кривая для продукта С имеет точку перегиба в тот же момент времени, когда концентрация промежуточного продукта проходит через максимум.

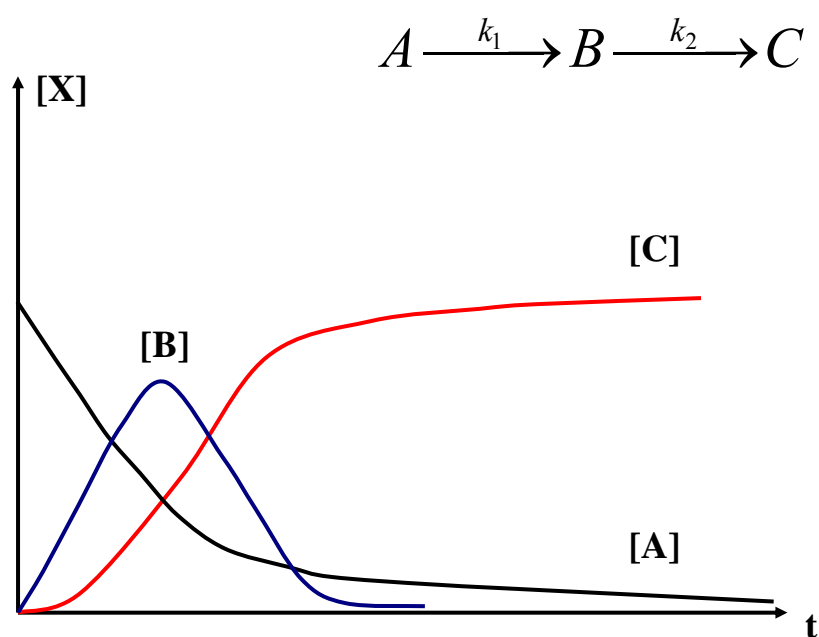


Рис. 2. Кинетические кривые для реагента А, промежуточного продукта В, продукта С. Две последовательных реакции первого порядка (реакция 8).

Еще одно соображение. Вид кинетических кривых должен существенно зависеть от соотношения констант скоростей k_1 и k_2 . Пусть константа скорости первой реакции значительно больше константы второй

$$k_1 \gg k_2 \quad (12)$$

Тогда последовательная реакция «разорвется». Сначала А целиком превратится в В, а затем уже В начнет превращаться в С:

Если константа скорости второй реакции больше первой

$$k_2 \gg k_1 \quad (13)$$

то промежуточный продукт не будет успевать накапливаться:

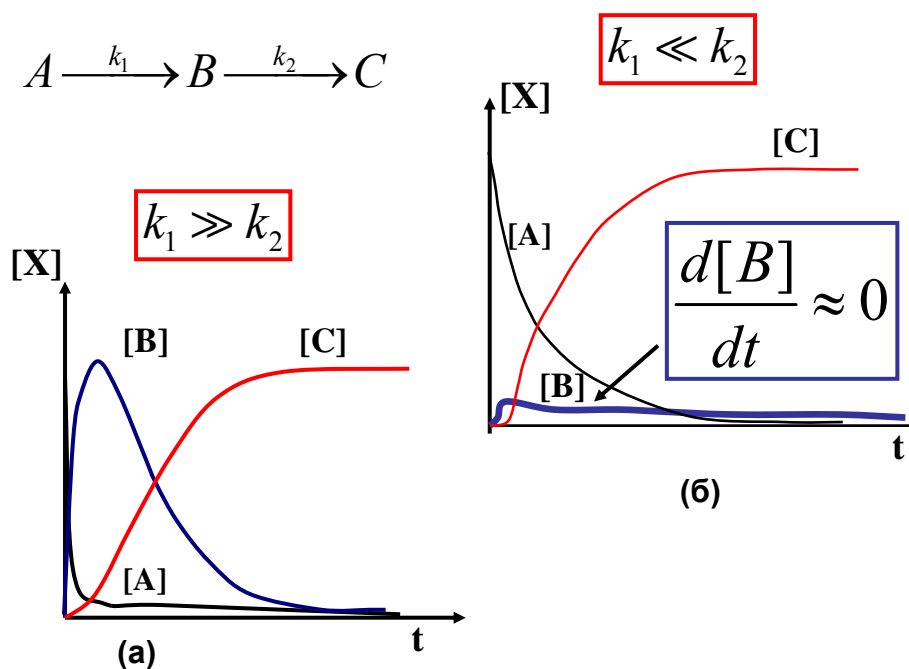


Рис. 3. Кинетические кривые для участников реакции (8) при различных соотношениях между константами скорости первой и второй реакции, а) выполняется условие (12); б) выполняется условие (13).

Этот случай имеет для нас очень большое значение!

Теперь давайте посмотрим уравнения. С первым из уравнений (9) трудностей нет:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (14)$$

Дальше возникают сложности. Второе уравнение - это уравнение типа Лейбница. Сразу запишем решение для В(t):

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B],$$

$$[B](t) = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
(15)

Для концентрации конечного продукта C(t) получаем:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
(16)

Выглядит громоздко, но интегрируется легко

$$\int_0^{[C]} d[C] = \int_0^t k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) dt =$$

$$= k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} \right) \Big|_0^t,$$

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

$$- k_2[A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{1}{k_2} - \frac{1}{k_1} \right) =$$

$$[A]_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$
(17)

На кинетической кривой для промежуточного продукта есть максимум. Определим его положение:

$$\begin{aligned}
\frac{d[B]}{dt} = 0 &= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}), \\
k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t} &= 0 \\
\frac{k_2}{k_1} &= e^{(k_2 - k_1)t}; \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = (k_2 - k_1)t \\
t_{\max} &= \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{(k_2 - k_1)}
\end{aligned}
\tag{18}$$

Величина максимальной концентрации

$$\begin{aligned}
[B]_{\max} &= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}}) = \\
&= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \right)
\end{aligned}
\tag{19}$$

Внешний вид кинетической кривой для промежуточного продукта существенным образом зависит от соотношения констант скоростей k_1 и k_2 . Посмотрим на максимальное значение. Если первая константа значительно больше второй, то

$$\begin{aligned}
&k_1 \gg k_2 \\
[B]_{\max} &\approx [A]_0 \frac{k_1}{-k_1} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{-k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2}{-k_1}} \right) \\
&\approx -[A]_0 * \left(\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^1 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^0 \right) \approx -[A]_0 * (0 - 1) \approx [A]_0
\end{aligned}
\tag{20}$$

Фактически весь **A** превращается в промежуточный продукт **B**, а затем уже **B** переходит в **C**. Реакция разбивается на две.

Если соотношение констант скоростей - обратное, то

$$\begin{aligned}
 & k_2 \gg k_1 \\
 [B]_{\max} & \approx [A]_0 \frac{k_1}{k_2} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_1}{k_2}} - \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_2}{k_2}} \right) \\
 & \approx [A]_0 * \frac{k_1}{k_2} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\left(\frac{k_1}{k_2}\right)} - \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \right) \approx \\
 & \approx [A]_0 * \frac{k_1}{k_2} * \left(\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^0 - 0 \right) \approx [A]_0 * \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \approx 0
 \end{aligned} \tag{21}$$

Максимальная концентрация – величина маленькая. Посмотрим, как выглядит выражение для изменения концентрации **B**:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[B]}{dt} & = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}) \approx, \\
 & [A]_0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} (k_2 e^{(k_1 - k_2)t} - k_1) \approx \\
 & [A]_0 k_1 e^{-k_1 t} \left(e^{(-k_2)t} - \frac{k_1}{k_2} \right) \approx 0
 \end{aligned} \tag{22}$$

Это означает, что скорость образования **B** приблизительно равна скорости распада **B**, концентрация **B** во времени приблизительно стационарна или *квазистационарна*. Ситуация, которую мы только что рассмотрели на простейшем примере, оказалась очень важной для всей формальной кинетики. Итак, реакция идет через образования промежуточного продукта. Константа скорости его образования невысока, но сам промежуточный продукт - химически активен, например, это радикал. Константа скорости его превращения в конечный продукт весьма высока. Тогда можно считать, что в системе устанавливается независящая от времени концентрация промежуточного продукта (см.

(22)). Это соображение лежит в основе метода *квазистационарных концентраций Боденштейна*.

Рассмотрим кинетику реакции (8) с помощью метода Боденштейна:

$$\begin{aligned}\frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] = 0, \\ [B] &= \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t}, \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}, \\ \int_0^{[C]} d[C] &= k_1[A]_0 \int_0^t e^{-k_1 t} dt = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})\end{aligned}\tag{23}$$

Скорость всей реакции приблизительно равна скорости первой, медленной стадии.

Лимитирующая стадия реакции.

Если в выражение для скорости сложного химического процесса входит константа скорости только одной стадии, то эта стадия называется *лимитирующей*. Например, скорость реакции (8) равна

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \left\{ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right\}\tag{23}$$

Лимитирующей стадии нет. Если

$$\begin{aligned}k_2 &\gg k_1 \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \left\{ e^{-k_1 t} - 0 \right\} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}\end{aligned}\tag{24}$$

Первая стадия является лимитирующей. Наоборот, если

$$k_1 \gg k_2$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{-k_1} [A]_0 \{0 - e^{-k_2 t}\} = \quad (25)$$

$$= k_2 [A]_0 e^{-k_2 t}$$

то лимитирующей является вторая стадия.

В последовательных реакциях лимитирует самая медленная стадия. В параллельных, наоборот, самая быстрая.

Далее разбирается пример практического использования метода Боденштейна для описания механизма сложной химической реакции.

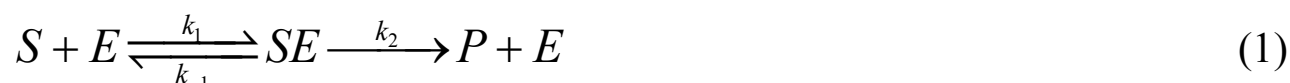
Лекция 5

Схема Михаэлиса-Ментен.

Р. стр. 107-115

Э.-К. стр. 326-328

Реагент S (субстрат) взаимодействует с ферментом E (первая буква английского слова enzyme), образуется промежуточный продукт, комплекс SE , который затем распадается с образованием продукта P :



Это - каталитическая реакция, фермент E является катализатором.

Наша задача - получить дифференциальное уравнение для скорости образования P .

Записываем условие квазистационарности для SE :

$$d[SE]/dt=0, \quad k_1 [S]*[E] = k_2*[SE]+k_{-1}*[SE]$$

$$[SE] = k_1 [S]*[E] / (k_2+k_{-1}) \quad (2)$$

Запишем уравнения материального баланса:

$$[E]_0 = [SE] + [E] \quad [E]_0 - [SE] = [E] \quad (3)$$

$[E]_0$ – начальная концентрация фермента.

Задача рассматривается при больших начальных концентрациях субстрата

$$[S]_0 \approx [S] \gg [SE], [P] \quad (4)$$

В итоге получаем для стационарной концентрации $[SE]$

$$[SE] = k_1 [S]* ([E]_0 - [SE]) / (k_2+k_{-1}) \quad (5)$$

$$[SE] = k_1 [S]* [E]_0 / \{(k_2+k_{-1})+ k_1 [S]\} \quad (6)$$

Для скорости образования конечного продукта получаем:

$$\begin{aligned}
 d[P]/dt &= k_2 [SE] = k_2 k_1 [S]^* [E]_0 / \{(k_2 + k_{-1}) + k_1 [S]\} = r \\
 &= k_2 [S]^* [E]_0 / \{(k_2 + k_{-1})/k_1 + [S]\}
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Поскольку выполняется условие (4), в уравнениях (5) – (7) концентрация субстрата $[S]$ практически равна начальной концентрации $[S]_0$.

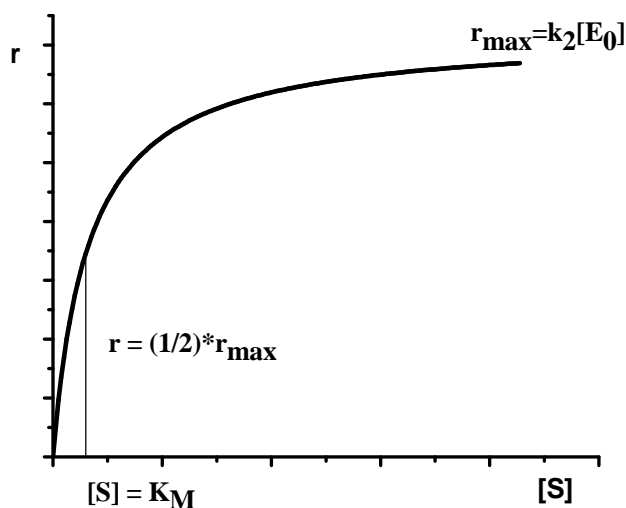
Выражение (7) называется *уравнением Михаэлиса-Ментен*. Величина

$$(k_2 + k_{-1})/k_1 = K_M \tag{8}$$

называется *константой Михаэлиса*. Ее размерность - концентрация!

Нарисуем кривую зависимости начальной скорости реакции r от концентрации $[S] \approx [S]_0$:

$$r = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]}$$



При больших значениях $[S]$ реакция имеет по $[S]$ нулевой порядок. При этом достигается максимально возможная скорость реакции:

$$r_{\max} = k_2 E_0 \quad [S]_0 \approx [S] \gg K_M \tag{9}$$

При низких значениях $[S]_0 \approx [S]$ наблюдается первый порядок реакции по субстрату. В знаменателе можно пренебречь его концентрацией

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \approx \frac{k_2[E]_0}{K_M} [S] \quad K_M \gg [S] \approx [S]_0 \quad (10)$$

Когда концентрация $[S]$ равна константе Михаэлиса, скорость равна половине максимальной скорости

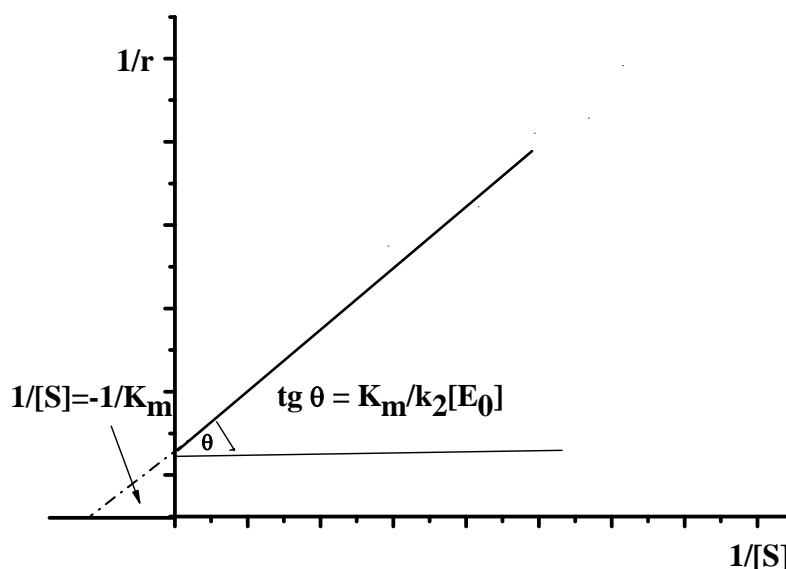
$$r = \frac{r_{\max}}{2} = \frac{k_2[E]_0[S]}{2[S]} = \frac{k_2[E]_0}{2}; \quad K_M = [S] \approx [S]_0 \quad (11)$$

Для рассмотрения схемы Михаэлиса-Ментен удобны обратные координаты *Лаунивера - Берка*:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{k_2[E]_0} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2[E]_0} = a \frac{1}{[S]} + b \quad (12)$$

Уравнение (12) получено «переворотом» уравнения (7).

Построим график линейной зависимости $\frac{1}{r} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$



Из значений a и b для линейной зависимости (12) определяются оба параметра уравнения Михаэлиса – Ментен:

$$k_2 = \frac{1}{b[E]_0}; \quad K_M = \frac{a}{b} \quad (13)$$

Схема Михаэлиса-Ментен и квазиравновесие.

Предположим, что в (2) константа скорости реакции образования продукта значительно меньше, чем константа скорости распада комплекса на реагенты. Тогда “условие квазистационарности” превращается в условие “квазиравновесия”:

$$k_1[S][E] = k_{-1}[SE], \quad k_{-1} \gg k_2; \quad K = \frac{[SE]}{[S][E]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$[E] = [E]_0 - [SE],$$

$$k_1[S][E]_0 - k_1[S][SE] = k_{-1}[SE],$$

$$[SE] = \frac{k_1[S][E]_0}{k_{-1} + k_1[S]} = \frac{[S][E]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]}, \quad (14)$$

$$r = \frac{k_2[S][E]_0}{\frac{1}{K} + [S]}$$

На месте константы Михаэлиса появляется величина, обратная обычной константе равновесия реакции образования комплекса.

Схема Михаэлиса-Ментен и схема Ленгмюра-Хиншельвуда.

Равновесная монослойная адсорбция вещества из газовой фазы на однородной твердой поверхности описывается уравнением:



Равновесная концентрация «адсорбционных» комплексов на поверхности:

$$[AC]_s = Kp_A \times [C]_s \quad (16)$$

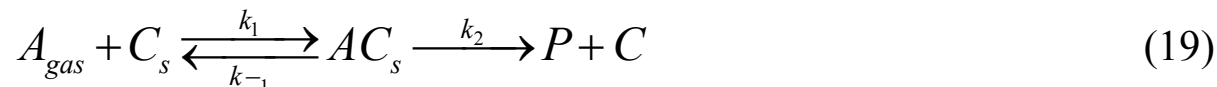
Здесь

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (17)$$

Уравнение Ленгмюра дает концентрацию комплексов AC на поверхности или долю занятой поверхности:

$$\theta_{AC} = \frac{Kp_A}{1 + Kp_A}; \quad \theta_{AC} = \frac{[AC]_s}{[C]_0} \quad (18)$$

Рассмотрим гетерогенную каталитическую реакцию, протекающую по схеме:



Вещество A из газовой фазы кинетически обратимо адсорбируется на поверхности и там происходит необратимая реакция первого порядка:

$$r = k_2[AC]_s = k_2\theta_{AC}[C]_0 = \frac{k_2Kp_A[C]_0}{1 + Kp_A} = \frac{k_2p_A[C]_0}{\frac{1}{K} + p_A}; \quad (20)$$

Уравнение (20) описывает схему Ленгмюра-Хиншельвуда. Она практически тождественна схеме Михаэлиса-Ментен. Субстрат - это вещество A, катализатор - это поверхность, и вместо $[E]_0$ в уравнение входит полное количество активных центров на единицу площади поверхности $[C]_0$. Все остальные обозначения - прежние:

$$\frac{k_2[S][E]_0}{K_M + [S]} \Leftrightarrow \frac{k_2p_A[C]_0}{\frac{1}{K} + p_A} = \frac{k_2p_A[C]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1} + p_A} \quad (21)$$

В схеме Михаэлиса-Ментен использовано условие квазистационарности, а в схеме Ленгмюра Хиншельвуда – квазиравновесия.

Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Субстратное торможение.

Р. стр. 117-122

Э.-К. стр. 330-333

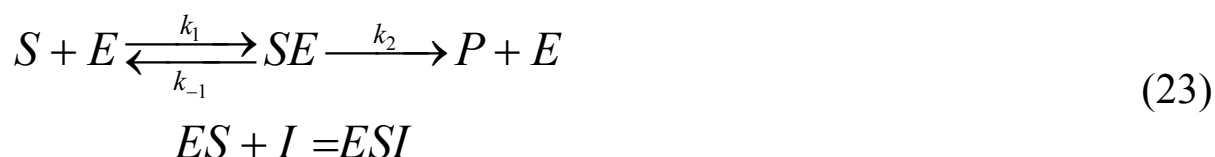
Схема Михаэлиса-Ментен усложняется другими реакциями, протекающими в системе.

1) Фермент может связываться ингибитором I в каталитически неактивный комплекс EI :



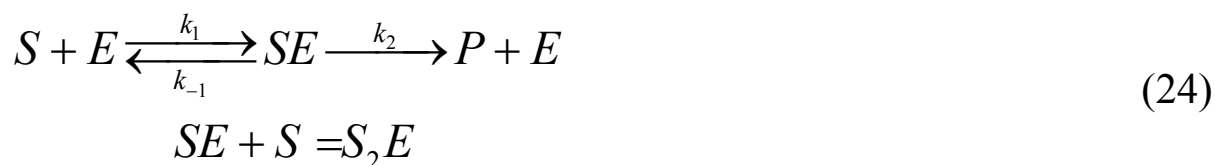
Это - конкурентное ингибирование. Два субстрата S и I конкурируют за место на катализаторе.

2) Ингибитор может связывать комплекс ES, мешая ему превращаться в продукт:



Эта схема называется неконкурентным ингибированием.

3) Наконец, сам субстрат может служить ингибитором комплекса, мешая комплексу превращаться в продукт:



Этот случай называется субстратным торможением.

Конкурентное ингибирование.

Рассмотрим схему (22). Используем предположения:

- для комплекса SE сохраняется условие квазистационарности;
- концентрации комплекса EI рассчитывается с помощью соответствующих условий квазиравновесия (см. выше!)
- в уравнении баланса для E учитывается комплекс EI.

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0
 \tag{25}$$

$$[IE] = K_I[E][I], [I]_0 \approx [I] \gg [EI] \quad (26)$$

$$\begin{aligned} [E] &= [E]_0 - [SE] - [IE] = \\ &[E]_0 - [SE] - K_I[I]_0[E] \end{aligned} \quad (27)$$

Из соотношений (25)-(27) получаем :

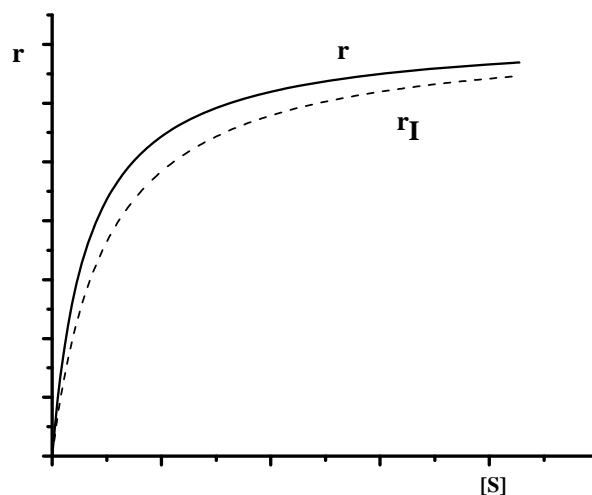
$$\begin{aligned} [E] &= \frac{[E]_0 - [SE]}{1 + K_I[I]_0}; \\ k_1[S] \times \frac{[E]_0 - [SE]}{1 + K_I[I]_0} &= (k_{-1} + k_2)[SE]; \\ k_1[S] \times \frac{[E]_0}{1 + K_I[I]_0} &= [SE] \times \left\{ (k_{-1} + k_2) + \frac{k_1[S]}{1 + K_I[I]_0} \right\} \\ [SE] &= \frac{k_1[S] \times \frac{[E]_0}{1 + K_I[I]_0}}{(k_{-1} + k_2) + \frac{k_1[S]}{1 + K_I[I]_0}} = \frac{[S] \times [E]_0}{K_M (1 + K_I[I]_0) + [S]}; \\ r_I &= \frac{k_2[S] \times [E]_0}{K_M^* + [S]} \end{aligned} \quad (28)$$

Вместо константы Михаэлиса K_M в уравнении появляется эффективная константа Михаэлиса K_M^* , причем,

$$K_M^* = K_M (1 + K_I[I]_0) > K_M \quad (29)$$

и скорость образования продукта, разумеется, в случае ингибирования будет меньше. Максимальная скорость останется прежней.

$$r_I = k_2[E]_0, [S] \gg K_M^* \quad (30)$$



Зависимость отношения начальных скоростей от концентрации ингибитора:

$$\frac{r}{r_I} = \frac{[S]_0 + K_M(1 + K_I[I]_0)}{[S]_0 + K_M} = 1 + \frac{K_M K_I}{[S]_0 + K_M} \times [I]_0 \quad (31)$$

Это - линейная зависимость, тангенс угла наклона позволяет рассчитать константу ингибирования, если известны концентрации субстрата и ингибитора и константа Михаэлиса.

Конкурентное ингибирование и схема Ленгмюра – Хиншельвуда.

Одновременная адсорбция на поверхности двух веществ по Ленгмюру описывается уравнением:

$$\theta_{AC} = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}; \quad (32)$$

Здесь θ_{AC} - доля мест на поверхности, занятая комплексами AC .

Теперь представим себе ситуацию в каталитической реакции:

$$r = \frac{k_2 K_A p_A [C]_0}{1 + K_A p_A + K_B p_B} = \frac{k_2 p_A [C]_0}{\frac{1}{K_A} (1 + K_B p_B) + p_A}; \quad (33)$$

Перед нами случай конкурентного ингибирования :

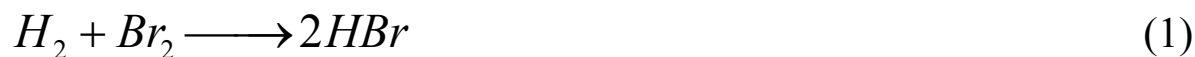
$$r \Leftrightarrow \frac{k_2[S][E]_0}{K_M(1 + K_I[I]_0) + [S]} \Leftrightarrow \frac{k_2 p_A [C]_0}{\frac{1}{K_A}(1 + K_B p_B) + p_A}; \quad (34)$$

Лекция 6

Р.стр. 96-99, 144-147.

Э.-К. стр. 349-361

См. файл «Цепные реакции.pdf»

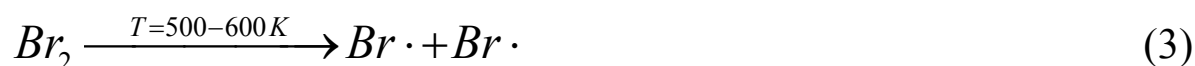
Цепные реакцииСтадии цепной реакции.*Инициирование цепной реакции.*

Образование свободных радикалов.

а) Под действием света:



б) Под действием температуры



в) Под действием температуры и катализатора



г) С помощью химической реакции:



Обычно, реакция инициирования имеет первый или нулевой порядок по веществу.

Нулевой порядок по концентрации Br_2 наблюдается в фотохимической реакции (2).

Реакция (5) имеет первый порядок по веществу

:

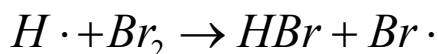
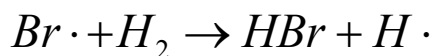
$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = k[RH][Co^{3+}]$$

Развитие цепи.

Звеном называются две или несколько последовательных реакции на участке развития цепи. В первой реакции звена некоторый радикал R должен быть реагентом, в последней –

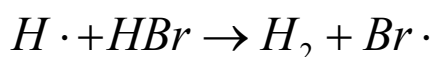
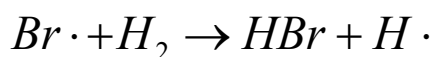
продуктом. Таким образом, в звене R не расходуется, и может снова и снова вступать в первую реакцию звена

Разветвленная реакция, два звена цепи (реакция (1))



и

(6)

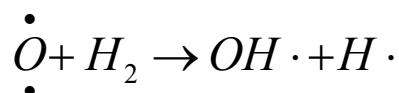
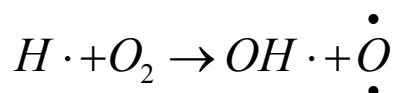


В обоих случаях радикал $Br \cdot$ начинает и заканчивает звено.

Разветвленная цепь. Для реакции



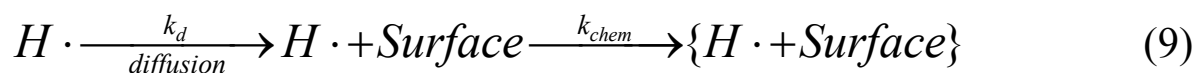
одно звено цепи:



Цепь начинает радикал $H \cdot$, а когда звено цепи закончено, у нас получено два радикала $H \cdot$ и радикал $OH \cdot$.

Обрыв цепи.

а) Гибель радикалов на стенках реактора - это процесс первого порядка по концентрации радикала:

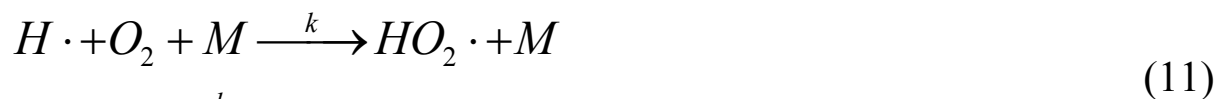


б) Рекомбинация в газовой фазе - это процесс второго порядка по концентрации радикалов и первого порядка по общему давлению:



Реакция (10) невозможна без участия третьей частицы М.

в) Обрыв может происходить и за счет образования неактивных радикалов:



«Верхняя» реакция (11) имеет первый порядок по концентрации радикала и второй порядок по общему давлению.

1) Форма сосуда и материал, из которого он сделан, могут влиять на скорость обрыва на поверхности (реакция (9)).

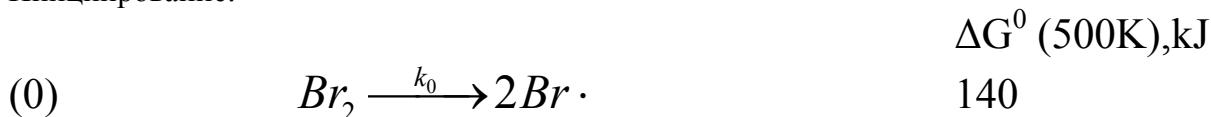
2) Примеси могут выступать в качестве эффективных захватчиков радикалов. В реакции возможен индукционный период. Он длится до тех пор, пока примеси не израсходуются.

3) Увеличение давления реагентов может приводить к ускорению реакции гибели в объеме, уменьшению концентрации свободных радикалов и снижению скорости реакции в целом (реакция (11)).

Реакция Боденштейна-Линде: неразветвленная цепная реакция водорода с бромом

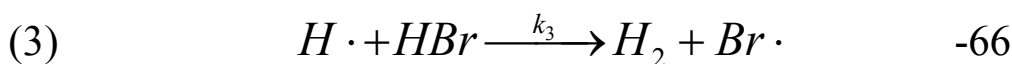
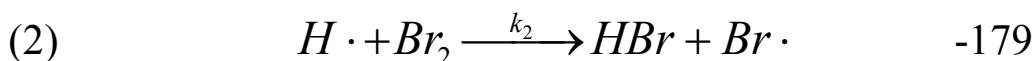
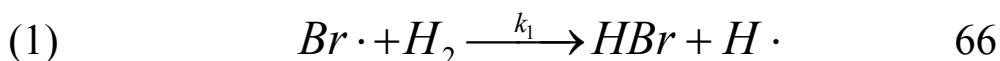


Инициирование:



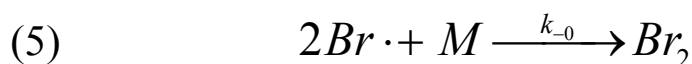
(Константа равновесия при 600K, $K \approx 10^{-14}$, $p(Br) = 10^{-7}$, $p(Br_2) = 1$)

Развитие цепи:

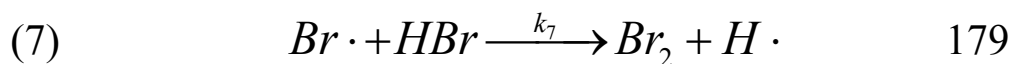
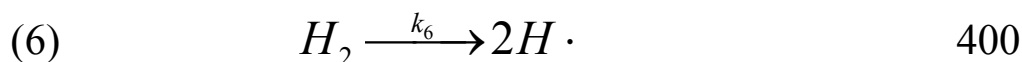


Возможные механизмы обрыва цепи:





Возможные элементарные стадии, не включенные в механизм из-за высокой положительной энергии Гиббса реакции:



Механизм реакции описывается с помощью уравнений (0) – (3).

Используем метод Боденштейна. Для скорости образования-исчезновения радикалов H получаем:

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = k_1[Br \cdot][H_2] - k_2[H \cdot][Br_2] - k_3[H \cdot][HBr] = 0 \quad (13)$$

$$[H \cdot] = \frac{k_1[Br \cdot][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}$$

Концентрацию $Br \cdot$ определяют, используя условие квазиравновесия в реакции



$$[Br \cdot] = \sqrt{[Br_2]K} \quad (15)$$

Для реакции образования продукта запишем:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1[Br \cdot][H_2] + k_2[H \cdot][Br_2] - k_3[H \cdot][HBr] \quad (16)$$

Подставляем концентрации радикалов $Br \cdot$ и $H \cdot$, полученные методами квазиравновесия и квазистационарности, соответственно, в уравнение для скорости:

$$\begin{aligned}
\frac{d[HBr]}{dt} &= k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2] + k_2 \frac{k_1[Br\cdot][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}[Br_2] - \\
&- k_3 \frac{k_1[Br\cdot][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}[HBr] = k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2] + \\
&+ k_2 \frac{k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}[Br_2] - \\
&- k_3 \frac{k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}[HBr] = \\
&k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2] \times \\
&\times \left(1 + \frac{k_2[Br_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]} - \frac{k_3[HBr]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]} \right) = \\
&k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2] \times \left(\frac{2k_2[Br_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]} \right) = \\
&\left(\frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right)
\end{aligned}
\tag{17}$$

Последнее соотношение хорошо совпадает с кинетическим уравнением, наблюдающимся в эксперименте.

Когда концентрация брома значительно выше, чем концентрация бромоводорода кислоты:

$$[Br_2] \gg [HBr]$$

$$\left(\frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \approx 2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2] \quad (18)$$

В другом предельном случае, когда концентрация реагентов мала, зато в системе накопились продукты реакции, получаем

$$[HBr] \gg [Br_2]$$

$$\left(\frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \approx 2k_1 \frac{k_2}{k_3} \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{3}{2}} [H_2] [HBr]^{-1} \quad (19)$$

Соотношения (18)-(19) доказывают, что реакция Боденштейна-Линде является реакцией переменного порядка. В самом начале реакции (соотношение 18) наблюдается первый порядок по H_2 и порядок 0.5 – по Br_2 . Затем, по мере протекания, порядки начинают меняться, и в конце (см. уравнение 19), когда продукт реакции, HBr , накопился в системе, реакция имеет первый порядок по H_2 , порядок 1.5 – по Br_2 и порядок (-1) по HBr .

Лекция 7.Разветвленные цепные реакции. Критические явления в разветвленных цепных реакциях.

Э.-К. стр. 380-383, 389-390.

Простое выражение для скорости образования радикалов:

$$\frac{d[A\cdot]}{dt} = r_0 + (f(p) - g(p))[A\cdot] \quad (1)$$

r_0 – постоянная скорость образования радикала на стадии зарождения цепи, $f(p)[A\cdot]$ – скорость образования радикала на стадии развития цепи, $g(p)[A\cdot]$ – скорость гибели радикала. f и g не зависят от концентрации радикалов, это функции общего давления p в системе. Получаем выражение для скорости изменения концентрации свободных радикалов:

$$\frac{d[A\cdot]}{r_0 + (f(p) - g(p))[A\cdot]} = dt$$

$$\ln \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} + [A\cdot] \right) - \ln \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} \right) = (f(p) - g(p))t \quad (2)$$

$$\left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} + [A\cdot] \right) = \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} \right) e^{(f(p) - g(p))t}$$

$$[A\cdot] = \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} \right) (e^{(f(p) - g(p))t} - 1)$$

Возможны три случая:

$$\text{а) } f > g; \text{ б) } f < g \quad \text{и в) } f = g. \quad (3)$$

Случай б) совпадает со случаем неразветвленной цепной реакции. Случай в) - пограничный. В случае а) концентрация радикалов со временем будет расти по экспоненте, скорость реакции в целом будет также нарастать, что в результате может привести к взрыву!

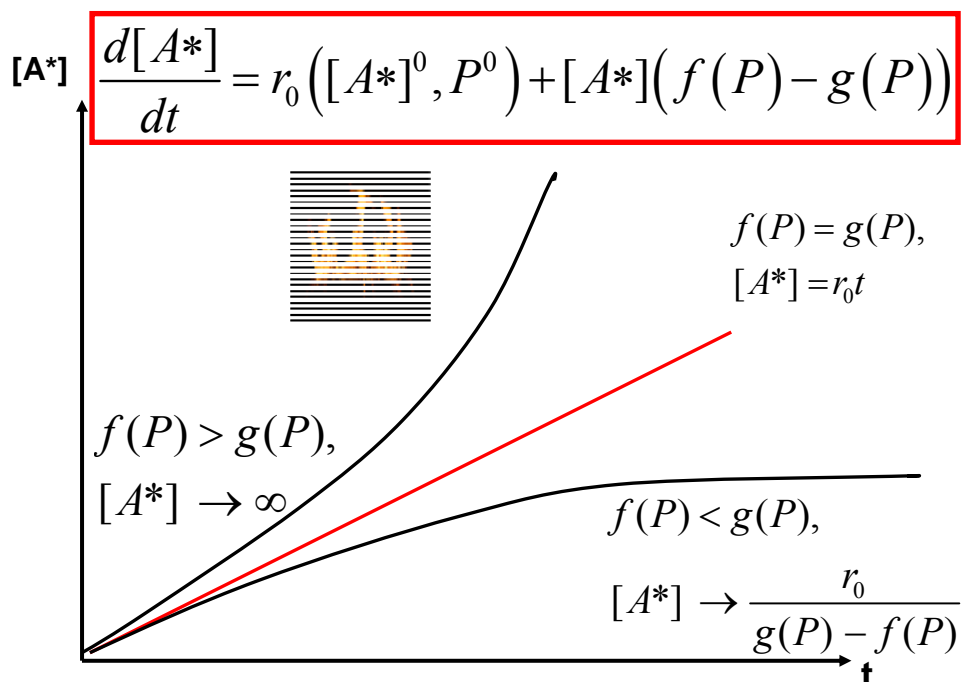


Рис.1 Зависимость концентрации свободных радикалов от времени при разветвленной цепной реакции. Три возможных режима.

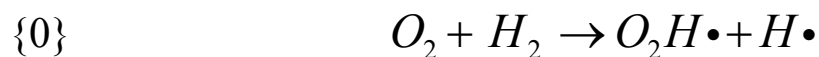
Реакция окисления водорода.

Механизм этой реакции представляется уравнениями:

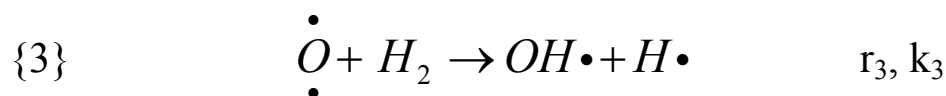
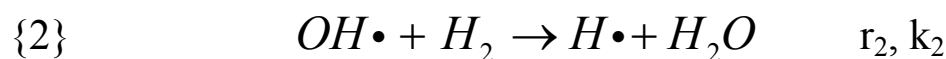
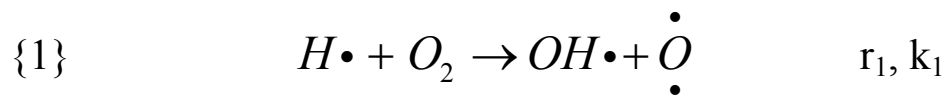
Зарождение цепи:



или



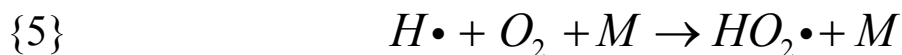
Развитие и разветвление цепи:



Уравнение для реакции гибели радикалов водорода на стенке можно записать как



Считается, что в объеме радикалы $H\cdot$ в основном гибнут в результате образования достаточно инертного радикала $O_2H\cdot$:



$$r_5 = k_5 [H\cdot][O_2][M]$$

Запишем уравнения для скорости образования всех трех свободных радикалов на стадии развития и разветвления цепи:

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = r_2 + r_3 - r_1$$

$$\frac{d[OH\cdot]}{dt} = r_1 + r_3 - r_2$$

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = r_1 - r_3$$

(5)

Считаем, что для двух радикалов, \dot{O} и $OH\cdot$, выполняется условие квазистационарности:

$$\frac{d[OH\cdot]}{dt} = r_1 + r_3 - r_2 = 0$$

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = r_1 - r_3 = 0$$

$$r_1 = r_3 ; r_1 + r_3 = r_2 \quad (6)$$

Отсюда следует, что

$$2r_1 = r_2 \quad (7)$$

На стадии развития и разветвления скорость образования $H\cdot$ пропорциональна концентрации этого радикала:

$$d[H\cdot]/dt = r_2 + r_3 - r_1 = r_2 = 2r_1 = 2k_1[H\cdot][O_2] \quad (8)$$

Для радикала водорода (считается, что радикалов водорода в системе больше всего!) следует записать полное уравнение баланса, включающее в себя и стадию иницирования $\{0\}$, и стадию гибели в двух вариантах $\{4\}$, $\{5\}$:

$$d[H\cdot]/dt = r_0 + 2k_1[H\cdot][O_2] - k_4[H\cdot] - k_5[H\cdot][O_2][M] \quad (9)$$

Условие стационарности для радикала $H\cdot$ не вводится.

Такой подход Семенов назвал методом полустационарных концентраций. Преобразуя (9), получаем

$$d[H\cdot]/dt = r_0 + [H\cdot] \{f(p) - g(p)\} \quad (10)$$

$$f(p) = 2k_1[O_2] = 2k_1\gamma p; \quad g(p) = k_4 + k_5[O_2][M] = k_4 + k_5^*\gamma p^2 \quad (11)$$

p – общее давление в системе, $\gamma = \frac{[O_2]}{p} = \frac{p_{O_2}}{RT} = \frac{1}{RT} \times \frac{p_{O_2}}{p}$ – коэффициент,

характеризующий долю кислорода в общей концентрации, в эксперименте γ остается

постоянным, $k_5^* = \frac{k_5}{RT}$, замена k_5 на k_5^* в уравнении (11) связана с переходом от

общей концентрации нейтральных молекул $[M]$ к общему давлению p .

Интегрируем (10):

$$[H\cdot] = \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} \right) \left(e^{(f(p) - g(p))t} - 1 \right) \quad (12)$$

$$f(p) > g(p), [H\cdot] \rightarrow \infty; \quad f(p) < g(p), [H\cdot] \rightarrow \left(\frac{r_0}{g(p) - f(p)} \right) \quad (13)$$

f и g зависят от общего давления в системе, соответственно, в первой и во второй степени. При различных значениях общего давления ($f-g$) может быть как больше, так и меньше нуля. Скорость реакции образования воды пропорциональна концентрации радикалов $H\bullet$.

На рисунке в координатах «давление-температура» схематически представлена кривая, внутри которой реакция окисления водорода происходит в режиме горения и взрыва.

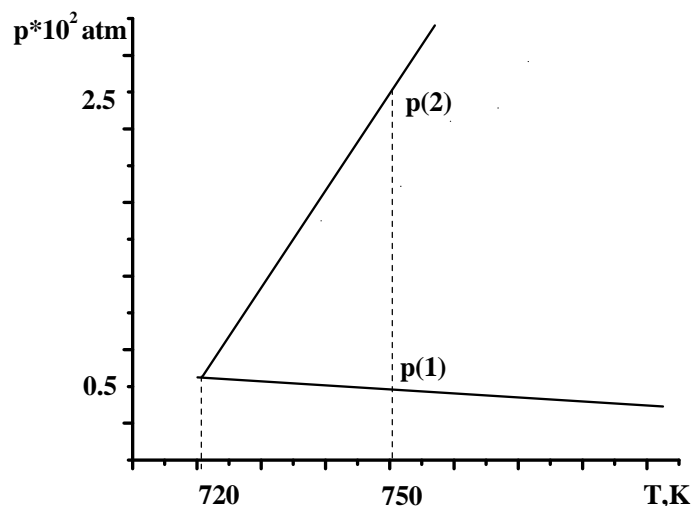


Рис.2. Полуостров воспламенения в системе $O_2 + H_2$.

При температуре 750 К и давлениях ниже $p(1)$ реакция идет весьма медленно. Она резко ускоряется вблизи критического давления $p(1)$, и между $p(1)$ и $p(2)$ при всех давлениях происходит горение. В этой области невозможно установить формальный порядок реакции по кислороду и водороду. При давлениях, выше $p(2)$ горение прекращается.

При низких давлениях самая быстрая стадия - гибель на стенках, добраться до стенок легко. С повышением давления растет скорость образования $H\bullet$ на стадии развития цепи, однако, чем выше давление, тем больше влияние реакции гибели в объеме:

$$f(p) - g(p) > 0 \text{ внутри кривой, } f(p) - g(p) < 0 \text{ "вне" кривой} \quad (14)$$

На самой кривой $f(p) - g(p) = 0$

$$2k_1\gamma p - k_4 - k_5^*\gamma p^2 = 0 \quad (15)$$

$p(1)$ и $p(2)$ определяются, как корни квадратного уравнения:

$$p_{1,2} = \frac{-2k_1\gamma \pm \sqrt{4k_1^2\gamma^2 - 4k_4k_5^*\gamma}}{-2k_5^*\gamma} \quad (16)$$

Дальнейшее упрощение состоит в том, что при расчете корней пренебрегают последовательно одним из механизмов гибели.

$$p_1 = k_4 / (2k_1\gamma), \quad k_5^*\gamma p^2 \approx 0, \quad p_2 = 2k_1/k_5^*, \quad k_4 \approx 0 \quad (17)$$

При давлениях ниже $p(1)$ условие $(f-g) < 0$ обеспечивается за счет гибели радикалов на стенке. При давлениях выше $p(2)$ реакцию сдерживает гибель в объеме. Зависимость критических давлений от температуры определяется температурной зависимостью констант скорости k_1, k_4, k_5^* . Константа скорости k_4 существенным образом зависит от отношения площади поверхности к объему системы, т.е. от формы сосуда.

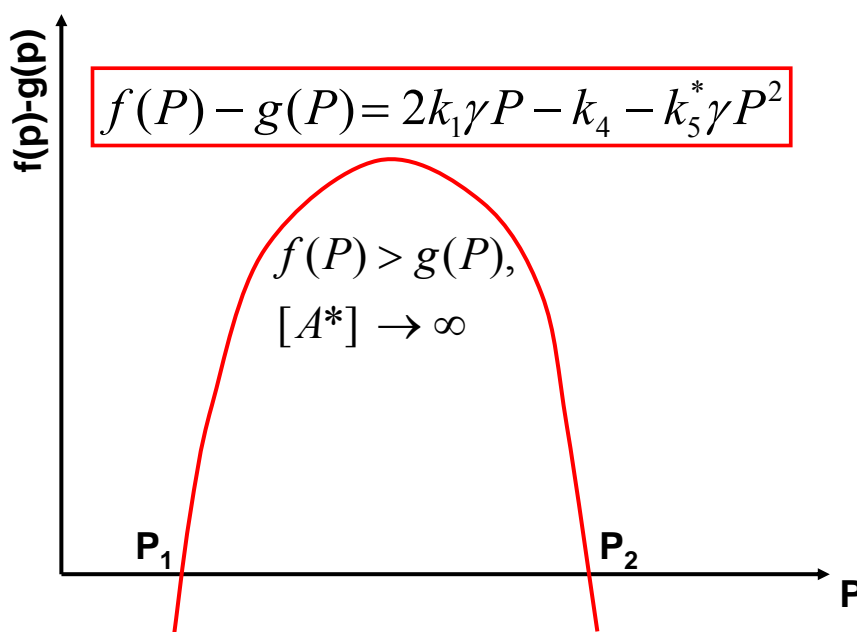


Рис.3. Функция $f(P) - g(P)$ (см. уравнение 15)

Реакторы идеального смешения и идеального вытеснения.

Проточный реактор – это открытая система. Реагенты подаются в реактор непрерывно с постоянной скоростью, продукты с постоянной скоростью - выводятся. Это может быть газовый поток, состоящий из инертного газа - носителя и вещества – реагента или поток жидкости, состоящий из инертного растворителя и растворенного в нем реагента.

Внутри системы в каждой точке происходит химическая реакция с участием A , вещество A передвигается внутри реактора с постоянной скоростью V_A , концентрация A непрерывно меняется вдоль реактора по координате l :

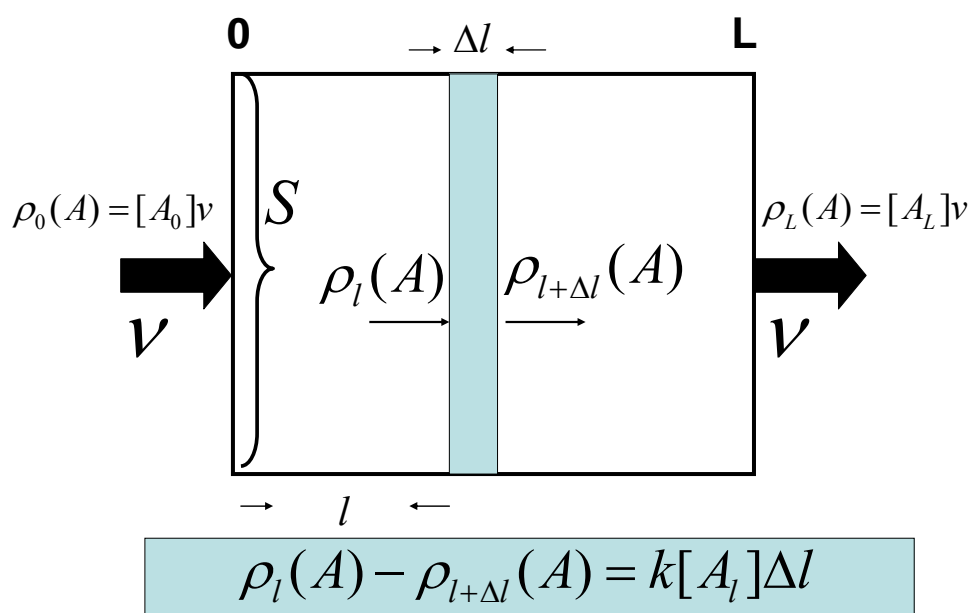


Рис. 4. Стационарное состояние в проточном реакторе. Реактор идеального вытеснения, в котором протекает необратимая реакция первого порядка.

Рассмотрим тонкий слой внутри реактора. Его левая граница находится на расстоянии l от левого края, а правая - на расстоянии $l + dl$. Слева в слой поступает поток вещества A , направо вещество A уходит:

$$\rightarrow \rho(A)_l \quad \rho(A)_{l+dl} \rightarrow$$

Поток имеет размерность [моль/ см² /сек].

Количество вещества в секунду, входящее и выходящее из малого объема:

$$\rightarrow \rho(A)_l S \quad \rho(A)_{l+dl} S \rightarrow$$

S - площадь поперечного сечения.

Из соображений размерности видно, что поток можно представить себе в виде произведения скорости движения вещества A на концентрацию A в сечении l :

$$\rightarrow v_A [A]_l S \quad v_A [A]_{l+dl} S \rightarrow$$

Что такое концентрация в сечении? За единицу времени через сечение проходит Δn_A молей вещества A , за тоже время проходит объем газа (жидкости), равный V (объемная скорость), тогда

$$\Delta n_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{sec}} \right) = \rho_A S; \quad V \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{sec}} \right) = v_A S \quad (18)$$

$$[A]_l = \frac{\Delta n_A}{V} = \frac{\rho_A S}{v_A S} = \frac{\rho_A}{v_A}$$

Внутри нашего тонкого слоя происходит химическая реакция, в которой реагент А расходуется:

$$-\left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{\text{хим}} = r_{\text{хим}} \quad (19)$$

В результате получаем уравнение баланса в следующем виде:

$$\frac{d[A]}{dt} dl S = \rho_l(A) S - \rho_{l+dl}(A) S - r_{\text{хим}} S dl \quad (20)$$

Изменение количества вещества А внутри тонкого слоя в единицу времени определяется «приходом» А слева минус «уходом» А вправо минус потерями за счет химической реакции:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{\rho_l(A) - \rho_{l+dl}(A)}{dl} - r_{\text{хим}} \quad (21)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d\rho_l(A)}{dl} + \left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{\text{хим}}, \quad dl \rightarrow 0$$

Условие стационарности, т.е. независимости концентрации от времени

$$-\frac{d\rho_l(A)}{dl} + \left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{\text{хим}} = 0, \quad (22)$$

$$-\frac{d\rho_l(A)}{dl} = -\left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{\text{хим}}$$

Используем соотношение (18)

$$-v_A \frac{d[A]}{dl} = - \left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{хим} \quad (23)$$

Скорость потока постоянна, концентрация A может непрерывно меняться по длине реактора. Предполагаем, что, не происходит перемешивание вещества внутри реактора, но внутри каждого тонкого слоя подобное перемешивание происходит. В *реакторе идеального вытеснения* перемешивание и диффузия внутри объема отсутствуют. В этом реакторе стационарная концентрация A непрерывно меняется вдоль оси l (см. уравнение (23) и рис. 4).

В *реакторе идеального смешения* концентрация A выравнивается по всему объему реактора с помощью мешалки. Уравнение (23) теряет смысл.

Необратимая реакция первого порядка в реакторах идеального смешения и вытеснения.

Реактор идеального вытеснения

Уравнение (23) можно записать как:

$$-v_A \frac{d[A]}{dl} = k[A] \quad (24)$$

Проинтегрируем по длине реактора:

$$\frac{d[A]}{[A]} = - \frac{k}{v_A} dl; \quad \ln \frac{[A]_l}{[A]_0} = - \frac{k}{v_A} l; \quad (25)$$

$$[A]_l = [A]_0 e^{-\frac{k}{v_A} l}$$

Можно вычислить значение концентрации на выходе:

$$[A]_L = [A]_0 e^{-\frac{k}{v_A} L} = [A]_0 e^{-k\tau} \quad (26)$$

$\tau = \frac{L}{v_A}$ - среднее время пребывания частицы в реакторе.

Измерив концентрацию на выходе из реактора, определяем константу скорости:

$$\frac{\ln \frac{[A]_L}{[A]_0}}{\tau} = -k \quad (27)$$

Реактор идеального смешения.

Полное изменение количества A внутри реактора равно:

$$\frac{d[A]_L}{dt} LS = v_A S[A]_0 - v_A S[A]_L - r_{xum} LS; \quad (28)$$

Условие стационарности (постоянство концентрации A внутри реактора) имеет вид

$$\frac{d[A]_L}{dt} LS = 0 = v_A S[A]_0 - v_A S[A]_L - r_{xum} LS; \quad (29)$$

$$[A]_0 - [A]_L = r_{xum} \frac{L}{v_A}$$

Пусть наша реакция необратима и имеет первый порядок по A , тогда

$$[A]_0 - [A]_L = k[A]_L \frac{L}{v_A} \quad (30)$$

Перед нами уравнение баланса массы по компоненту A при условии, что концентрация A во всем реакторе и на выходе из реактора одинакова и не зависит от времени. Отсюда легко получить выражение для константы скорости:

$$\frac{\{[A]_0 - [A]_L\}}{[A]_L \times \tau} = k \quad (31)$$

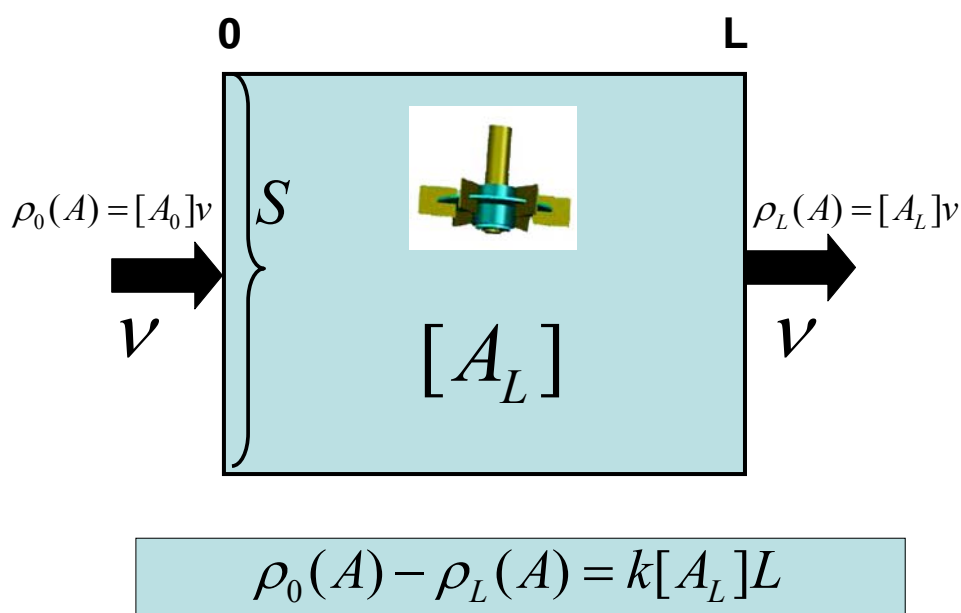


Рис. 5. Стационарное состояние внутри проточного реактора. Необратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.

Сравним выражения, полученные в реакторах двух типов:
Идеальное вытеснение:

$$-\ln \frac{[A]_L}{[A]_0} \frac{1}{\tau} = \ln \frac{[A]_0}{[A]_L} \frac{1}{\tau} = k$$

Идеальное смешение

$$\frac{[A]_0 - [A]_L}{[A]_L} \frac{1}{\tau} = \left(\frac{[A]_0}{[A]_L} - 1 \right) \frac{1}{\tau} = k \quad (32)$$

$$\text{При } \frac{[A]_0}{[A]_L} \rightarrow 1, \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]_L} \rightarrow \frac{[A]_0}{[A]_L} - 1$$

$$(\ln x \approx x - 1, \quad x \rightarrow 1)$$

Концентрации на выходе в обоих реакторах совпадают.

Если скорость велика и реактор «короткий» $[A]_L \rightarrow [A]_0$. Наоборот, в «длинном» реакторе в обоих случаях успевает прореагировать все вещество и $[A]_L \rightarrow 0$. Можно показать, что реактор идеального вытеснения эффективнее реактора идеального

смешения. Например, при одинаковой длине, скорости потока, константе скорости и небольших τ на выходе получаем:

$$\frac{[A]_{L, \text{выт}}}{[A]_{L, \text{смеш}}} = \frac{[A]_0 e^{-k\tau}}{\frac{[A]_0}{1+k\tau}} = \frac{1+k\tau}{1+k\tau + (k\tau)^2/2! + \dots} < 1 \quad (33)$$

На выходе реактора идеального вытеснения концентрация А ниже. Это означает, что в реакторе идеального вытеснения больше вещества А превратилось в В.

Обратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.

Пусть наша реакция обратима, и имеет первый порядок в обе стороны:

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

Получим выражение для отношения стационарных концентраций В и А в реакторе идеального смешения. Запишем условие стационарности для продукта В внутри реактора:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} SL &= (k_1[A]_L - k_{-1}[B]_L) SL - [B]_L v_A S; \\ \frac{d[B]}{dt} &= 0 = (k_1[A]_L - k_{-1}[B]_L) - [B]_L \frac{1}{\tau} \\ [B]_L &= [A]_0 - [A]_L = (k_1[A]_L - k_{-1}[B]_L) \tau \\ \frac{[B]_L}{[A]_L} &= \left(k_1 - k_{-1} \frac{[B]_L}{[A]_L} \right) \tau \\ \frac{[B]_L}{[A]_L} (1 + k_{-1}\tau) &= k_1\tau; \quad \frac{[A]_L}{[B]_L} = \frac{1}{k_1\tau} + \frac{1}{K} \end{aligned} \quad (34)$$

Построим график зависимости $\frac{[A]_L}{[B]_L} \rightarrow \frac{1}{\tau}$. Для этого будем менять скорость потока

и, следовательно, время τ . Угол наклона линейной зависимости даст нам константу скорости, отрезок - константу равновесия. Таким образом, реактор идеального смешения позволяет определять константы скорости прямой и обратной реакции.

Лекция 8

Установление стационарного состояния в реакторе идеального смешения.

Рассмотрим, как меняются концентрации продукта $[B]$ в реакторе идеального смешения, где происходит необратимая реакция первого порядка.

$$a) \frac{d[B]}{dt} SL = (k_1[A]) SL - [B]v_A S;$$

$$b) \frac{d[B]}{dt} = (k_1 \{ [A]_0 - [B] \}) - [B] \frac{1}{\tau}$$

$$c) \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 - \left(\left\{ k_1 + \frac{1}{\tau} \right\} [B] \right)$$

$$d) \ln \left(\frac{k_1[A]_0 - [B]}{k_1 + \frac{1}{\tau}} \right) - \ln \left(\frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_{-1} + \frac{1}{\tau}} \right) = - \left\{ k_1 + \frac{1}{\tau} \right\} t \quad (1)$$

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

Уравнение (1e) показывает, что с течением времени концентрация $[B]$ в реакторе выйдет на стационарное значение

$$[B]_{cm} = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + \frac{1}{\tau}} \quad (2)$$

Линейный анализ устойчивости стационарного состояния.

На примере необратимой реакции первого порядка в реакторе идеального смешения обсудим вопрос об устойчивости стационарного состояния. Пусть в реакторе достигнуты стационарные концентрации $[B]_{ст}$ и $[A]_{ст}$. Затем условие стационарности нарушается, в систему вводится небольшое количество вещества B , и его концентрация увеличивается на

[b]. Посмотрим, как будет после этого меняться со временем концентрация В в нашем реакторе:

$$\begin{aligned}
 a) & [B] \rightarrow [B]_{cm} + [b] \\
 b) & \frac{d[B]_{cm}}{dt} = k_1 \{ [A]_0 - [B]_{cm} \} - \frac{1}{\tau} [B]_{cm} = 0 \\
 c) & \frac{d\{ [B]_{cm} + [b] \}}{dt} = k_1 \{ [A]_0 - [B]_{cm} \} - \frac{1}{\tau} [B]_{cm} - \left(k_1 + \frac{1}{\tau} \right) [b] \\
 d) & \frac{d[b]}{dt} = - \left(\frac{1}{\tau} + k_1 \right) [b] \\
 e) & [b](t) = [b](t=0) \times e^{-\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)t}; \\
 & [b](t) \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty
 \end{aligned} \tag{3}$$

Соотношение (3e) показывает, что с течением времени наша система вернется в исходное стационарное состояние с концентрацией $[B]_{ст}$. «Возмущение» $[b]$ исчезнет за счет кинетических процессов, протекающих в системе. Стационарное состояние в реакторе идеального смешения, описываемое уравнением (2) – устойчиво. Бывают, однако, и неустойчивые стационарные состояния.

Рассмотрим задачу об определении устойчивости стационарного состояния в более общем виде.

Пусть в открытой системе скорость изменения концентрации промежуточного продукта описывается уравнением

$$\frac{d[B]}{dt} = Z([B]) \tag{4}$$

$Z([B])$ – это некоторая функция от концентрации В. Например, в реакторе идеального смешения такой функцией является выражение в правой части (1b).

В стационарном состоянии получаем

$$\frac{d[B]_{cm}}{dt} = Z([B]_{cm}) = 0 \tag{5}$$

Рассмотрим состояние, в котором концентрация B отличается от стационарной на небольшую величину $[b]$:

$$\frac{d\{[B]_{cm} + [b]\}}{dt} = Z([B]_{cm} + [b]) \approx Z([B]_{cm}) + \left(\frac{dZ}{d[B]}\right)_{cm} [b] \quad (6)$$

В правой части уравнения мы разложили функцию Z в ряд Тейлора и ограничились первыми двумя слагаемыми ряда, поскольку $[b]$ мало. Сравниваем (4) и (5) и получаем

$$\frac{d\{[b]\}}{dt} = \left(\frac{dZ}{d[B]}\right)_{cm} [b] \quad (7)$$

Решением уравнения (6) будет функция

$$[b](t) = [b]_0 e^{\left(\frac{dZ}{d[B]}\right)_{cm} t} \quad (8)$$

Если производная в показателе степени экспоненты отрицательна, функция $[b](t)$ со временем обратится в ноль, т.е. стационарное состояние будет устойчивым. Наоборот, если производная положительна, $[b](t) \rightarrow \infty$ при $t \rightarrow \infty$, и стационарное состояние является неустойчивым (см. рис.1). Уравнения (4)-(8) – простой пример линейного анализа устойчивости стационарного состояния. В более сложных случаях функция Z будет зависеть от концентраций нескольких промежуточных продуктов, для анализа нужно будет использовать частные производные и т.д. «Линейность» означает, что в уравнении (5) мы пренебрегаем уже третьим слагаемым в ряду Тейлора (см. выше). Оно будет содержать квадрат $[b]$, т.е. будет нелинейным. Если использовать уравнения (5) и (6) для анализа стационарного состояния в реакторе идеального смешения, то уравнение (7) будет иметь вид (2e).

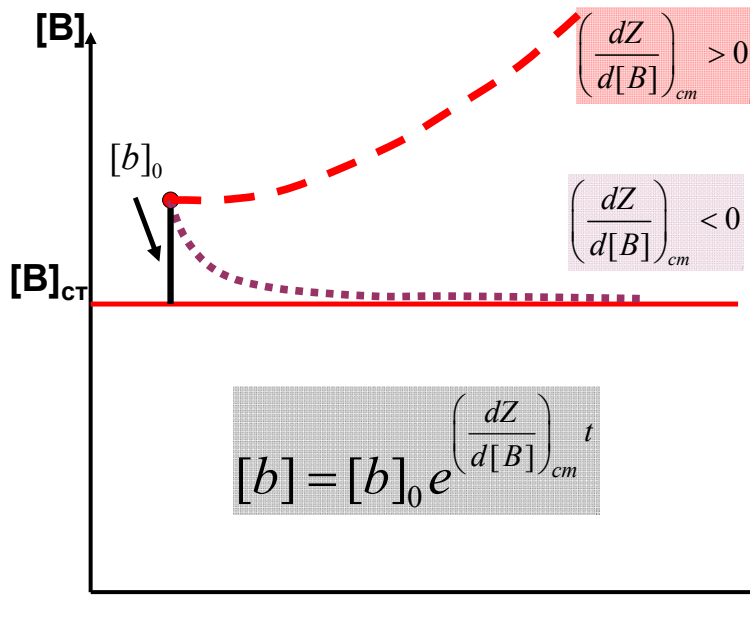


Рис. 1. Вид зависимости $[b](t)$ для устойчивого (коричневые точки) и неустойчивого (красный пунктир) стационарных состояний. Устойчивость определяется знаком производной $\left(\frac{dZ}{d[B]}\right)_{cm}$.

Устойчивое и неустойчивое стационарные состояния. Переход из одного стационарного состояния в другое. Точки бифуркации.

В качестве примера рассмотрим открытую систему вдали от состояния равновесия. Пусть химические превращения промежуточного продукта X в нашей системе описываются уравнениями:



Концентрация реагента A в открытой системе поддерживается постоянной. Удаленность от равновесия позволяет пренебречь обратными реакциями.

Условие стационарности для промежуточного продукта записывается как

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][X] - k_2[X] - k_3[X]^3 = 0
 \tag{10}$$

Как видим, стационарная концентрация промежуточного продукта определяется решением неполного кубического уравнения в правой части (10). Введем параметр R

$$R = k_1[A] - k_2$$

и перепишем уравнение (9)

$$\frac{d[X]}{dt} = R[X] - k_3[X]^3 = 0 \quad (11)$$

Параметр R можно менять, изменяя концентрацию $[A]$ в системе. Полагаем, что $[A]$ не зависит от времени, но устанавливается на заданном уровне. Это – внешний управляющий параметр.

Какие стационарные значения концентрации возможны? Если $R < 0$, возможно единственное, тривиальное решение:

$$R < 0; \quad [X]_{cm} = 0 \quad (12)$$

Концентрация промежуточного продукта в этом случае должна быть нулевой (с точки зрения химика – это бессмыслица, пример формальный!).

Если $R > 0$ возможны три стационарных состояния:

$$R > 0; \quad [X]_{cm} = 0; \quad [X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}} \quad (13)$$

Состояние с отрицательным значением квадратного корня бессмысленно с точки зрения химии. Однако, мы продолжим пока его рассматривать, как возможное.

Точка $R = 0$ - переходная, левее на оси R существует одно стационарное значение, правее – три (см. рис. 2).

Проведем анализ устойчивости стационарных состояний с помощью соотношения (7) и (8).

$$Z = R[X] - k_3[X]^3; \quad \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R - 3k_3[X]_{cm}^2 \quad (14)$$

Для стационарного состояния с $[X]_{ст.} = 0$ получаем

$$[X]_{cm} = 0; \quad \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R \quad (15)$$

Это состояние существует и при положительных, и при отрицательных значениях R . Оно устойчиво при $R < 0$ и неустойчиво при $R > 0$. При $R = 0$ это стационарное состояние теряет устойчивость.

Стационарные состояния с $[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}$ существуют только при $R > 0$. Их

устойчивость определяется соотношением

$$[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}; \quad \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R - 3k_3 \frac{R}{k_3} = -2R < 0 \quad (16)$$

Оба стационарных состояния устойчивы.

Таким образом, при значении параметра $R = 0$, происходят два события:

- 1) У системы появляются два новых устойчивых стационарных состояния с

$$[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}.$$

- 2) Уже существовавшее устойчивое стационарное состояние с $[X]_{cm} = 0$ теряет свою устойчивость.

Точка с $R = 0$ называется *точкой бифуркации* системы.

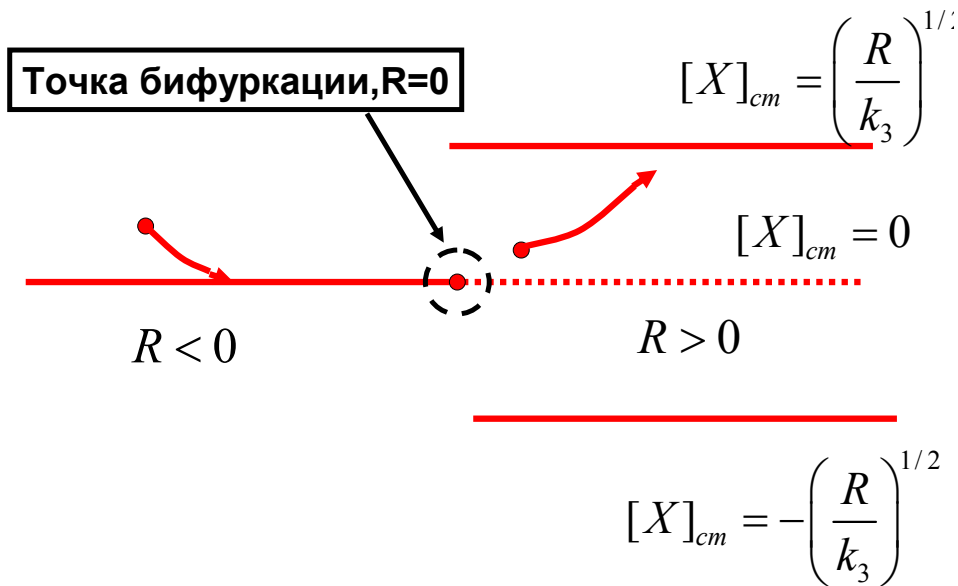


Рис. 2. Система с тремя стационарными состояниями и точкой бифуркации. Стрелками показана эволюция системы в стационарном состоянии с $[X]_{ст}=0$ по разные стороны от точки бифуркации.

В точке бифуркации поведение системы меняется и начинает подчиняться новым законам. Если при $R < 0$ состояние с $[X]_{cm} = 0$ было устойчивым, и система «гасила» любые флуктуации концентрации, то при $R > 0$ минимальное случайное воздействие заставляет её покинуть состояние с $[X]_{cm} = 0$ и постепенно переместиться в одно из новых устойчивых

стационарных состояний с $[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}$. Перемещение в новое стационарное

состояние будет описываться кинетическими уравнениями, соответствующими схеме (8). Какое из двух новых стационарных состояний выберет для себя система? Это определяется направлением первичной *случайной* флуктуации.

Поняв это, мы можем забыть о нелепом стационарном состоянии с $[X]_{cm} = -\sqrt{\frac{R}{k_3}} < 0$,

и говорить в нашем примере лишь о состоянии $[X]_{cm} = +\sqrt{\frac{R}{k_3}}$.

Рассуждение об эволюции системы вблизи точек бифуркации очень популярно в различных областях науки, включая и гуманитарные.

Открытая система вдали от равновесия, обладающая набором стационарных состояний и точек бифуркации является примером *диссипативной структуры*. Согласно определению И.Р. Пригожина, диссипативная структура – это пространственно- временное образование в неравновесной системе.

Открытая система в стационарном состоянии постоянно производит энтропию и понижает (рассеивает, *диссипирует*) за счет этого свою энергию Гиббса, однако эти производство и понижение компенсируются за счет обмена веществом с окружающей средой. Полная энтропия и энергия Гиббса системы «искусственно» поддерживаются постоянными. Система (диссипативная структура) не может двигаться к состоянию равновесия. В нашем примере поддерживаются на постоянном уровне концентрации **A** и **B**.

Разделение оптических изомеров. Схема Франка.

Диссипативная структура, называемая схемой Франка, может в принципе объяснять механизм появления неравных концентраций энантиомеров в природе. Известно, что существуют **L** и **D** - изомеры. У них разная хиральность:

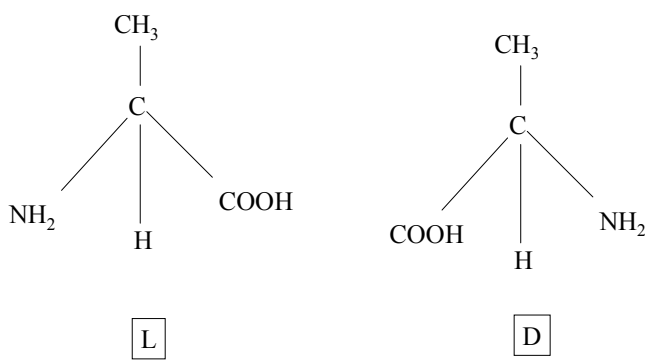


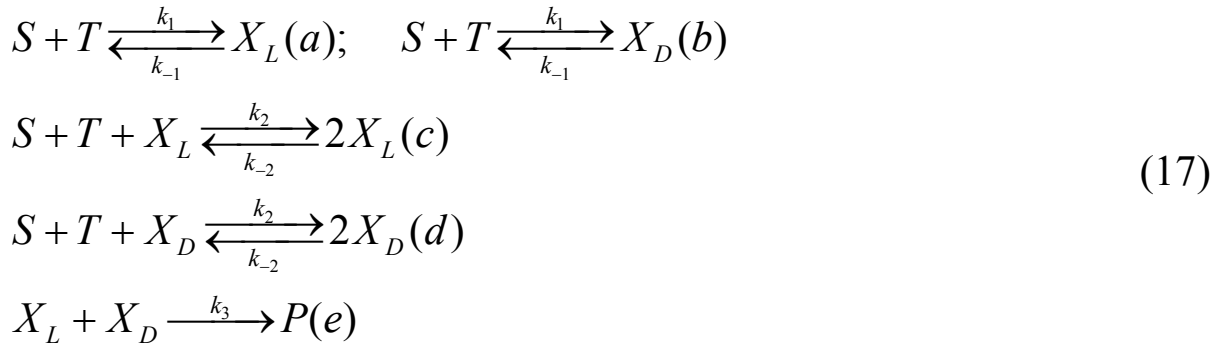
Рис. 3 Энантиомеры аланина.

В природе существует загадочное разделение энантиомеров: в жизнедеятельности участвуют только **L** изомеры. В ДНК входят только **D** - молекулы.

Химически энантиомеры тождественны. Константа равновесия их взаимного превращения, практически, равна единице. В закрытой системе мы приходим к равновесию, где концентрации **L** и **D** равны. Это – рацемическая смесь, рацемат.

В открытой неравновесной системе могут существовать стационарные состояния с разными концентрациями правого и левого изомеров.

Запишем такую схему:



Константы скорости в реакциях (a) и (b) и (c), (d) одинаковы. S и T - ахиральные молекулы. Их концентрации в открытой системе поддерживаются постоянными.

Для стационарных концентраций L и D можно записать:

$$\begin{aligned}
 d[X_L]/dt = \\
 k_1[S][T] - k_{-1}[X_L] + k_2[S][T][X_L] - k_{-2}[X_L]^2 - k_3[X_L][X_D] = 0
 \end{aligned} \tag{18}$$

$$\begin{aligned}
 d[X_D]/dt = \\
 k_1[S][T] - k_{-1}[X_D] + k_2[S][T][X_D] - k_{-2}[X_D]^2 - k_3[X_L][X_D] = 0
 \end{aligned} \tag{19}$$

Уравнения (17) и (18) выглядят одинаково. Однако, в схеме Франка возможно существование стационарных состояний с неравными концентрациями оптических изомеров.

Выполним простые арифметические операции. Разделим правую и левую часть уравнений (18) и (19) пополам, а затем сложим два уравнения и вычтем (19) из (18). Получим, уравнения (20a), результат вычитания, и (20b) – результат сложения:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad \frac{d\alpha}{dt} &= -k_{-1}\alpha + k_2\lambda\alpha - 2k_{-2}\alpha\beta = 0 \\
 (b) \quad \frac{d\beta}{dt} &= k_1\lambda - k_{-1}\beta + k_2\lambda\beta - k_{-2}(\alpha^2 + \beta^2) - k_3(\beta^2 - \alpha^2) = 0
 \end{aligned} \tag{20}$$

В уравнениях (20a) и (20) использованы следующие обозначения:

$$\lambda = [S][T]; \quad \alpha = \frac{[X_L] - [X_D]}{2}; \quad \beta = \frac{[X_L] + [X_D]}{2}$$

Посмотрим на уравнение (20a). Оно определяет разность концентрации изомеров L и D. Каковы возможные стационарные значения α ? Очевидно, что левая часть уравнения (20a)

будет равняться нулю при $\alpha_{\text{ст}} = 0$. Это тривиальное решение. В таком стационарном состоянии концентрации энантиомеров равны. Однако, есть и другие стационарные состояния, где $\alpha_{\text{ст}}$ нулю не равна:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= 0 \\ k_{-1} + k_2\lambda - 2k_{-2}\beta &= 0 \\ \alpha_{\text{ст}} &\neq 0 \end{aligned} \tag{21}$$

Уравнения (20) могут дать три возможных стационарных значения «альфа» из которых два – ненулевые. При изменении параметра «лямбда» система достигает точки бифуркации. Возникают устойчивые стационарные состояния с $\alpha_{\text{ст}} \neq 0$. Одновременно, стационарное состояние с $\alpha_{\text{ст}} = 0$ становится неустойчивым (см. Рис.4).

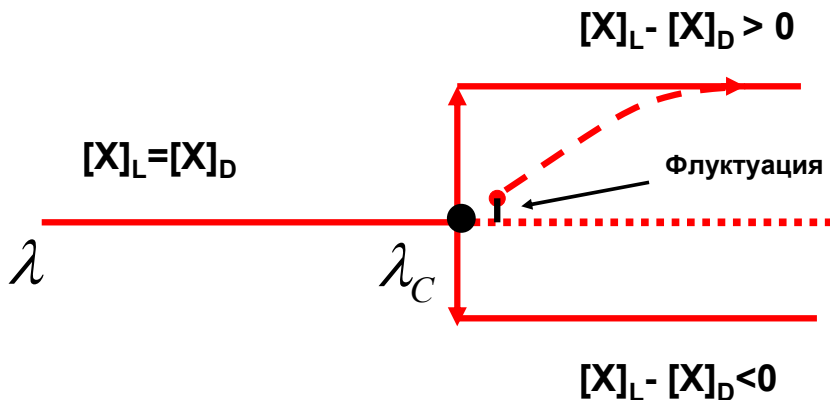


Рис. 4. Схема Франка. При $\lambda = \lambda_c$ наблюдается точка бифуркации.

В точке бифуркации стационарное состояние с равными концентрациями зеркальных изомеров становится неустойчивым, и малые отклонения по концентрации приводят к переходу в новые стационарные состояния со значительной разницей концентраций левого и правого изомеров!

Такая простая схема может привести к пространственному разделению энантиомеров в природе. Возможность её реализации не доказана, но важно понимать, как может работать подобный простой механизм.

Система Франка – пример диссипативной структуры. Профессор Пригожин подчеркивает, что подобная структура может быть более упорядоченной, чем равновесное состояние в той

же системе. Действительно, достижение равновесия в системе Франка приведет к беспорядочному перемешиванию энантиомеров. Наоборот, в стационарных состояниях вдали от равновесия возможно получения «чистых» фракций энантиомеров.

Колебательные реакции.

В колебательных реакциях концентрации некоторых участников (промежуточных продуктов!) изменяются во времени по периодическому закону. Периодических, незатухающих колебаний в закрытой системе быть не может. Это противоречило бы Второму закону. Однако, если система открыта, и концентрации реагентов и продуктов искусственно поддерживаются постоянными, то могут возникнуть периодические колебания концентраций промежуточных продуктов около стационарных значений.

Еще в тридцатые годы была известна кинетическая схема, которая приводит к колебательному изменению концентраций.

Схема Лоттжа-Вольтерра включает в себя следующие реакции в открытой системе:



Концентрации A , B поддерживаются постоянными. Мы находимся вдали от равновесия, поэтому обратные реакции можно не включать в кинетическую схему. Система приходит в состояние, где для промежуточных продуктов X и Y выполняется условие стационарности.

$$(a) \quad d[X]/dt = k_1[A][X] - k_2[Y][X] = 0$$

$$(b) \quad d[Y]/dt = k_2[X][Y] - k_3[Y][B] = 0 \quad (23)$$

Уравнение (23a) даст условие стационарности для $[Y]$, (23b) – для $[X]$

$$(a) \quad [Y]_{ст} = k_1[A]/k_2$$

$$(b) \quad [X]_{ст} = k_3[B]/k_2 \quad (24)$$

Проведем линейный анализ устойчивости стационарного состояния (23). В этом случае мы должны записать по аналогии с уравнениями (3) и (6)

$$(a) \quad \frac{d[X]}{dt} = Z_1([X],[Y]); \quad \frac{d[x]}{dt} = \left(\frac{\partial Z_1}{\partial X}\right)_{cm} [x] + \left(\frac{\partial Z_1}{\partial Y}\right)_{cm} [y] \quad (25)$$

$$(b) \quad \frac{d[Y]}{dt} = Z_2([X],[Y]); \quad \frac{d[y]}{dt} = \left(\frac{\partial Z_2}{\partial X}\right)_{cm} [x] + \left(\frac{\partial Z_2}{\partial Y}\right)_{cm} [y]$$

Z_1 и Z_2 – это правые части уравнений (23) (a),(b). Посчитаем четыре частных производных в стационарном состоянии

$$\left(\frac{\partial Z_1}{\partial X}\right)_{cm} = k_1[A] - k_2[Y_{cm}] = 0, \quad \left(\frac{\partial Z_1}{\partial Y}\right)_{cm} = -k_2[X_{cm}] = -k_3[B] \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial Z_2}{\partial X}\right)_{cm} = k_2[Y_{cm}] = k_1[A], \quad \left(\frac{\partial Z_2}{\partial Y}\right)_{cm} = k_2[X_{cm}] - k_3[B] = 0$$

Имея под рукой частные производные, уравнения (25) можно упростить:

$$(a) \quad \frac{d[x]}{dt} = -k_3[B][y] \quad (27)$$

$$(b) \quad \frac{d[y]}{dt} = k_1[A][x]$$

Преобразуем систему (27)

$$(a) \frac{d^2[x]}{dt^2} = -k_3[B] \frac{d[y]}{dt} = -k_3[B]k_1[A][x]$$

$$\lambda = k_3[B]k_1[A] > 0, \tag{28}$$

$$(b) \frac{d^2[x]}{dt^2} + \lambda[x] = 0$$

Попробуем найти решение уравнения (28)(b) в виде $[x] = e^{lt}$. Тогда

$$l^2 e^{lt} + \lambda e^{lt} = 0; \quad l = (-\lambda)^{1/2}$$

По условию задачи $\lambda > 0$, $-\lambda < 0$, следовательно, l есть корень квадратный из отрицательного числа, т.е. число комплексное. Экспонента «в степени комплексное число» – это тригонометрическая функция. Простая подстановка показывает, что общее решение уравнения (28) имеет вид

$$[x](t) = C_2 \sin(\lambda^{1/2} t) + C_1 \cos(\lambda^{1/2} t) \tag{29}$$

Подстановка $[x](t)$ из (29) в выражение (27а) позволяет определить $[y](t)$

$$[y](t) = -(C_2 \lambda^{1/2} / k_3[B]) * \cos(\lambda^{1/2} t) + (C_1 \lambda^{1/2} / k_3[B]) \sin(\lambda^{1/2} t) \tag{30}$$

Начальные условия

$$t = 0, \quad [y](t=0) = [y]_0, \quad [x](t=0) = [x]_0$$

позволят определить константы:

$$C_1 = [x]_0 \text{ (из уравнения (29));}$$

$$C_2 = -[y]_0 * k_3[B] / (\lambda^{1/2}) = -[y]_0 * (k_3[B] / k_1[A])^{1/2} \text{ (из уравнения (30))}$$

Окончательно получаем:

$$[x](t) = -[y]_0 * (k_3[B] / k_1[A])^{1/2} \sin(\lambda^{1/2} t) + [x]_0 \cos(\lambda^{1/2} t)$$

$$[y](t) =$$

$$([y]_0 * (k_3[B] / k_1[A])^{1/2} / k_3[B] * \lambda^{1/2}) * \cos(\lambda^{1/2} t) + ([x]_0 \lambda^{1/2} / k_3[B]) \sin(\lambda^{1/2} t)$$

$$([y]_0 * \cos(\lambda^{1/2} t) + \{[x]_0 (k_1[A] / k_3[B])^{1/2}\} \sin(\lambda^{1/2} t)) \quad (31)$$

Итак, в нашей системе концентрации промежуточных продуктов будут испытывать незатухающие колебания. Это означает, что концентрации не стремятся вернуться к своим стационарным значениям. Напомним, что $[X]_0(t)$ и $[Y]_0(t)$ есть малые отклонения от стационарных концентраций в системе, начальные флуктуации концентрации. Вот, как выглядят кинетические кривые:

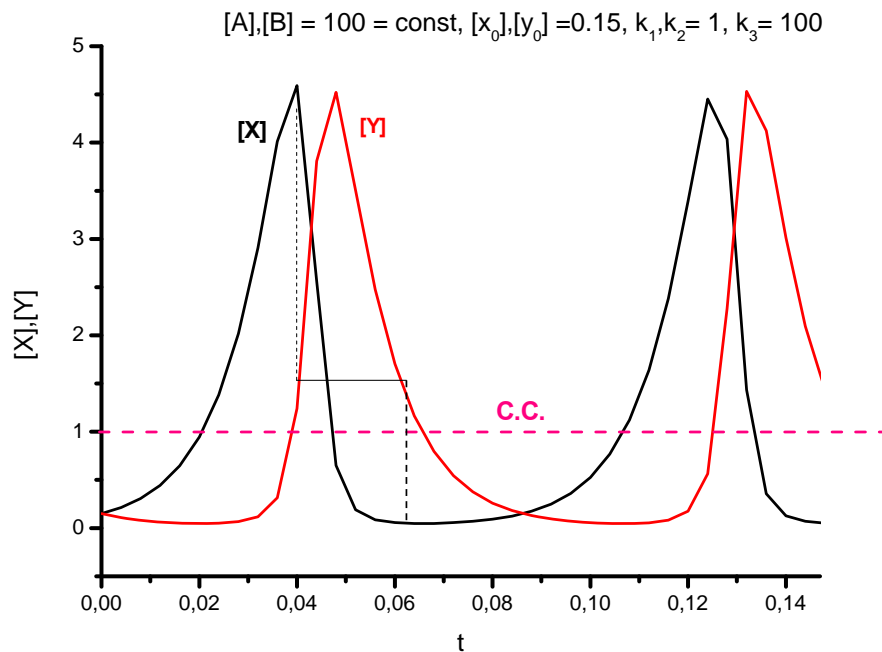


Рис. 5. Кинетические кривые для промежуточных продуктов в системе Лотка-Вольтерра. Вверху приведены константы, использованные в расчете.

Для описания подобного рода зависимостей удобно использовать графики в координатах $[y](t) - [x](t)$, *фазовый портрет* системы. В нашем случае получаем:

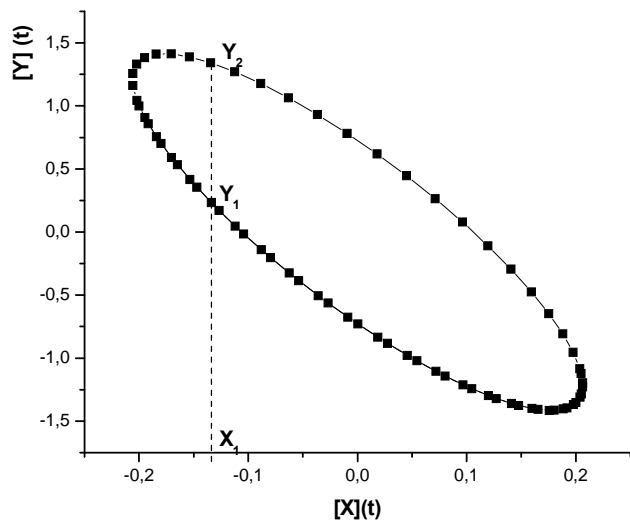


Рис. 6. Фазовый портрет системы Лотки-Вольтерра.

Мы провели анализ формальной схемы и показали, что возникновение «колебательных» кинетических кривых для промежуточных продуктов – возможно. Известно несколько колебательных реакций. Самый известный пример - реакция Белоусова-Жаботинского.

Лекция 9.

Формальная кинетика: итоговое обсуждение.

Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса.

Е. стр. 66-74,

Э.-К. стр. 73-77,

Р. стр. 89-95

Аррениус предложил уравнение для описания экспериментальной температурной зависимости константы скорости химической реакции:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (1)$$

Здесь E_A - опытная (т.е. определяемая в эксперименте!) или аррениусовская энергия активации. Интегральная форма уравнения имеет вид:

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (2)$$

или

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (3)$$

При переходе к (2) и (3) предполагается, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель A не зависят от температуры во всяком случае в исследуемом температурном интервале. Экспериментальная зависимость $\ln k = f(1/T)$ показана на рис.1.

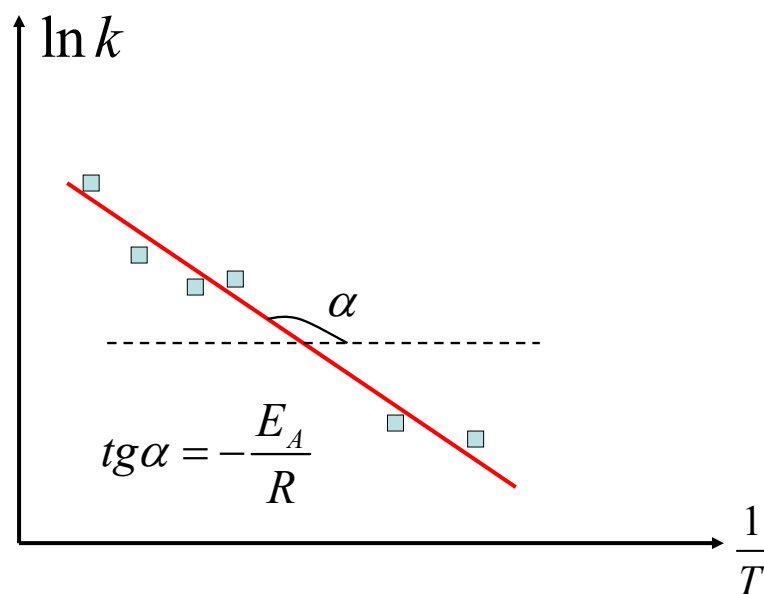


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

Обработка этой зависимости методом наименьших квадратов позволяет определить параметры E_A и A .

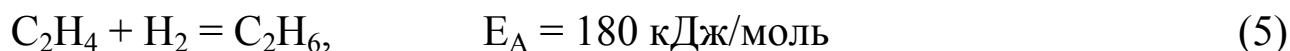
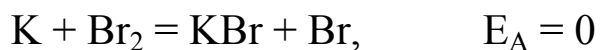
Зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Предэкспоненциальный множитель A может зависеть от температуры:

$$k = A(T)e^{-\frac{E_A}{RT}} = A_0 \left(\frac{T}{298} \right)^n e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4)$$

Здесь A_0 не зависит от температуры, а значения n часто бывают отрицательными. Уравнение (4) называется модифицированным уравнением Аррениуса. Здесь из экспериментальной температурной зависимости константы должны быть определены три параметра A_0 , n , E_A .

Типичные значения энергий активации - от нуля для очень быстрых реакций с участием радикалов до нескольких сотен кДж/моль:



Уравнение Аррениуса используется для описания температурной зависимости констант скорости простых и сложных реакций.

Энергии активации простых и сложных реакций.

В некоторых случаях можно скомбинировать энергии активации элементарных реакций и получить энергию активации сложной реакции. Например, для двух параллельных реакций первого порядка получаем:

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

$$\frac{d \ln k_{eff}}{dT} = \frac{d \ln(k_1 + k_2)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$
(6)

$$\frac{d \ln(k_1 + k_2)}{dT} = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \left\{ \frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT} \right\} =$$

$$\frac{1}{(k_1 + k_2)} \left\{ \frac{k_1}{k_1} \frac{dk_1}{dT} + \frac{k_2}{k_2} \frac{dk_2}{dT} \right\} = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \left\{ k_1 \frac{d \ln k_1}{dT} + k_2 \frac{d \ln k_2}{dT} \right\} =$$

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \frac{E_{1,A}}{RT^2} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} \frac{E_{2,A}}{RT^2};$$
(7)

$$E_A = \frac{k_1}{k_1 + k_2} E_{1,A} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} E_{2,A}$$

Для прямой и обратной реакции получаем:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}; \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT};$$

$$\Delta H^0 = E_{1,A} - E_{2,A}$$
(8)

Разность энергий активации прямой и обратной реакций равна энтальпии реакции.

Сравнение уравнения Аррениуса (1) и уравнения изобары химической реакции.

Теория активных столкновений (ТАС). «Качественный» вывод основного уравнения для бимолекулярных реакций.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию с участием идеальных газов:



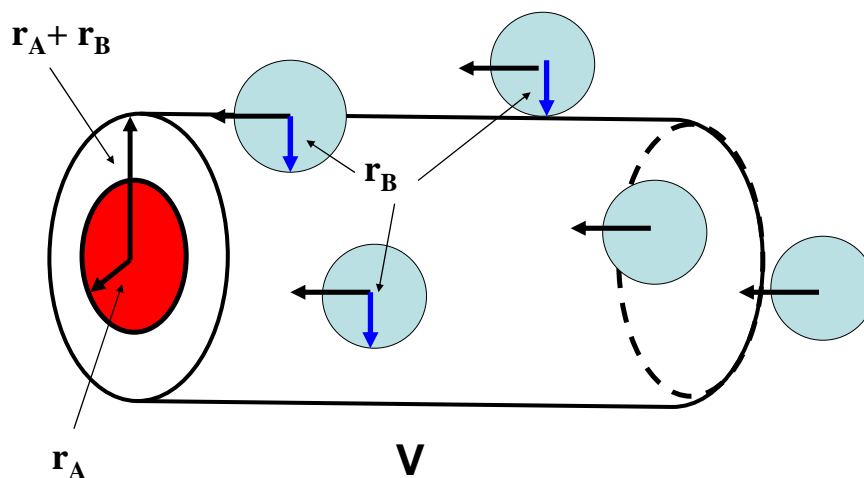
$$-d[A]/dt = k [A][B] \quad (9)$$

Химическая реакция – это столкновение молекул **A** и **B**. Количество столкновений частиц **A** и **B** в единице объема в единицу времени, n_{A-B} , равно скорости реакции:

Если поделить n_{A-B} на число Авогадро N_A , это и будет скорость реакции:

$$r = \frac{1}{N_A} \frac{dn_{A-B}}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (10)$$

Будем считать молекулы **A** неподвижными. Тогда молекулы **B** двигаются относительно **A** со скоростями V . Предположим для простоты, что скорость V – это средняя скорость, одинаковая по модулю и направлению для всех молекул **B**. Сколько молекул **B** столкнется с одной молекулой **A** в единицу времени? На рис.2 изображен *цилиндр столкновений*:



$$\text{Число столкновений} = \pi (r_A + r_B)^2 \langle V \rangle n_B$$

Рис. 2. Цилиндр столкновений. Приводится формула для подсчета числа столкновений с одной неподвижной молекулой **A**.

В основании находится неподвижная молекула **A**. Опишем из ее центра окружность радиусом $d = r_A + r_B$, r_A, r_B - радиусы частиц **A** и **B**. Высота цилиндра - V .

Все молекулы **B**, находящиеся внутри цилиндра, за единицу времени пройдут через его основание и столкнутся с **A**. Молекулы **B** вне цилиндра либо пролетят мимо, либо не успеют долететь. Крайние случаи: центр молекулы **B** идет по боковой поверхности цилиндра или находится на правом основании цилиндра. Число столкновений с одной молекулой **A** равно

$$\pi d^2 V n_B \quad (11)$$

В единице объема присутствует n_A штук молекул **A**. Поэтому всего столкновений между **A** и **B** в единице объема в единицу времени будет

$$\pi d^2 V n_B n_A \quad (12)$$

Если каждое столкновение ведет к реакции, то

$$\begin{aligned} r = -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{1}{N_A} \frac{dn_{A-B}}{dt} = \frac{1}{N_A} \pi d^2 V n_A n_B = \\ &= N_A \pi d^2 V [A][B] \end{aligned} \quad (13)$$

Сравним (13) с уравнением закона действия масс и получим выражение для константы скорости

$$\begin{aligned} r = -\frac{d[A]}{dt} &= k[A][B] = N_A \pi d^2 V [A][B]; \\ k &= N_A \pi d^2 V \end{aligned} \quad (14)$$

В качестве V используем выражение для среднего модуля скорости молекул в идеальном газе

$$\langle V \rangle = (8kT / \pi m)^{1/2} \quad (15)$$

Какую массу использовать в уравнении (15)? У нас речь шла о скорости **B** относительно **A**. Надо учесть каким-то образом массы обеих частиц. Используем приведенную массу!

$$\mu = \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^{-1} = \frac{m_B m_A}{m_A + m_B} \quad (16)$$

Получаем

$$k = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{1}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Физический смысл ясен, и формула почти точная. Единственный серьезный недостаток состоит в том, что мы считали каждое столкновение реакционным. Даже когда молекула В проходит по касательной к А, мы считали что происходит реакция:

Площадь основания цилиндра столкновений совпадает с сечением реакции σ (А, В). Сечение реакции имеет размерность площади. По определению оно равно

$$\sigma(A, B) = dn_B / \rho_B \quad (18)$$

dn_B – количество молекул В, прореагировавших в единицу времени {частицы/ время}, ρ_B – поток В через единицу площадки. Таким образом, сечение совпадает с максимальной окружностью, описанной вокруг А, такой, что если центр В пройдет через нашу окружность, частица В прореагирует с А. Очевидно, что пока мы используем очень большое сечение реакции. Молекулы едва задевают друг друга, а мы предполагаем, что этого касания достаточно, для того, чтобы реакция произошла.

Сечение должно быть меньше, и лишь какая-то доля столкновений приводит к реакции.

Допустим, что эта доля определяется экспонентой $e^{-\frac{E_A}{RT}}$. Тогда наша формула становится похожа на выражение Аррениуса!

$$k = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{1}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_A}{RT}} = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (19)$$

Формула (19) – это уравнение Траутца-Льюиса. Однако, пока мы провели только качественный его вывод.

Строгий вывод уравнения Траутца-Льюиса (начало).

Р. стр. 232-247

Е. стр. 122-125, 136-146

Э-К, стр. 102-110.

Оценка сечения столкновений.

Пусть молекула В налетает на А со скоростью V , т.е. с кинетической энергией

$$\mathcal{E} = \frac{mV^2}{2} \quad (20)$$

Химическая реакция произойдет, если в момент столкновения проекция вектора скорости V на линию, соединяющую центры масс (геометрические центры молекул-шариков) больше (или равна) некоторой критической величины V_K . Чтобы это условие было выполнено, для разных скоростей V следует нарисовать цилиндры столкновений с разными радиусами оснований. Найдем связь между скоростью V (кинетической энергией \mathcal{E}) налетающей частицы и b - радиусом основания цилиндра столкновений.

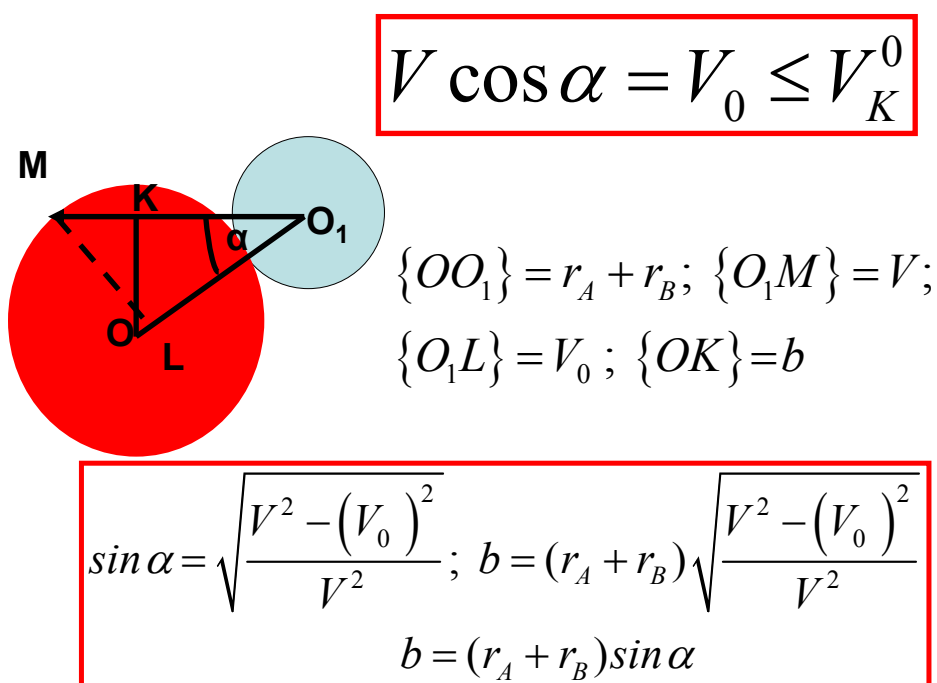


Рис. 3. Расчет радиуса основания цилиндра столкновений для молекул, имеющих скорость V .

Из простых геометрических соображений (теорема Пифагора!) находим:

$$OO_1 = d = (r_A + r_B); \quad b = d \sin \alpha$$

$$\sin \alpha = \sqrt{\frac{V^2 - V_K^2}{V^2}} = \sqrt{1 - \frac{V_K^2}{V^2}} = \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_K}{\varepsilon}} \quad (21)$$

Вместо πd^2 для площади основания цилиндра столкновений мы должны записать

$$\pi d^2 \times \left(\frac{V^2 - V_K^2}{V^2} \right) \quad (22)$$

(Продолжение в следующей лекции).

Лекция 10

Строгий вывод уравнения Траутца-Льюиса. (продолжение)

Р. стр. 232-247

Е. стр. 122-125, 136-146

Э-К, стр. 102-110.

Распределение по скорости относительного движения.

Необходимо найти распределение для скорости относительного движения пары частиц **A** и **B**.

Абсолютные скорости молекул **A** и **B** распределены по закону Максвелла

$$dw(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) dV = \rho(V) dV \quad (1)$$

$$V - \text{вектор скорости, } \rho(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) - \text{функция плотности}$$

вероятности.

Вероятность того, что **A** имеет вектор скорости от V_A до $V_A + dV_A$, а **B** имеет скорость от V_B до $V_B + dV_B$ равна

$$d w_A (V_A) d w_B (V_B) = \rho (V_A) \rho (V_B) dV_A dV_B =$$

$$\left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_A V_A^2}{2kT} \right) \left(\frac{m_B}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_B V_B^2}{2kT} \right) dV_A dV_B \quad (2)$$

Существует тождество

$$\frac{m_A V_A^2}{2} + \frac{m_B V_B^2}{2} = \frac{\mu V_{отн}^2}{2} + \frac{(m_A + m_B) V_{ц.м.}^2}{2} \quad (3)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$V_{ц.м.}$ – скорость центра масс, определяемая по формуле

$$V_{цм} = \frac{m_A V_A + m_B V_B}{m_A + m_B} \quad (4)$$

$V_{отн}$ — относительная скорость движения А и В

$$V_{отн} = V_A - V_B \quad (5)$$

Основываясь на (3), можно записать

$$\rho(V_A) \rho(V_B) = \rho(V_{ц.м.}) \rho(V_{отн}) \quad (6)$$

С другой стороны, верно соотношение

$$dV_B dV_A = dV_{отн} dV_{ц.м.} \quad (7)$$

Из соотношений (6) и (7) получается соотношение для элементов вероятности

$$\begin{aligned} dw(V_{ц.м.}) dw(V_{отн}) &= \rho_{ц.м.} \rho_{отн} dV_{ц.м.} dV_{отн} = dw(V_A) dw(V_B) = \\ &= \rho(V_A) \rho(V_B) dV_A dV_B \end{aligned} \quad (8)$$

Вектора V_A и V_B связаны с $V_{отн}$ и $V_{ц.м.}$ соотношениями (4) и (5).

Скорость относительного движения не зависит от скорости центра массы, поэтому можно проинтегрировать (8) по всем возможным значениям скорости центра масс $V_{ц.м.}$:

$$dw(V_{отн}) = \left(\int \rho_{ц.м.} dV_{ц.м.} \right) \rho_{отн} dV_{отн} = \rho_{отн} dV_{отн} \quad (9)$$

Уравнение (9) дает вероятность того, что пара молекул А и В имеют относительную скорость от $V_{отн}$ до $V_{отн} + dV_{отн}$. Скорость центра массы при этом может быть любой.

Интеграл в скобках равен единице по определению, поскольку $\rho_{ц.м.}$ — плотность вероятности и интегрирование проводится по всей области ее определения.

Направление скорости относительного движения $V_{отн}$ для нас неважно. В выражении (9) перейдем от декартовых координат к сферическим и проинтегрируем по всем углам φ и θ

$$dV_{x,отн} \cdot dV_{y,отн} \cdot dV_{z,отн} = V^2 dV \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$dw(V, \varphi, \theta) = \rho(V, \varphi, \theta) * V^2 dV \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$d w(V) = \rho(V)V^2 dV \times \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \times \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (10)$$

Здесь V – модуль относительной скорости. Величина $\rho(V)$ определяется формулой, аналогичной формуле (1) с массой μ .

Интегрирование (10) идет по φ от 0 до 2π и по θ от 0 до π . В результате получаем

$$dw(V) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left(-\frac{\mu V^2}{2kT} \right) V^2 4\pi dV \quad (11)$$

Теперь вернемся к нашему цилиндру столкновений. Сколько молекул с модулем относительной скорости от V до $V+dV$ прореагирует с A в единицу времени? Очевидно

$$dr = \pi d^2 \times \left(\frac{V^2 - V_0^2}{V^2} \right) \times V \times \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left(-\frac{\mu V^2}{2kT} \right) V^2 4\pi n_B dV \quad (12)$$

Первые три сомножителя в (12) справа – это объем цилиндра столкновений. (См. формулу (23) в лекции 9. Критическую скорость V_K мы обозначали как V_0). Произведение остальных сомножителей дает количество молекул n_B , имеющих относительную скорость от V до dV внутри нашего цилиндра. Учитываются только молекулы B , движущиеся параллельно боковой стенке цилиндра. Остальные направления учтены при интегрировании по углам (см. (10)).

Молекула A считается неподвижной, и вся относительная скорость движения A и B отдана B . Упростим уравнение (12):

$$dr = \pi \times \pi^{-\frac{1}{2}} d^2 \times (V^2 - V_0^2) \times V \times \left(\frac{2^{\frac{1}{2}} \mu}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left(-\frac{\mu V^2}{2kT} \right) n_B dV \quad (13)$$

Теперь, для того чтобы получить полное число прореагировавших молекул **A** нужно проинтегрировать выражение (13) по скорости от критической скорости V_0 до бесконечности и умножить его на n_A . Ниже критической скорости интегрировать не нужно, потому что молекулы **B** с такой скоростью, хотя и столкнутся с **A**, прореагировать не смогут.

Поэтому

$$\frac{-dn_B}{dt} = \int_{V_0}^{\infty} \pi \pi^{-\frac{1}{2}} d^2 (V^2 - V_0^2) \times V \times \left(\frac{2^{\frac{1}{3}} \mu}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left(\frac{-\mu V^2}{2kT} \right) dV \times n_A n_B \quad (14)$$

Введем новую переменную x :

$$x = \frac{\mu}{2kT} (V^2 - V_0^2); \quad -\frac{\mu V^2}{2kT} = -x + \frac{-\mu V_0^2}{2kT}$$

$$dx = \frac{\mu}{2kT} 2V dV; \quad dV = dx \times \frac{kT}{\mu};$$

$$\exp\left(-\frac{\mu V^2}{2kT} \right) = \exp\left(-\frac{\mu V_0^2}{2kT} \right) \times \exp(-x)$$

Тогда получается

$$\frac{-dn_B}{dt} = \int_{V_0}^{\infty} \pi \pi^{-\frac{1}{2}} d^2 \times \frac{2kT}{\mu} \times x \times \left(\frac{2^{\frac{1}{3}} \mu}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times V \times \exp(-x) \times \exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{2kT} \right) \times \frac{kT}{\mu V} dx \times n_A n_B$$

$$\frac{-dn_B}{dt} = \pi d^2 n_A n_B \exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{kT} \right) \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} x \times \exp(-x) dx \quad (15)$$

Интеграл берется по частям и равен единице

$$\int_0^{\infty} x \exp(-x) dx = -x \exp(-x) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} -\exp(-x) dx =$$

$$-x \exp(-x) \Big|_0^{\infty} - \exp(-x) \Big|_0^{\infty} = (-0 + 0) - (0 - 1) = 1 \quad (16)$$

В результате из уравнения (15) получаем:

$$-\frac{dn_B}{dt} = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{2kT} \right) n_A n_B \quad (17)$$

и

$$r = -\frac{d[B]}{dt} = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{2kT} \right) [A][B] \quad (18)$$

Величина $\frac{\mu V_0^2}{2}$, минимальная кинетическая энергия реагентов, необходимая для прохождения химической реакции – это энергия активации ТАС:

$$\frac{\mu V_0^2}{2} = E_{ТАС}$$

Для константы скорости бимолекулярной реакции получаем из (18)

$$k = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E_{ТАС}}{kT} \right) \quad (19)$$

Формула (19) - это уравнение Траутца-Льюиса.

Предэкспоненциальный множитель равен полному количеству столкновений, Z_0 , между частицами А и В в единицу времени в единице объема. Поэтому

$$k = N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E_{TAC}}{kT} \right) = Z_0 \exp\left(\frac{-E_{TAC}}{kT} \right) = A_{Teop} \exp\left(\frac{-E_{TAC}}{kT} \right) \quad (20)$$

Энергия активации ТАС.

ТАС не дает способа расчета энергии активации. Энергия активации ТАС может быть рассчитана исходя из экспериментальной энергии активации:

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

$$\frac{d \ln k_{TAC}}{dT} = \frac{d \ln T}{2dT} - \frac{d\left(\frac{E_{TAC}}{RT} \right)}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_{TAC}}{RT^2}; \quad (21)$$

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{\frac{1}{2}RT + E_{TAC}}{RT^2}; \quad E_A = \frac{1}{2}RT + E_{TAC}$$

При 1000К $\frac{1}{2} RT = 4$ кДж/моль. Экспериментальные энергии активации - до сотен кДж/моль.

Основные предположения, использованные при выводе уравнения Траутца-Льюиса:

- 1) Скорости молекул А и В распределены по Максвеллу. Максвелловское распределение поддерживается во все время протекания реакции
- 2) Если в момент столкновения А и В проекция вектора скорости относительного движения на линию, соединяющую центры масс А и В, больше некоторого критического значения V_0 , происходит химическая реакция. ТАС не дает способа расчета V_0
- 3) Молекулы А и В считаются сферическими. Не учитываются вращательная, колебательная, электронная энергии молекул.

Сравнение результатов ТАС с экспериментом.

Таблица. Кинетические характеристики бимолекулярных реакций в газовой фазе. Т=300К.

Реакция	$A_{\text{эксп}}$, дм ³ /моль/сек	$A_{\text{теор}}$, дм ³ /моль/сек	E_A , кДж/моль	P
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	10^{10}	$6.3 \cdot 10^{10}$	103	$1.6 \cdot 10^{-1}$
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6.3 \cdot 10^7$	$4.0 \cdot 10^{10}$	0	$2.5 \cdot 10^{-3}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	10^{12}	$2 \cdot 10^{11}$	0	4.8
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.3 \cdot 10^6$	$7.3 \cdot 10^{11}$	180	$1.7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}$	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	0	≈ 1

В таблице сравниваются предэкспоненциальные множители $A_{\text{эксп}}$ и $A_{\text{теор}}$. Теория предсказывает величины порядка $10^{10} - 10^{11}$ дм³/моль/сек. Однако, как видно из таблицы, существуют и гораздо более медленные реакции.

Возможные поправки в ТАС.

1) Формула Сазерленда:

$$d_T = d \times \left(1 + \frac{\varphi}{RT}\right), \quad \varphi > 0, \varphi < 0 \quad (22)$$

С помощью уравнения (21) стараются описать небольшое увеличение или уменьшение эффективного радиуса основания цилиндра столкновения за счет взаимного притяжения или отталкивания реагентов А и В.

2) Стерический фактор P . Стерический фактор определяется как отношение экспериментального (рассчитанного по уравнению Аррениуса) и теоретического (рассчитанного по уравнению Траутца – Льюиса) предэкспоненциальных множителей

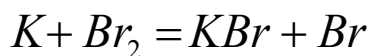
$$P = \frac{A_{\text{эксп}}}{A_{\text{теор}}}$$

Стерический фактор нельзя рассчитать теоретически. Как видно из таблицы, существуют бимолекулярные реакции с $P \ll 1$. ТАС может существенно завышать предэкспоненциальный множитель и константу скорости химической реакции. С учетом стерического фактора уравнение Траутца – Льюиса записывают как

$$k = P \times N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-E_{\text{ТАС}}}{kT}\right) = P \times Z_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{ТАС}}}{kT}\right) \quad (23)$$

Гарпунная реакция.

Для реакции



стерический фактор больше единицы, т.е. константа скорости превышает число столкновений между молекулами А и В (см. Таблицу). Реакция идет по «гарпунному» механизму:



Когда молекулы реагентов находятся ещё на расстоянии большем d , происходит перенос электрона с атома калия на молекулу брома (бросок гарпуна), образуется ионная пара, возникает электростатическое взаимодействия. В результате происходит химическая реакция между частицами, которые не должны были столкнуться.

Теория активированного комплекса (ТАК).

Р. стр. 202-210

Э-К. стр. 79-84

Е. стр. 183-187

См. «ТАК. Лекция из курса Physical Chemistry II, MIT», после Лекции 11.

Поверхность потенциальной энергии для молекулярной системы.

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) - это зависимость потенциальной энергии системы от координат атомов. Потенциальная энергия набора изолированных атомов принимается за ноль. ППЭ является результатом решения уравнения Шредингера для данной системы. Уравнение решается в адиабатическом приближении, т.е. отдельно для электронов и ядер. Это возможно, поскольку ядра движутся медленнее электронов; у них в несколько тысяч раз бо́льшие массы. В результате появляется возможность записать и решить уравнение Шредингера для неподвижных ядер

$$H(T_{эл} + H_{я-я} + H_{я-э} + H_{э-э}) \Psi = E_{эл} \Psi \quad (24)$$

Затем положение ядер меняется и находится новое решение. В результате получаем зависимость энергии $E_{эл}$ от координат ядер. Как обычно, уравнение Шредингера дает набор решений, набор поверхностей $E_{эл}(0)$, $E_{эл}(1)$ и т.д. Нас интересует поверхность с минимальной энергией, $E_{эл}(0)$.

$$U(T=0K) = E_{эл}(0) = E_{эл}(\text{кин}) + U_{я-я} + U_{я-э} + U_{э-э} = f(q_1 q_2 q_3 \dots)$$

То, что мы называем потенциальной энергией нашей системы, состоящей из ядер и электронов, представляет собой сумму кинетической энергии электронов, энергии

взаимодействия ядер с ядрами, ядер с электронами, и электронов с электронами. В термодинамическом смысле это внутренняя энергия соответствующая 0 К.

Для системы из двух атомов потенциальная поверхность представляет собой кривую зависимости потенциальной энергии от расстояния между ядрами атомов.

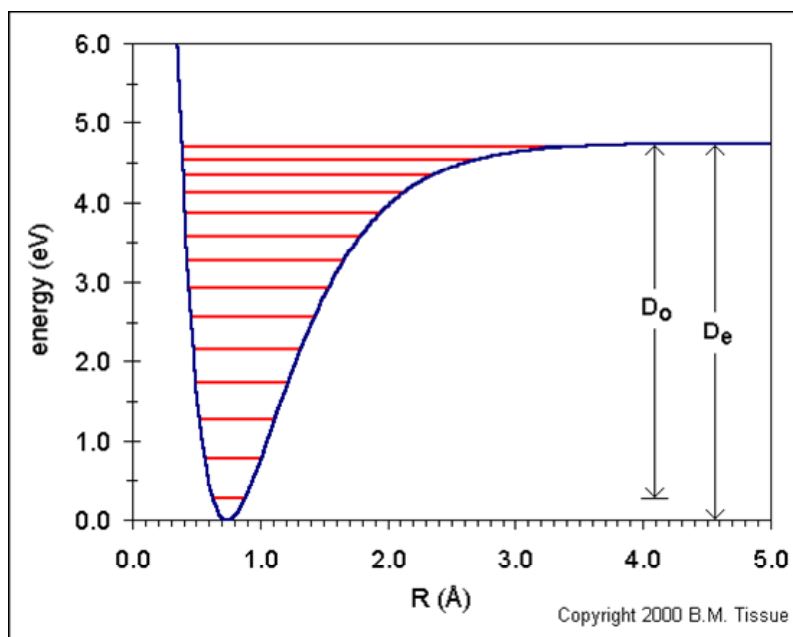


Рис. 1 Кривая потенциальной энергии (ППЭ) для двухатомной молекулы. Красными линиями показаны уровни колебательной энергии. Нижняя линия соответствует нулевому колебательному уровню.

На кривой есть минимум, соответствующий образованию устойчивой двухатомной молекулы. Энергия в минимуме – это внутренняя энергия молекул (моля!) при абсолютном нуле, которая у нас фигурировала в термодинамике. Молекула находится на нулевом колебательном (нижняя, красная черта!), вращательном, электронном уровне.

Если система состоит из многих атомов, ППЭ становится многомерной. На рисунке изображена ППЭ для простейшей системы из трех атомов, в которой образуются две устойчивые молекулы ВС и АВ.

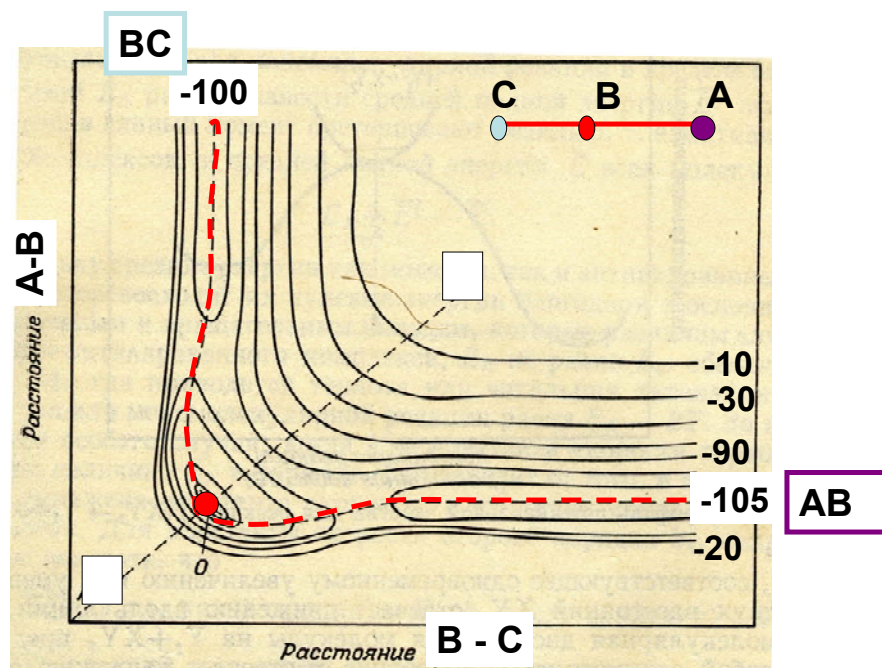
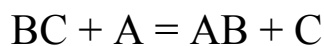


Рис. 2 Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для системы C-B-A. Красным пунктиром обозначен путь реакции. Красная точка – активированный комплекс.

Предположим, что атом A может приближаться к молекуле BC (или атом C к AB) только вдоль линии центра масс. Тогда энергию можно себе представить, как функцию двух переменных $r(A-B)$ и $r(B-C)$. Энергию системы откладывают по оси z. ППЭ представляет собой поверхность в трехмерном пространстве. Принято рассматривать проекцию ППЭ на плоскость (см. рис. 2). Точки с одинаковой энергией соединены линиями. В правом нижнем углу «существуют» молекула A-B и атом C, удаленные друг от друга, в левом верхнем - молекула B-C и атом A. Опишем химическую реакцию



как движение системы (фигуративной точки системы!) по ППЭ.

Необходимо перебраться из долины реагентов (левый верхний угол) в долину продуктов (правый нижний угол).

Когда атом A начнет приближаться к BC, расстояние в самой молекуле BC тоже может меняться, и при этом будет каким-то образом меняться энергия системы. Система в ходе реакции передвигается по ППЭ от реагентов к продуктам таким образом, чтобы при каждом следующем шаге максимально уменьшить (минимально увеличить) свою энергию. Выбранный таким образом путь от реагентов к продуктам называется *путем реакции*. «Энергетический профиль» реакции приведен на рисунке 3.

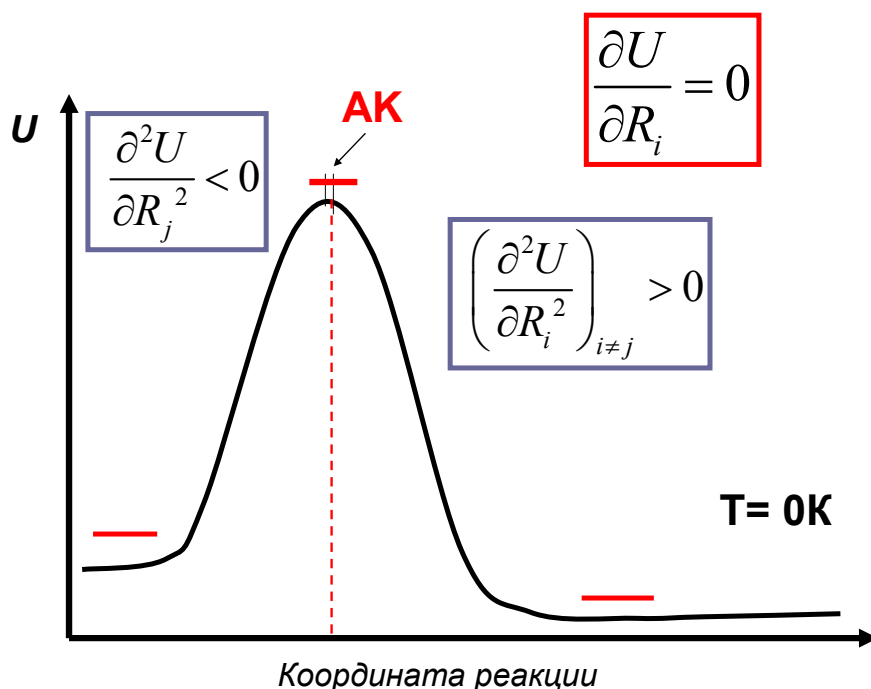


Рис.3 Зависимость энергии системы от координаты реакции. Показаны энергия и координаты активированного комплекса (АК). Красные отрезки – основные колебательные уровни реагентов (слева), АК (в центре), продуктов (в центре).

По оси абсцисс отложено расстояние вдоль красной пунктирной линии (см. рис.2) т.е. координата реакции, по оси ординат – энергия системы. Реакцию представим себе, как движение фигуративной точки вдоль пути реакции. Путь реакции находится на одной ППЭ, т.е. перехода от одного электронного решения к другому не происходит. Максимум энергии на пути реакции соответствует *переходному состоянию*. Конфигурацию, соответствующую переходному состоянию, назовем *активированным комплексом*. Активированный комплекс - не молекула, не промежуточное соединение, поскольку его конфигурация не соответствует минимуму энергии на ППЭ. Первая производная энергии системы по любой из координат на ППЭ для переходного состояния равна нулю. Вторая производная положительна по любой из координат, кроме координаты реакции ($i \neq j$, см. рисунок 3, знак производной соответствует минимуму). Вторая производная по координате реакции отрицательна ($i = j$, знак производной указывает на максимум). Переходное состояние является *седловой точкой* на ППЭ (максимум по одной координате, минимум – по всем остальным).

Лекция 11.

Вывод основного уравнения ТАК.

Р. стр. 281-282; 278-281.

Е. стр. 187-193

Э-К. стр. 88-94

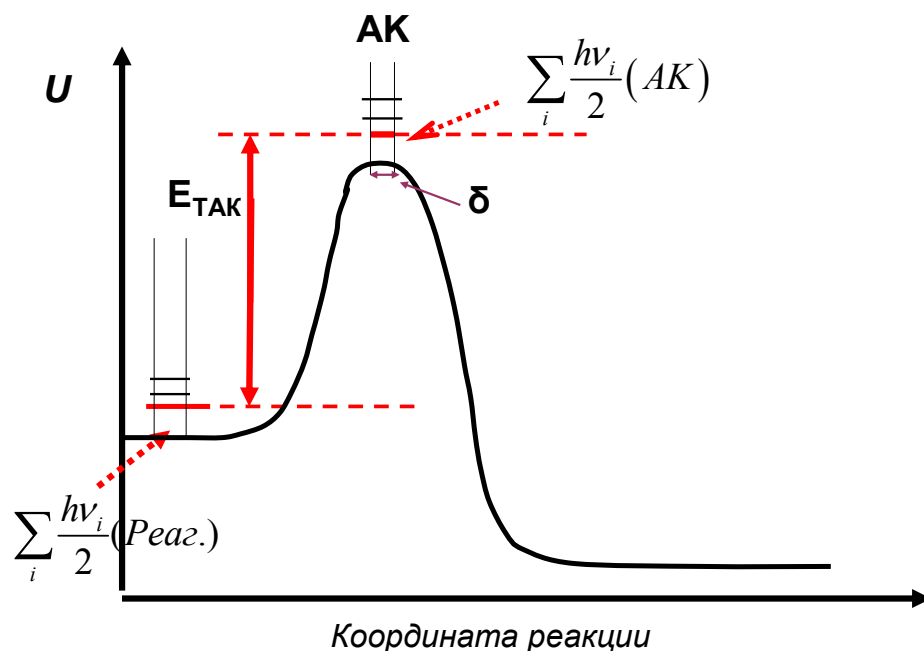
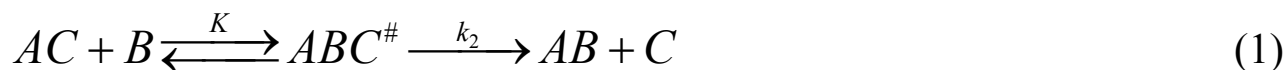


Рис.1. Изменение энергии системы вдоль координаты реакции. Показаны положение АК, величина энергии активации $E_{ТАК}$, ширина барьера δ . Красными линиями отмечено положение нулевых колебательных уровней реагентов и активированного комплекса.

Основные допущения.

- 1) В результате столкновений частиц-реагентов (атомов, молекул) в системе создается равновесная концентрация самых невыгодных по энергии конфигурации – активированных комплексов. Частицы - реагенты и активированные комплексы равновесно распределены по своим поступательным, вращательным, колебательным степеням свободы.
- 2) Любая конфигурация, достигшая в своем движении вдоль пути реакции состояния активированного комплекса, непременно превратится в продукты.
- 3) Движение конфигурации (фигуративной точки системы) вдоль пути реакции происходит как поступательное движение одномерного идеального газа.
- 4) Путь реакции находится на *одной* потенциальной поверхности. Электронное состояние системы в ходе реакции не меняется (условие адиабатичности).

Схема процесса в ТАК:



Для скорости реакции получаем

$$r = k_2 [ABC^{\#}] = k_2 K_C [AC][B] \quad (2)$$

а для эффективной константы скорости бимолекулярной реакции

$$k_{bi} = k_2 K_C \quad (3)$$

Константа равновесия K_C оценивается с помощью статистической формулы

$$K = \frac{\frac{Q_{\text{нос}}^0 Q_{\text{вращ}} Q_{\text{колеб}} Q_{\text{эл}} (AK)}{N_A} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{RT}}}{\frac{Q_{\text{нос}}^0 Q_{\text{вращ}} Q_{\text{колеб}} Q_{\text{эл}} (Реак.)}{N_A^2}} \quad (4)$$

$$K_C = K_p \frac{(RT)^{-1}}{(RT)^{-2}} = K_p (RT) = K \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) \quad (5)$$

Размерность K_C для бимолекулярной реакции – (1/концентрация)

Стандартные поступательные суммы по состоянию Q^0 в уравнении (4) можно заменить на поступательные суммы Q^* :

$$Q^* = \frac{Q^0}{N_A} \times \frac{p = 1 \text{ bar}}{RT} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \times \frac{p = 1 \text{ bar}}{RT} =$$

$$= \frac{1}{N_A} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

Q^* - размерная величина, имеет размерность концентрации. Получаем выражение для размерной константы K_c

$$K_c = \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} (Реаг.)} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} \quad (7)$$

Константа скорости k_2 (сек^{-1}) в уравнении (3) - это константа мономолекулярного, необратимого распада активированных комплексов. Как ее оценить?

Простая оценка k_2

Активированный комплекс диссоциирует на продукты при каждом колебании вдоль связи $BA \leftrightarrow C$ («реакционное» колебание). Частота колебания равна количеству колебаний за секунду (размерность: сек^{-1}). Среднее время жизни активированного комплекса – это время между колебаниями, поэтому

$$k_2 = \frac{1}{\tau} = \nu_i \quad (8)$$

Следовательно, можно приравнять частоту колебания ν_i и константу скорости k_2 .

Рассмотрим колебательные суммы по состояниям активированного комплекса. Они имеют вид

$$\prod_i Q_{\text{колеб}}^i = \prod_i \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1} \quad (9)$$

Каждой частоте соответствует один сомножитель в правой части соотношения.

Возьмем тот множитель, который соответствует «нашей» частоте ν_i . Разложим экспоненту в ряд и ограничимся двумя первыми членами,

$$\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} = \left(1 - 1 + \frac{h\nu_i}{kT}\right)^{-1} = \frac{kT}{h\nu_i} \quad (10)$$

$$\frac{h\nu_i}{kT} \ll 1$$

Для константы скорости бимолекулярной реакции получаем:

$$k_{bi} = k_2 K_C = \nu_i \times \frac{kT}{h\nu_i} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (\text{Реаг})} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} =$$

$$\frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (\text{Реаг})} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} \quad (11)$$

где $Q_{\text{кол}}^{\#} (AK) = \frac{Q_{\text{кол}} (AK)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}}$

Строгий вывод основного уравнения ТАК.

Активированный комплекс расположен в седловой точке ППЭ. Вторая производная энергии

по координате вдоль пути реакции отрицательна, $\frac{\partial^2 U}{\partial R_j^2} < 0$. Частота колебания

гармонического осциллятора пропорциональна квадратному корню из этой второй производной,

$$\nu_j \sim \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R_j^2}\right)^{1/2}$$

и, следовательно, для «реакционного колебания» является мнимой. Это делает предыдущий вывод некорректным.

Скорость мономолекулярной реакции диссоциации активированного комплекса - это скорость прохождения системой седловой точки на пути реакции. Движение фигуративной точки системы представим как одномерное поступательное движение идеального газа вдоль пути реакции. Допустим, что вершина барьера на рисунке 1 – плоская, имеет конечную протяженность δ .

Тогда среднее время прохождения барьера равно

$$\tau = \frac{\delta}{v} \quad (12)$$

В знаменателе – скорость прохождения барьера. Представим ее как среднюю скорость (по Максвеллу) одномерного движения вдоль координаты реакции:

$$v = \langle v \rangle = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Среднее время прохождения барьера τ , т.е. «среднее время жизни на барьере», связано с константой скорости мономолекулярной реакции k_2 обычной формулой

$$k_2 = \frac{1}{\tau} = \frac{v}{\delta} = \frac{\left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{\delta} \quad (14)$$

Одна из колебательных степеней свободы («реакционное» колебание!) была превращена в поступательную, следовательно, появилась поступательная сумма по состояниям:

$$Q^0 = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \delta}{h}$$

Теперь получим выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k_{bi} = k_2 K_C = \frac{\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}}{\delta} \times \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \delta}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Peag)} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} =$$

$$\frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Peag)} e^{-\frac{\Delta H^0(T=0)}{kT}} =$$
(15)

Уравнение (15) совпадает с уравнением (11).

В числителе (15) стоит произведение сумм по состоянию для активированного комплекса. Однако, одна колебательная сумма по состоянию здесь отсутствует. Она была заменена поступательной суммой по состояниям вдоль координаты реакции. Что такое

$\Delta H^0(T=0)$ в показателе экспоненты? Согласно термодинамическому выводу это разность нулевых энергий продукта (активированного комплекса!) и реагентов при абсолютном нуле.

Это и есть энергия активации ТАК. Она имеет четкий физический смысл. Назовем ее $E_{ТАК}$.

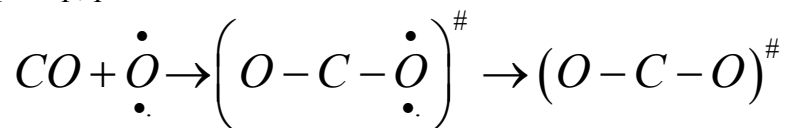
Трансмиссионный коэффициент.

В уравнение ТАК следует добавить множитель - трансмиссионный коэффициент K .

Это небольшая величина, которая может быть больше и меньше единицы.

Значения K меньше единицы чаще всего связывают с нарушением условия адиабатичности.

Рассмотрим, например, реакцию:



У би-радикала кислорода в основном электронном состоянии два неспаренных электрона.

Для того чтобы произошла реакция, нужно изменение ориентации спина одного из электронов, а это означает переход на потенциальную поверхность с более высокой энергией, нарушение адиабатичности. Из активированного комплекса с двумя неспаренными электронами переход к продуктам невозможен. В рамках формулы ТАК это будет выглядеть, как занижение константы скорости.

Есть примеры $K < 1$ и для адиабатических реакций. Это может быть связано с наличием большого избытка энергии на внутренних степенях свободы АК, например, для экзотермических реакции типа



В этом случае конфигурация, уже достигшая состояния активированного комплекса, может быть разрушена и превращена в реагенты.

Трансмиссионный коэффициент $\kappa > 1$ связан с возможностью туннельного эффекта, превращения в продукты реакции конфигураций, не достигших седловой точки.

Трансмиссионный коэффициент в этом случае можно оценить, например, с помощью формулы Вигнера

$$\kappa = 1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_j}{kT} \right)^2 \quad (16)$$

ν_j - мнимая частота реакционного колебания, $(\nu_j)^2 < 0$

Расчет константы скорости химической реакции в ТАК.

Для расчетов в ТАК достаточно знать координаты активированного комплекса на ППЭ

Для определения константы скорости по формуле (15) нужно знать энергию активации и суммы по состояниям активированного комплекса. Величина энергии активации прямо

рассчитывается из ППЭ. Координаты активированного комплекса на ППЭ позволяют определить его геометрию. Этого достаточно для расчета моментов инерции и,

следовательно, вращательных сумм по состоянию. Для расчета поступательной суммы

активированного комплекса достаточно знать его массу. Знание ППЭ вблизи

активированного комплекса позволяет решить прямую колебательную задачу, т.е. определить частоты колебаний в активированном комплексе и колебательные суммы по состоянию.

Таким образом, есть возможность получить абсолютные значения констант скорости.

Существуют соответствующие пакеты программ («Природа», Games, Gaussian.)

В 30-50 годах существовали методы полуэмпирического расчета ППЭ (метод Лондона – Эйринга – Поляни).

Энергия активации ТАК и опытная энергия активации.

Зависимость константы скорости от температуры в ТАК весьма сложна. В поступательные суммы входит температура в степени $3/2$. Во вращательные – в степени $3/2$ для нелинейной молекулы и в первой степени - для линейной молекулы. Зависимость колебательных сумм и электронных сумм по состоянию от температуры обычно не учитывают. Проводим логарифмирование и дифференцирование, получаем связь между опытной энергией активации и энергией активации ТАК.

Например, для случая нелинейного активированного комплекса и нелинейных молекул реагентов получаем:

$$k_{bi} \sim \frac{kT}{h} \frac{T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}}} \times e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}};$$

$$\ln k_{bi} = -\frac{4}{2} \ln T - \frac{E_{TAK}}{RT} + const; \quad (16)$$

$$\frac{d \ln k_{bi}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{E_{TAK}}{RT^2} - \frac{4}{2} \frac{1}{T} = \frac{E_{TAK} - 2RT}{RT^2}$$

$$E_A = E_{TAK} - 2RT$$

для случая линейного активированного комплекса и линейных реагентов:

$$k_{bi} \sim \frac{kT}{h} \frac{T^{\frac{3}{2}} \times T}{T^{\frac{3}{2}} \times T \times T^{\frac{3}{2}} \times T} \times e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}};$$

$$\ln k_{bi} = -\frac{3}{2} \ln T - \frac{E_{TAK}}{RT} + const; \quad (17)$$

$$\frac{d \ln k_{bi}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{E_{TAK}}{RT^2} - \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{E_{TAK} - \frac{3}{2}RT}{RT^2}$$

$$E_A = E_{TAK} - \frac{3}{2}RT$$

Можно провести расчет и для частиц другого строения.

Связь между энергиями активации ТАС и ТАК.

В случае, когда активированный комплекс и молекулы реагентов нелинейны, получаем:

$$E_A = E_{TAC} + \frac{1}{2}RT = E_{TAK} - 2RT; \quad (18)$$

$$E_{TAC} = E_{TAK} - \frac{5}{2}RT$$

В случае, когда два атома дают линейный двухатомный активированный комплекс, получаем

$$k_{bi} \sim \frac{kT}{h} \frac{T^{\frac{3}{2}} \times T}{T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}}} \times e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}};$$

$$\ln k_{bi} = \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_{TAK}}{RT} + const;$$

$$\frac{d \ln k_{bi}}{dT} = \frac{E_{App}}{RT^2} = \frac{E_{TAK}}{RT^2} + \frac{1}{2} \frac{1}{T} = \frac{E_{TAK} + \frac{1}{2} RT}{RT^2} \quad (19)$$

$$E_{App} = E_{TAK} + \frac{1}{2} RT = E_{TAC} + \frac{1}{2} RT$$

$$E_{TAK} = E_{TAC}$$

В этом случае энергии активации ТАС и ТАК совпадают.

Повторное обсуждение основных допущений ТАК.

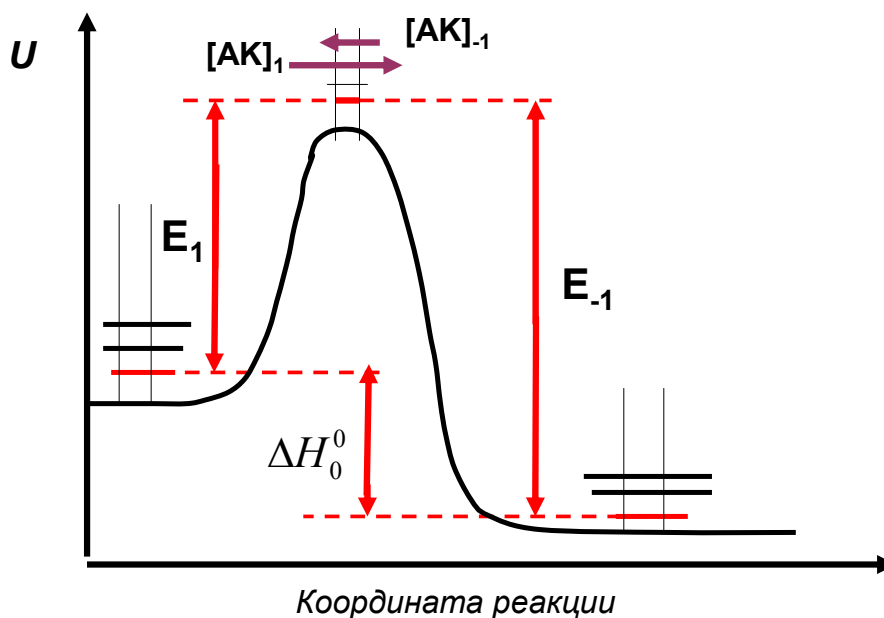


Рис.1 Путь реакции вблизи седловой точки. Показаны энергии активации прямой E_1 и обратной E_{-1} реакции и энтальпия реакции ΔH_0^0 . Концентрация прямых активированных комплексов $[AK]_1$ выше концентрации обратных $[AK]_{-1}$. Равновесие не достигнуто. Реакция преимущественно идет слева направо, от реагентов к продуктам.

Прямая и обратная реакции в ТАК.

При выводе формулы ТАК предполагается, что реагенты находятся в равновесии с активированными комплексами. При рассмотрении обратной реакции нужно будет принять, что активированные комплексы – в равновесии с продуктами (продукты прямой реакции – это реагенты обратной). Значит ли это, что продукты и реагенты всегда находятся в равновесии? Так быть не может. Мы должны предполагать, что прямая и обратная реакции идут независимо. Существуют, так сказать, «прямые» и «обратные» активированные комплексы. В момент достижения термодинамического равновесия получается правильное выражение

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Реаг)} e^{-\frac{E_{1ТАК}}{kT}} [Реагенты] = \\
 &= r_{-1} = \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Прод)} e^{-\frac{E_{-1ТАК}}{kT}} [Продукты] \\
 K_c &= \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Прод)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Реаг)} e^{-\frac{(E_{1ТАК} - E_{-1ТАК})}{kT}} = \\
 &= \frac{[Продукты]}{[Реагенты]} \tag{1}
 \end{aligned}$$

При выводе (1) предполагается, что суммы по состояниям «прямых» и «обратных» активированных комплексов одинаковы.

$$\begin{aligned}
 E_{1ТАК} &= H_0^0 (AK) - H_0^0 (Реаг), \quad E_{-1ТАК} = H_0^0 (AK) - H_0^0 (Прод), \\
 \Delta H_0^0 (\text{реакции}) &= H_0^0 (Прод) - H_0^0 (Реаг) = E_{1ТАК} - E_{-1ТАК} \tag{2}
 \end{aligned}$$

Концентрации «прямых» и «обратных» активированных комплексов можно подсчитать по формуле

$$\begin{aligned}
 [AK]_1 &= \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Реаг)} e^{-\frac{E_{1ТАК}}{kT}} [Реагенты] \\
 [AK]_{-1} &= \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Прод)} e^{-\frac{E_{-1ТАК}}{kT}} [Продукты] \tag{3}
 \end{aligned}$$

В момент равновесия

$$\frac{[AK]_1}{[AK]_{-1}} = \frac{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{эл} Q_{кол} (Прод)}{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{эл} Q_{кол} (Реаг)} e^{\frac{(E_{ТАК} - E_{-ТАК})}{kT}} \frac{[Реагенты]}{[Продукты]} \quad (4)$$

$$\frac{[AK]_1}{[AK]_{-1}} = K_c \times \frac{1}{K_c} = 1$$

В момент равновесия концентрации прямых и обратных комплексов одинаковы.

Таким образом, при выводе основного уравнения ТАК для прямой реакции следует считать, что реагенты находятся в равновесии с «прямыми» активированными комплексами. Аналогичное предположение делается при выводе уравнения для скорости обратной реакции.

Предэкспоненциальный множитель: зависимости константы скорости от температуры.

Р. стр. 298-301

Опытные данные по температурной зависимости константы скорости описываются уравнением Аррениуса

$$k_{bi} = A e^{\frac{E_A}{kT}}$$

или

$$k_{bi} = A_0 \left(\frac{T}{298} \right)^n e^{\frac{E_A}{kT}}$$

В этом случае ТАС дает $n = \frac{1}{2}$:

$$k_{bi} = P \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \times e^{\frac{-E_{ТАС}}{RT}} = P \pi d^2 \left(\frac{8k}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} \times e^{\frac{-E_A}{RT}} \times e^{\frac{1}{2}}$$

Для теории активированного комплекса получаем:

$$k_{bi} = \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{эл} Q_{кол}^{\#} (AK)}{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{эл} Q_{кол} (Реаг)} e^{\frac{-E_{ТАК}}{kT}}$$

Колебательные суммы по состояниям вносят незначительный вклад в правую часть равенства. **Считается, что все колебательные суммы можно принять равными единице.**

Поступательные и вращательные суммы дают $T^{1/2}$ в расчете на одну степень свободы:

$$A \sim T \frac{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{k}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{m}{2}} T^{\frac{n}{2}}} \quad (5)$$

$k, m, n = 2, 3$ для линейных и нелинейных молекул соответственно. Если вращательных степеней свободы у реагентов нет, то $m, n = 0$.

Для простейшего случая реакции двух атомов и образования линейного комплекса получаем:

$$A \sim T \frac{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{2}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{0}{2}} T^{\frac{0}{2}}} = T^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$k = 2, m = 0, n = 0$$

Для случая многоатомных нелинейных реагентов и нелинейного активированного комплекса получим:

$$A \sim T \frac{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}} = T^{-2} \quad (7)$$

$$k = 3, m = 3, n = 3$$

Предэкспоненциальный множитель должен падать с ростом температуры, как T^{-2} . При высоких температурах начнет сказываться вклад колебательных степеней свободы. Сумма по состояниям для каждого колебания будет пропорциональна температуре:

$$Q_{\text{кол},i} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} \approx \left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^{-1} \sim T \quad (8)$$

Пример. Роль внутреннего вращения. Реакция изобутана с молекулярным нелинейным ионом.

Сравнение результатов ТАС и ТАК. Оценка стерического фактора с помощью ТАК.

Р. стр. 294-297

Е. стр. 193-194

Запишем уравнения ТАС и ТАК для простейшего случая: константы скорости реакции двух атомов с образованием двухатомной молекулы. В ТАК получаем:

$$k_{ТАК} = \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{пост}^* Q_{вр}(AK)}{Q_{пост}^*(A) Q_{пост}^*(B)} e^{-\frac{E_{ТАК}}{kT}} \quad (9)$$

У активированного комплекса нет колебательных сумм. Их нет и у атомов-реагентов. Электронными суммами пренебрегаем. Для поступательных сумм получаем:

$$\frac{Q_{пост}^*(AK)}{Q_{пост}^*(A) Q_{пост}^*(B)} = \frac{(2\pi m_{AB} kT)^{\frac{3}{2}} h^3}{(2\pi kT)^3 (m_A m_B)^{\frac{3}{2}}} = \frac{h^3}{(2\pi kT)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}}} \quad (10)$$

Для вращательной суммы двухатомного (линейного) активированного комплекса:

$$Q_{вр}(AK) = \frac{(8\pi^2 I_{AK} kT)}{h^2}; I_{AK} = \mu d^2 \quad (11)$$

Объединяя, получаем

$$k_{ТАК} = \frac{(kT)}{h} \frac{h^3}{(2\pi kT)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}}} \frac{(8\pi^2 \mu d^2 kT)}{h^2} e^{-\frac{E_{ТАК}}{kT}} =$$

$$\pi d^2 \times \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \times e^{-\frac{E_{ТАС}}{kT}} = k_{ТАС} \quad (12)$$

Для этого случая энергии активации ТАС и ТАК совпадают (см. лекцию 11). Стерический фактор считаем равным единице. Наблюдается полное совпадение формул ТАС и ТАК. (Внимание! В правой и левой частях уравнения (12) опущено число Авагадро!).

Если реагенты и активированный комплекс – частицы более сложного строения, совпадение исчезнет. Одновременно возникнет возможность полуколичественной оценки стерического фактора ТАС.

Если считать, что всегда соблюдается приблизительное равенство

$$\frac{(kT) Q_{nocm}^* Q_{ep}(AK, 2cm.св.)}{h Q_{nocm}^*(A) Q_{nocm}^*(B)} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{kT}} \approx \pi d^2 \times \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \times e^{-\frac{E_{ТАС}}{kT}} \quad (13)$$

остальные суммы составят стерический фактор Р. Можно считать (грубая оценка!), что все колебательные суммы по состоянию равны единице, а вращательная сумма на одну степень свободы равна $\approx 10 - 100$.

Например, если две двухатомные молекулы через нелинейный активированный комплекс превращаются в продукты, получаем:

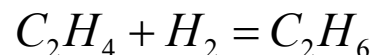
$$P \approx \frac{Q_{ep}(AK, 1cm.)}{Q_{ep}(A, 2cm.) Q_{ep}(B, 2cm.)} \approx \frac{10}{10^4} - \frac{100}{100^4} = 10^{-3} - 10^{-6}$$

Для случая двух нелинейных реагентов и нелинейного активированного комплекса получаем:

$$P \approx \frac{Q_{ep}(AK, 1cm.)}{Q_{ep}(A, 3cm.) Q_{ep}(B, 3cm.)} \approx 10^{-5} - 10^{-10}$$

Стерический фактор может быть равен величине в интервале от 10^{-3} до 10^{-10} , что качественно совпадает с экспериментом.

В реакции



экспериментальный стерический фактор равен $1.7 \cdot 10^{-6}$. Оценка дает

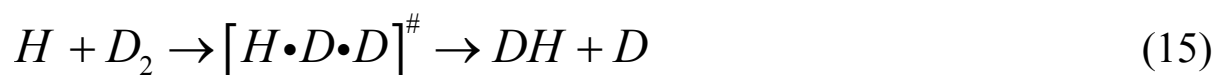
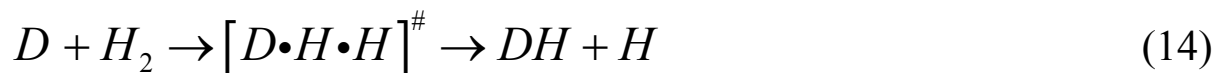
$$P \approx \frac{Q_{ep}(AK, 1cm.)}{Q_{ep}(A, 2cm.) Q_{ep}(B, 3cm.)} \approx 10^{-4} - 10^{-8}.$$

Пример современного использования ТАК. Полный расчет ППЭ. Определение пути реакции, энергий активации ТАК.

Кинетический изотопный эффект.

Уравнение ТАК позволяет описать кинетический изотопный эффект: изменение константы скорости при изотопном замещении в молекулах реагентов.

Рассмотрим реакции



Константа скорости (14) в 7-10 раз выше константы скорости (15) при $T=300-400$ К. Запишем отношение констант скоростей с помощью уравнения ТАК

$$\frac{k_{14}}{k_{15}} = \frac{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{кол} (D \cdot H \cdot H)^{\#}}{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{кол} (H \cdot D \cdot D)^{\#}} \times \frac{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{кол} (H; D_2)}{Q_{пост}^* Q_{вр} Q_{кол} (D; H_2)} e^{-\frac{(E_{14}-E_{15})}{kT}} \quad (16)$$

Первая дробь в правой части уравнения (16) – отношение сумм по состоянию активированных комплексов в реакциях (14) и (15), вторая – отношение сумм по состоянию реагентов в (15) и (14). Переход от водорода к дейтерию изменяет практически каждую сумму Q в (16). Однако, расчеты показывают, что эти изменения незначительны и произведение двух дробей в (16) близко к единице. Отличие k_{14} от k_{15} определяется

экспонентой $e^{-\frac{(E_{14}-E_{15})}{kT}}$. Пути реакций (14) и (15) одинаковы, но положение нулевых

колебательных уровней H_2 и D_2 и активированных комплексов $[D \cdot H \cdot H]^{\#}$ и

$[H \cdot D \cdot D]^{\#}$ различно. Разницы в положении нулевых уровней определяют разницу в

энергиях активации реакций (14) и (15) (см. рис.2) и объясняют кинетический изотопный эффект. (Дополнительно следует обсудить роль трансмиссионных коэффициентов!)

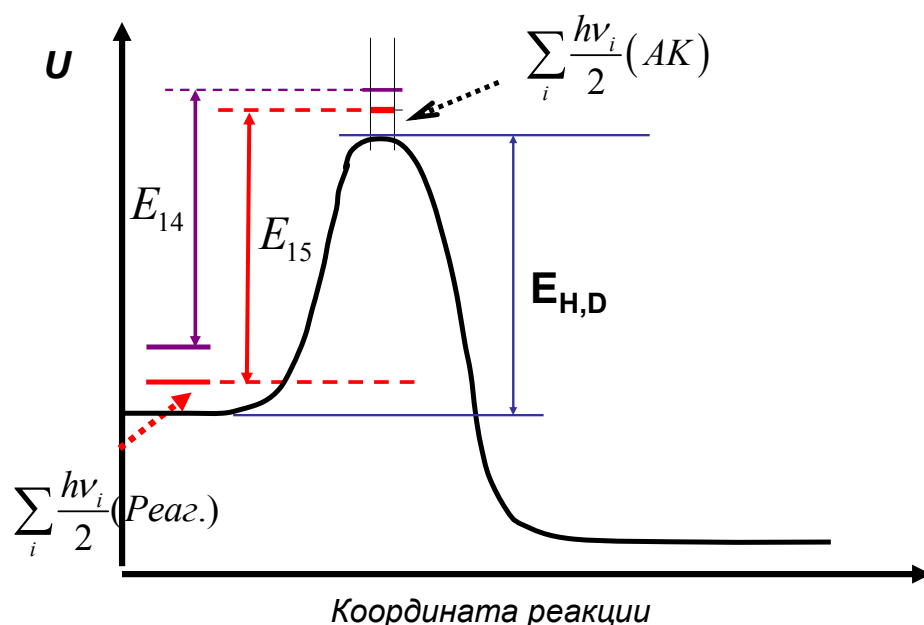


Рис. 2. Кинетический изотопный эффект. Величина барьера $E_{H,D}$ одинакова для реакций (14) и (15). Красными линиями показаны нулевые колебательные уровни для реагентов и активированного комплекса реакции (15), лиловыми – для реакции (14). Видно, что $E_{15} > E_{14}$.

Вариационный вариант ТАК.

Структура активированного комплекса определяется координатами соответствующей седловой точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Таким образом, эта структура отвечает температуре $T = 0$ К. Активированный комплекс считается конфигурацией с наибольшей энергией относительно реагентов на пути реакции. Расчет константы скорости по уравнению ТАК проводится при других, более высоких температурах. Фактически константа скорости определяется стандартной энергией Гиббса реакции образования активированного комплекса $\Delta G_T^{0,\#}$ при температуре T ,

$$k_{bi} = \frac{(kT)}{h} e^{-\frac{\Delta G_T^{0,\#}}{kT}} \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ бар}} \right) = \frac{(kT)}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}}^{\#} (AK)}{Q_{\text{пост}}^* Q_{\text{вр}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} (Peag.)} e^{-\frac{E_{ТАК}}{kT}} \quad (17)$$

однако, расчет этой энергии Гиббса, энергии активации ТАК, сумм по состоянию для активированного комплекса проводятся для структуры, найденной при нулевой температуре. При всех температурах в расчете используется одна и та же структура активированного комплекса, соответствующая седловой точке на поверхности потенциальной энергии при $T = 0$ К. В вариационном варианте ТАК активированным комплексом считается

конфигурация с максимальной энергией Гиббса активации на пути реакции при каждой температуре. Положение активированного комплекса находится из условия

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{0,\#}}{\partial s} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{0,\#}}{\partial s^2} \right)_T < 0 \quad (18)$$

где производная берется вдоль пути реакции S . Условие (18) при разных температурах может выполняться в разных точках на пути реакции. (Путь реакции, проложенный при $T=0$ К не меняется!). «Активированным комплексом» при таком подходе будут, при разных температурах, *разные конфигурации* (см. рис.3).

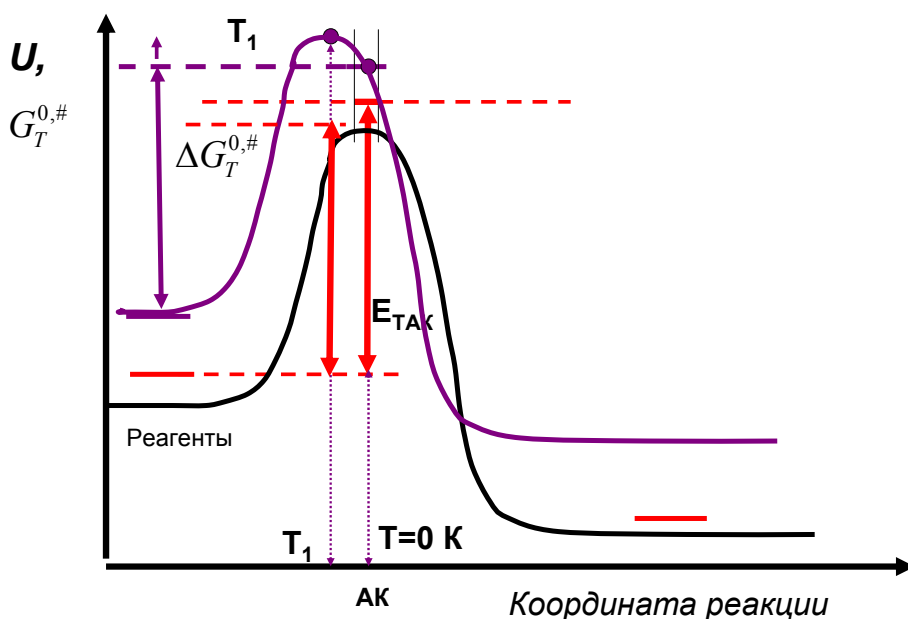


Рис.3. Вариационный вариант ТАК. Черная линия – путь реакции при $T=0$ К. Показаны координата АК, энергия активации $E_{ТАК}$. Вишневая линия – изменение энергии Гиббса активации вдоль пути реакции при температуре T_1 . Максимум на кривой для энергии Гиббса активации не совпадает с АК. Координаты этого максимума используются для расчета константы скорости в вариационном варианте ТАК.

Лекция 13

Термодинамический взгляд на уравнение ТАК.

Е. стр. 199-203

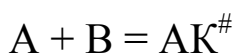
Р. стр. 285-292

Э.-К. стр. 94-96

В ТАК мы получили следующее выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} K_c^\# = \frac{kT}{h} K_p^\# \times RT = \frac{kT}{h} K^\# \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) \quad (1)$$

Константа $K_c^\#$ имеет размерность {концентрация}⁻¹, константа $K_p^\#$ - размерность {давление}⁻¹, $K^\#$ - безразмерная термодинамическая константа. Эти константы соответствуют равновесию между реагентами и активированным комплексом



Константа равновесия в (1) поделена на сумму по состояниям, соответствующую одной степени свободы колебательного (или поступательного вдоль координаты реакции) движения активированного комплекса.

$$\Delta G_T^{\#,0} = -RT \ln K^\# = \Delta H_T^{\#,0} - T \Delta S_T^{\#,0} \quad (2)$$

$$K^\# = e^{-\Delta H_T^{\#,0} + T \Delta S_T^{\#,0}}$$

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0} + T \Delta S_T^{\#,0}}{RT}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) = \quad (3)$$

$$\frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right)$$

В (2) введены понятия *стандартных энергии Гиббса*, $\Delta G_T^{\#,0}$, *энтальпии*, $\Delta H_T^{\#,0}$ и *энтропии*, $\Delta S_T^{\#,0}$, *активации*. Они соответствуют обычному стандартному состоянию

$p = 1$ бар. Множитель $\left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right)$ обеспечивает переход от размерной константы

равновесия $K_c^\#$ к безразмерной термодинамической константе $K^\#$.

Связь между опытной, Аррениусовской энергией активации и энтальпией активации ТАК для бимолекулярной реакции определяется уравнением:

$$E_A = \Delta H_T^{\#,0} + 2RT \quad (4)$$

Предполагается, что $\Delta H_T^{\#,0}$ и $\Delta S_T^{\#,0}$ не зависят от температуры.

Связь между стерическим фактором ТАС и энтропией активации ТАК:

$$k_{TAC} = PN_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_A}{RT}} = k_{TAK} \quad (5)$$

$$= \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} e^2 e^{-\frac{E_A}{RT}} \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right)$$

получаем:

$$P = LT^2 e^{\frac{3}{R} \Delta S_T^{\#,0}} \quad (6)$$

В «термодинамических» уравнениях ТАК, наряду со стандартным состоянием $p^0 = 1$ бар, используют стандартное состояние $c = 1$ моль/л. Переход к новому стандартному состоянию можно себе представить, как замену стандартного давления 1 бар на давление

$$p = (c=1 \text{ моль/л}) * RT$$

Стандартный химический потенциал μ_c^0 в новом стандартном состоянии $c = 1$ моль/л будет равен

$$\mu_c^0 = \mu_p^0 + RT \ln \frac{\left(c = 1 \frac{\text{mol}}{L} \times RT \right)}{p = 1 \text{bar}} \quad (7)$$

Связь «новой» и «старой» стандартных энергий Гиббса активации для бимолекулярной реакции

$$\Delta G_c^{\#,0} = \mu_c^{\#,0} (AK) - \mu_c^0 (A) - \mu_c^0 (B) = \Delta G_p^{\#,0} - RT \ln \frac{\left(c = 1 \frac{\text{mol}}{L} \times RT \right)}{p = 1 \text{bar}} \quad (8)$$

Энтальпия идеального газа не зависит от давления, поэтому

$$\Delta H_c^{\#,0} = \Delta H_p^{\#,0} \quad (9)$$

В результате получаем

$$\Delta G_c^{\#,0} - \Delta G_p^{\#,0} = T (\Delta S_p^{\#} - \Delta S_c^{\#}) = - RT \ln \frac{\left(c = 1 \frac{\text{mol}}{L} \times RT \right)}{p = 1 \text{bar}}$$

$$\Delta S_c^{\#} = \Delta S_p^{\#} + R \ln \frac{\left(c = 1 \frac{\text{mol}}{L} \times RT \right)}{p = 1 \text{bar}} \quad (10)$$

$$e^{\frac{\Delta S_c^{\#,0}}{R}} \times \left(\frac{p = 1 \text{bar}}{c = \frac{1 \text{mol}}{L} \times RT} \right) = e^{\frac{\Delta S_p^{\#,0}}{R}} \quad (10a)$$

С учетом (9) и (10a), можно преобразовать уравнение (3) :

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_p^{\#}}{R}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{bar}} \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{\#,0}}{R}} \times \left(\frac{p = 1 \text{ bar}}{c = \frac{1 \text{ mol}}{L} \times RT} \right) \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) = \\
&= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{\#}}{R}} \times \left(\frac{1}{c = \frac{1 \text{ mol}}{L}} \right) \quad (11)
\end{aligned}$$

Выпишем соотношения между энтропиями активации $\Delta S_p^{\#}$ и $\Delta S_c^{\#}$ и константой скорости:

$$\begin{aligned}
k_{bi} &= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_p^{\#}}{R}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) = \\
&\frac{kT}{h} \times e^{\frac{-E_A}{RT}} e^2 \times e^{\frac{\Delta S_p^{\#}}{R}} \times \left(\frac{RT}{p = 1 \text{ bar}} \right) \\
k_{bi} &= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{\#}}{R}} \times \left(\frac{1}{c = \frac{1 \text{ mol}}{L}} \right) = \\
&= \frac{kT}{h} \times e^{\frac{-E_A}{RT}} \times e^2 \times e^{\frac{\Delta S_c^{\#}}{R}} \times \left(\frac{1}{c = \frac{1 \text{ mol}}{L}} \right) \quad (12)
\end{aligned}$$

Термодинамический вариант ТАК используется в тех случаях, когда нет возможности построить ППЭ и применить статистические уравнения, например, для реакций в растворах. Термодинамический вариант ТАК не позволяет определить энтальпию активации. Она должна быть рассчитана из экспериментальной величины энергии активации по уравнению (4). Существуют методы оценки энтропии активации, и, следовательно, возможность оценки

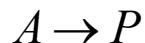
стерического фактора ТАС по уравнению (6). Зная энтальпию и энтропию активации, можно оценить абсолютное значение константы скорости бимолекулярной реакции.

Мономолекулярная реакция с точки зрения ТАС.

Р. стр. 251-261

Е. стр. 146-158

В элементарном акте участвует одна частица



Допустим, что мономолекулярное превращение возможно для частиц, у которых на внутренних степенях свободы (колебательных, вращательных) сосредоточена энергия, большая, чем некоторое критическое значение $E_{кр}$.

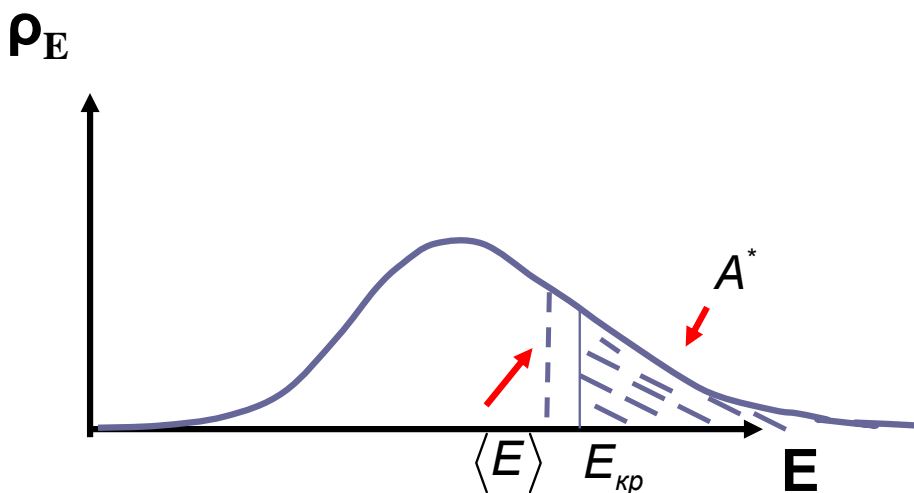


Рис. 1. Возможное распределение частиц A по энергиям. Показано среднее значение энергии $\langle E \rangle$ и критическая энергия $E_{кр}$. Заштрихованная область соответствует доле активных частиц A^* , способных совершить мономолекулярное превращение.

Как видно из рисунка 1, если реагирующие молекулы подчиняются Больцмановскому распределению по энергиям, то должна существовать фракция частиц с $E > E_{кр}$.

Однако, в ходе реакции активные молекулы будут расходоваться, «выгорать», и реакция остановится. В эксперименте подобного явления не наблюдается. Следовательно, должен существовать механизм восстановления популяции активных частиц.

Было замечено, что мономолекулярные реакции при понижении концентрации реагента и/или общего давления в сосуде изменяют свой порядок.

Это приводит к мысли, что в образовании «активных» частиц A^* важную роль играют бинарные столкновения.

Схема Линдемана.

Мономолекулярное превращение есть результат одновременного протекания трех реакций:



Здесь – M – любая газообразная частица. Можно считать, что мы работаем в условиях, когда A доминирует в газовой смеси, тогда

$$[A] \approx [M]$$

Активные частицы A^* являются промежуточным продуктом, для которого выполняется приближение Боденштейна, поэтому

$$d[A^*]/dt = k_1[A]^2 - k_3[A^*] - k_2[A][A^*] = 0;$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad (16)$$

В результате получаем выражение для скорости реакции

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]} = k_{эфф} [A] \quad (17)$$

Если реакция рассматривается как мономолекулярный процесс, то надо признать, что эффективная константа скорости должна зависеть от концентрации $[A]$

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2 [A]} \quad (18)$$

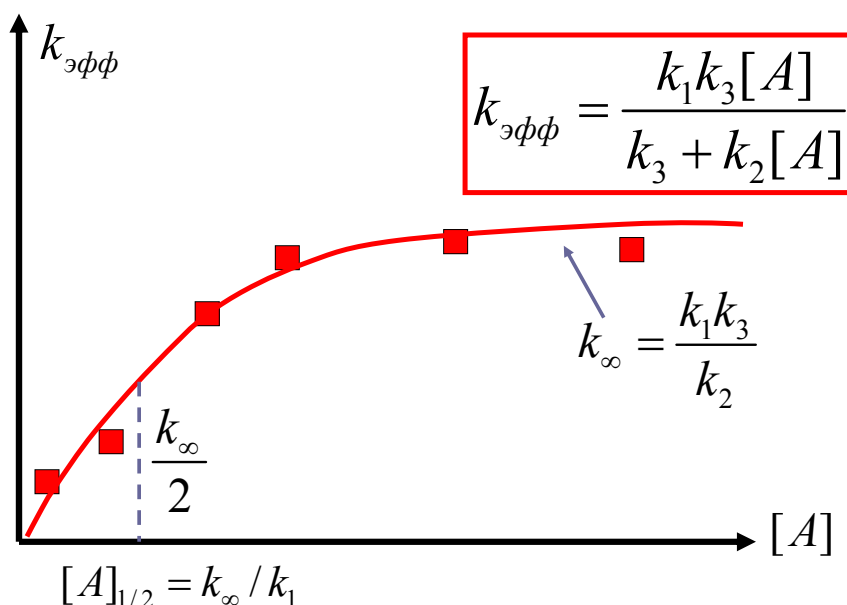


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости мономолекулярной реакции от концентрации реагента А. При концентрации $[A]_{1/2}$ эффективная константа скорости

равна $k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\infty}}{2}$.

При высоком давлении (концентрации) А эффективная константа скорости не зависит от концентрации. Реакция имеет первый порядок.

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_3 k_1}{k_2} = k_{\infty}, \quad r = k_{\infty} [A], \quad [A] \rightarrow \infty \quad (19)$$

В этом случае концентрация активных частиц определяется константой равновесия реакции активации-дезактивации (13) и (14):

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]} \approx \frac{k_1 [A]}{k_2} = K_c [A] \quad (20)$$

При низком давлении (концентрации) А реакция становится чисто бимолекулярной:

$$k_{эфф} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3} = k_1 [A]; \quad r = k_1 [A]^2, \quad [A] \rightarrow 0 \quad (21)$$

Константа k_1 рассматривается, как константа скорости бимолекулярной реакции в ТАС.

Связь эффективной константы скорости с константой скорости при бесконечном давлении и константой скорости k_1 имеет вид

$$k_{эфф} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2 [A]} = \frac{k_\infty}{\frac{k_\infty}{k_1 [A]} + 1} \quad (22)$$

В обратных координатах величина $\frac{1}{k_{eff}}$ должна линейно зависеть от обратной концентрации

(обратного давления) А:

$$\frac{1}{k_{эфф}} = \frac{1}{k_1} \times \frac{1}{[A]} + \frac{1}{k_\infty} \quad (23)$$

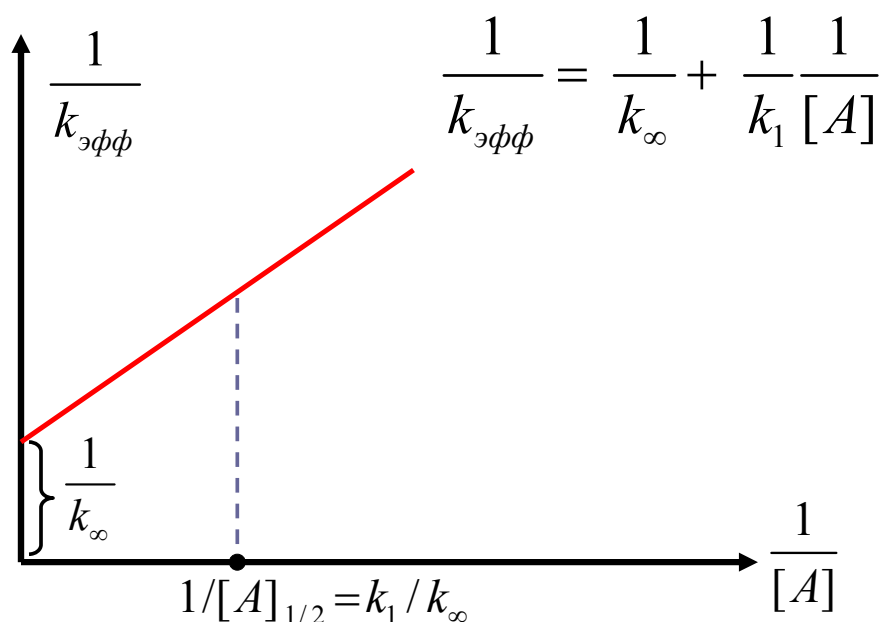


Рис.3. Зависимость $\frac{1}{k_{эфф}}$ от обратной концентрации для схемы Линдемана.

Было введено понятие критического давления, $p_{1/2}$ и, соответственно, критической концентрации $[A]_{\frac{1}{2}}$. При этом давлении (концентрации) эффективная константа скорости равна половине k_{∞} :

$$k_{эфф} = \frac{k_{\infty}}{2} = \frac{k_{\infty}}{\frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} + 1}; \quad \frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} + 1 = 2, \quad \frac{k_{\infty}}{k_1[A]_{\frac{1}{2}}} = 1 \quad (24)$$

$$[A]_{\frac{1}{2}} = \frac{k_{\infty}}{k_1}, \quad [A]_{\frac{1}{2}} = \frac{k_3 k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_2}$$

ТАС позволяет рассчитать константу скорости реакции активации (13)

$$k_1 = \frac{1}{2} \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

Видно, что эффективная константа скорости мономолекулярной реакции должна быть меньше теоретической, предсказываемой ТАС для реакции активации :

$$k_{эфф} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2 [A]} = \frac{k_3}{k_3 + k_2 [A]} \times k_1 [A] < k_1 [A] \quad (25)$$

поскольку

$$\frac{k_3}{k_3 + k_2 [A]} < 1$$

В схеме Линдемана предполагается, что энергии активации реакций (14) и (15) равны нулю. Таким образом, наблюдаемая энергия активации мономолекулярной реакции в схеме Линдемана равна энергии активации реакции (13).

Эффективную константу скорости мономолекулярной реакции можно оценить сверху по уравнению (25) при любой концентрации А.

Экспериментальные данные качественно подтверждают схему Линдемана. Действительно, при понижении давления, во многих мономолекулярных реакциях наблюдается смена порядка с первого на второй. Однако, линейной зависимости в обратных координатах (см. уравнение (23)) не наблюдается. Эффективная константа скорости мономолекулярной реакции значительно выше той, которую предсказывает уравнение (25). Измеренное в эксперименте $k_{эфф}$ оказывается не меньше, а на несколько порядков больше $k_1 [A]$, оцененной по формуле (25).

Для реакции цис-транс-изомеризации бутена экспериментальное значение $[A]_{1/2}$ на восемь порядков ниже величины, рассчитанной по уравнению (24).

Следует признать, что схема Линдемана «занижает» константу скорости реакции (13). Получается, что гораздо больше столкновений, чем мы думаем, приводит к возбуждению молекулы А по реакции (13). При выводе уравнения ТАС предполагалось, что энергия, необходимая для реакционного столкновения, берется из поступательной энергии относительного движения сталкивающихся частиц. По-видимому, необходимая энергия может браться с внутренних степеней свободы, т.е. часть колебательной энергии реагирующей молекулы может тратиться на преодоление активационного барьера. Предложено несколько способов реализации данной идеи.

Лекция 14

Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.

Р. стр. 256-261

Е. стр. 156-158

Попытки сделать количественную оценку константы скорости мономолекулярной реакции в рамках схемы Линдемана закончилась неудачей. Ключевым моментом этой оценки был расчет константы скорости k_1 бимолекулярной активации молекул А (реакция 13, лекция 13) с помощью уравнения Трауца – Льюиса (формула ТАС). Рассчитанное значение k_1 оказалось существенно меньше экспериментального.

В формуле ТАС

$$k_1 = P\pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}} = PZ_0 e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}}$$

доля результативных столкновений, приводящих к активации А, определяется

сомножителем $e^{-\frac{E_{ТАС}}{RT}}$. В этом случае энергия, нужная для активации молекул А, берется из кинетической энергии относительного движения двух частиц А (или частиц М и А, вспомним вывод!).

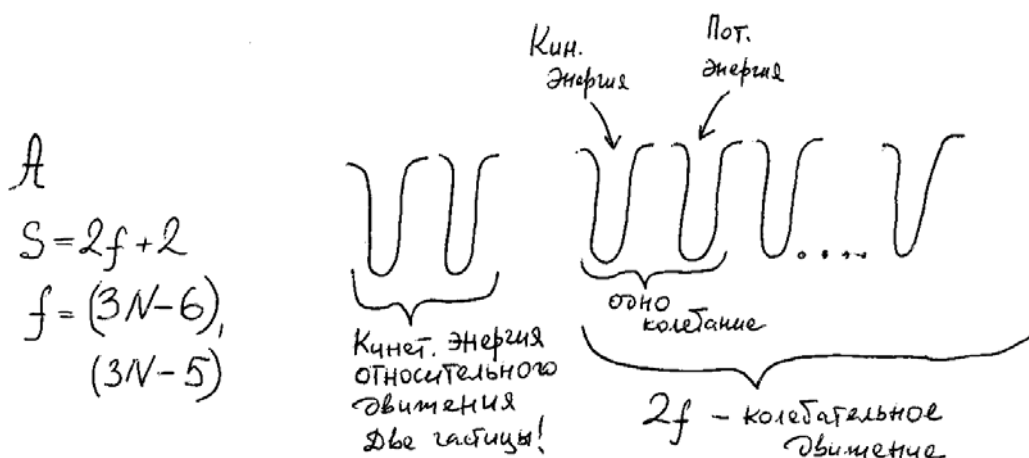
Идея поправки Хиншельвуда в том, что энергия, нужная для активации, может браться еще и с внутренних степеней свободы А.

Допустим, что происходит столкновение двух частиц по первой реакции в схеме Линдемана (реакция 13, лекция 13). Это столкновение будет результативным (образуется частица А*), если сумма энергий относительного поступательного движения и энергий на внутренних степенях свободы А превысит некоторое критическое значение

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_S \geq \epsilon_K$$

Первые два слагаемых в левой части – это кинетические энергии движения двух частиц навстречу друг другу (две степени свободы), остальные $S - 2$ слагаемых – это энергии на различных внутренних степенях свободы А.

Вот, как можно себе представить «источники» (степени свободы), откуда молекула А может брать необходимую энергию возбуждения:



Есть две степени свободы поступательного движения. Это кинетическая энергия относительного движения A и M (или A) вдоль линии центра масс (вспомним вывод уравнения ТАС). Энергия разделена между A и $M(A)$. Энергия колебаний состоит из кинетической и потенциальной части. Поэтому, каждой частоте колебаний соответствуют две степени свободы. Можно оценить общее число степеней свободы, участвующих в процессе активации, величиной $S = 2f + 2$, где f - число колебаний в молекуле A .

В оригинальной работе Хиншельвуд не определял точно, сколько и какие именно степени свободы вносят вклад в активацию.

Для простоты Хиншельвуд предположил, что на всех S степенях свободы существует одинаковое распределение по энергии. Это непрерывное больцмановское распределение по энергии поступательного движения в расчете на одну степень свободы. (Известно, что для колебательных степеней свободы такое распределение не наблюдается! Распределение здесь является дискретным, квантовым. Характеристическая температура обычно выше 1000К)

Две степени свободы.

Вероятность того, что частица имеет на одной степени свободы энергию в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ равна

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (1)$$

Вероятность того, что на первой степени свободы сосредоточена энергия от ε_1 до $\varepsilon_1 + d\varepsilon_1$, а на второй - от ε_2 до $\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$ равна

$$dw(\varepsilon_1)dw(\varepsilon_2) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT} \right) \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT} \right) \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \quad (2)$$

Наложим дополнительное условие

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon \quad (3)$$

и преобразуем уравнение (2) с учетом (3)

$$dw(\varepsilon_1)dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{kT}\right) (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon \quad (4)$$

Проинтегрируем (4) по ε_1 от 0 до ε :

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \left(\int_0^\varepsilon \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1\right) d\varepsilon \quad (5)$$

$$\int_0^\varepsilon \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 = \pi \quad (\text{Табличный интеграл!})$$

и

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (6)$$

Выражение (6) - это вероятность того, что на двух степенях свободы находится энергия от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, причем между двумя степенями свободы она распределена любым из возможных способов.

Определим долю молекул, имеющих суммарную энергию $\varepsilon \geq \varepsilon_K$ на двух степенях свободы.

Нужно проинтегрировать выражение (6) от ε_K до бесконечности:

$$\begin{aligned} w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) &= \int_{\varepsilon_K}^{\infty} \left(\frac{1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = -\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \Big|_{\varepsilon_K}^{\infty} = -0 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) \end{aligned} \quad (7)$$

S степеней свободы.

Если энергию в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ можно заимствовать с S степеней свободы, то

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{S}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \times$$

$$\left(\iiint_{\varepsilon \leq \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots \leq \varepsilon + d\varepsilon} \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} \dots \varepsilon_{S-1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 \dots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_{S-1} \right) d\varepsilon \quad (8)$$

с дополнительным ограничением

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_S = \varepsilon$$

Выражение (8) - это вероятность того, что на S степенях свободы находится энергия от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Выражение (8) нужно затем проинтегрировать по ε от ε_K до бесконечности. Получим аналог соотношения (7)

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \int_{\varepsilon_K}^{\infty} \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{S}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \times$$

$$\left(\iiint_{\varepsilon \leq \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots \leq \varepsilon + d\varepsilon} \varepsilon_1^{-\frac{1}{2}} \varepsilon_2^{-\frac{1}{2}} \dots \varepsilon_{S-1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 \dots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_{S-1} \right) d\varepsilon \quad (9)$$

Интеграл (9) может быть представлен в виде суммы ряда:

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \left(\frac{1}{\left(\frac{S}{2} - 1\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1} + \frac{1}{\left(\frac{S}{2} - 2\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-2} \dots + \frac{1}{\left(\frac{S}{2} - \frac{S}{2}\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2} - \frac{S}{2}} \right) \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) \quad (10)$$

В предположении, что $\varepsilon_K \gg kT$ можно ограничиться первым членом ряда

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \left(\frac{1}{\left(\frac{S}{2} - 1\right)!} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right) \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) позволяют рассчитать вероятность того, что на S степенях свободы сосредоточена энергия равная или большая ε_K

Если активация в мономолекулярной реакции происходит только за счет кинетической энергии сталкивающихся частиц

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right), \quad S = 2$$

Подобный сомножитель входит в формулу ТАС.

Множители перед экспонентой в уравнениях (10) и (11) – *поправка Хиншельвуда*.

Использование поправки Хиншельвуда в схеме Линдемана позволяет сблизить экспериментальные и расчетные константы скорости k_1 при разумных значениях S .

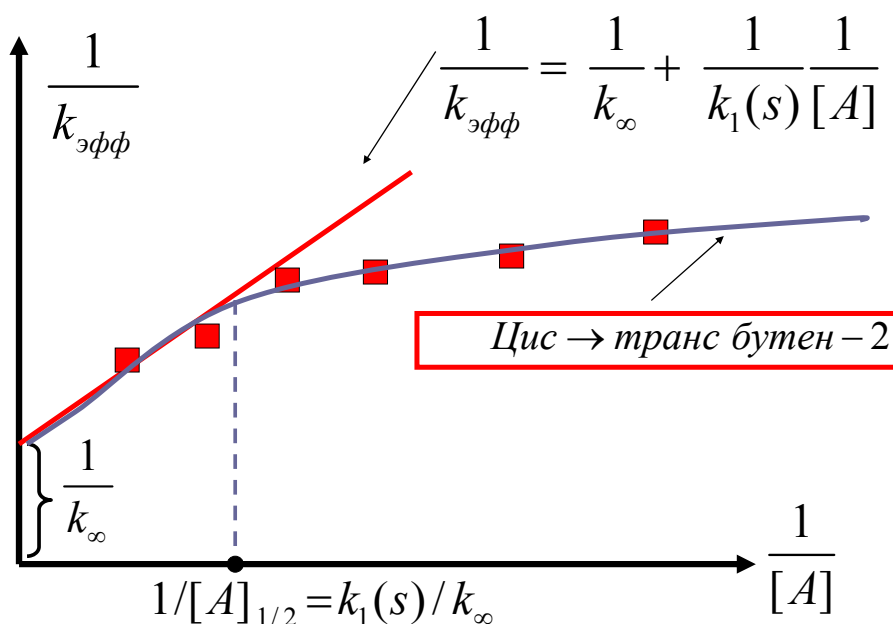


Рис. 1. Зависимость $\frac{1}{k_{эфф}}$ от обратной концентрации для реакции изомеризации бутена-2.

Красная прямая – результат расчета по схеме Линдемана с учетом поправки Хиншельвуда ($S=36$) при расчете k_1 . Синяя линия и красные квадраты – экспериментальные данные.

Введение поправки Хиншельвуда позволило правильно оценить величину $[A]_{1/2}$. Однако,

экспериментальная зависимость $\frac{1}{k_{эфф}} = f\left(\frac{1}{[A]}\right)$ не является линейной.

Обсуждение модели Линдемана-Хиншельвуда-Касселя- Рамспегера Райса.

Мономолекулярная реакция в ТАК.

Е. стр. 218-220

ТАК не предсказывает зависимости константы скорости от давления и перехода в бимолекулярный режим!

Формула ТАК дает для расчета константы скорости мономолекулярной реакции формулу

$$k_{\infty} = k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{пос}^* Q_{вр} Q_{кол}^{\#}}{Q_{пос}^* Q_{вр} Q_{кол}} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (12)$$

k_{∞} - предельная константа скорости в схеме Линдемана.

Возможны упрощения формулы (12).

Если предположить, что структуры активированного комплекса и молекулы – реагента близки, и пренебречь колебательными суммами, получим

$$k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (13)$$

В этом случае предэкспоненциальный множитель зависит от T и равен $6 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ при 300К. При тысяче градусов он будет равен $2 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$

При высокой температуре получаем

$$Q_i = \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1} \approx \frac{kT}{h\nu_i}$$

$$k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \times \frac{\prod_{i=j+1} \frac{h\nu_i}{kT} (реаг)}{\prod_j \frac{h\nu_j}{kT} (АК)} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (14)$$

Можно считать частоты колебаний одинаковыми для реагента и АК. Единственная разница – лишняя сумма по состояниям в знаменателе (т.е. лишняя частота в числителе). Получаем:

$$k_{ТАК} = \frac{kT}{h} \times \frac{h\nu_i}{kT} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} = \nu_i \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (15)$$

В этом случае предэкспонента - величина порядка 10^{14} сек^{-1} и не зависит от температуры.

Полученный результат для предэкспоненциального множителя (порядка $10^{12} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}$) находится в неплохом согласии с экспериментом для многих мономолекулярных газовых реакций.

Его используют и для описания мономолекулярных реакций в конденсированных средах.

Связь между энергиями активации

$$E_{ТАК} + RT = E_A ,$$

При 1000 К

$$E_{\text{TAK}} + 8,314 \text{ кДж/моль} = E_A$$

Термодинамический вариант ТАК для мономолекулярной реакции приводит к уравнениям

$$k_{\text{mono}} = \frac{kT}{h} K_c^\# = \frac{kT}{h} K_p^\# = \frac{kT}{h} K^\# \quad (16)$$

$$\Delta S_p^\# = \Delta S_c^\# \quad (17)$$

$$k_{\text{TAK}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta G_T^{\#,0}}{RT}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta H_T^{\#,0}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \quad (18)$$

$$\Delta H_T^{\#,0} + RT = E_A \quad (19)$$

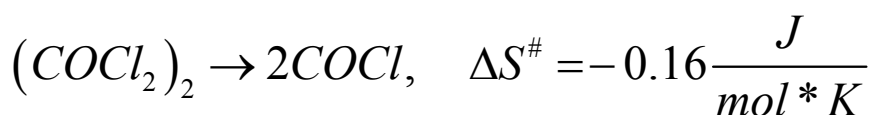
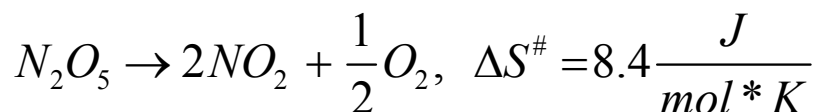
$$k_{\text{TAK}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta G_T^{\#,0}}{RT}} = \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \times e = A e^{-\frac{E_A}{RT}};$$

$$A = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{\Delta S_T^{\#,0}}{R}} \times e$$

(20)

В этом случае нет разницы между $K^\#, K_c^\#, K_p^\#$, между $\Delta S_c^\# = \Delta S_p^\#$.

Изменение энтропии при переходе от реагента к комплексу – как правило, небольшое ± 10 Дж/моль/град.



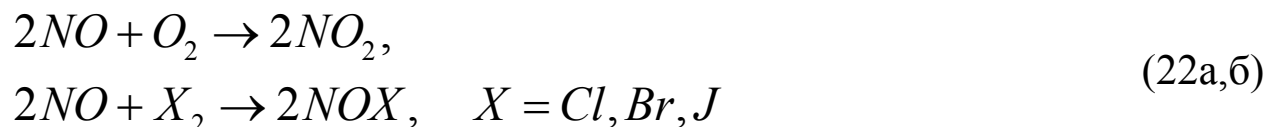
Предэкспоненциальный множитель должен быть порядка 10^{13} сек^{-1} . Стерический фактор близок к единице.

Тримолекулярные реакции и ТАК.

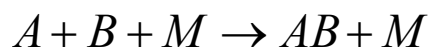
Р. стр. 301-305

Е. стр. 180-183

Известно всего несколько тримолекулярных химических реакции:



К тримолекулярным процессам относятся экзотермические реакции типа



где столкновение с M необходимо для термализации продукта AB .

Истинные тримолекулярные реакции проходят через одно переходное состояние. В них не образуются промежуточные продукты (см. рис.2).

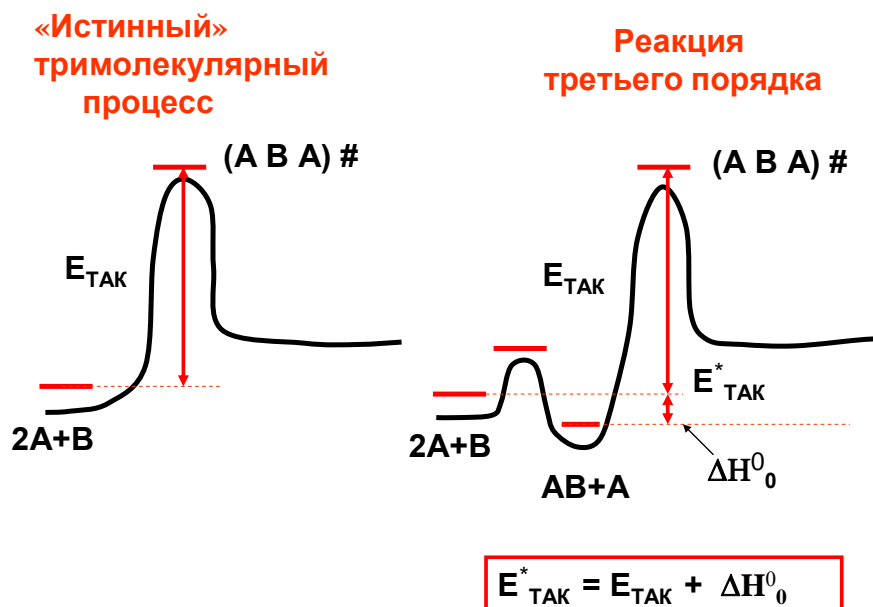
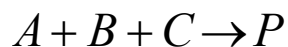


Рис. 2. Путь реакции $2A + B \rightarrow A_2B$. Слева - «истинный» тримолекулярный процесс, в котором нет промежуточных продуктов, и система проходит через одно переходное

состояние $(ABA)^\#$. Справа – реакция третьего порядка, в которой образуется промежуточное соединение AB , и существуют два переходных состояния.

Уравнения ТАК в случае тримолекулярных реакций не требуют каких – либо модернизаций :



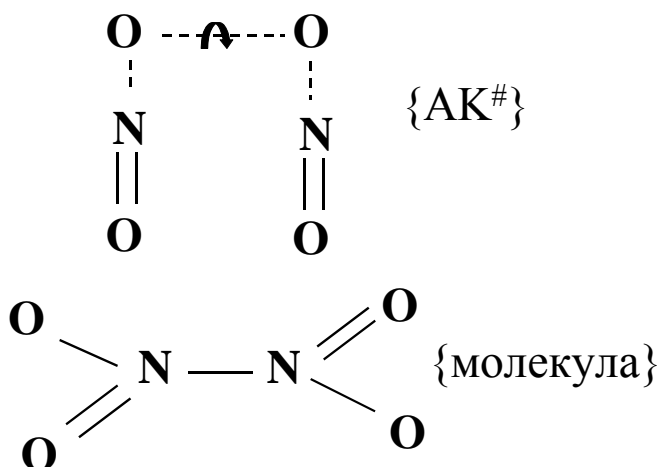
$$k_{tr} = \frac{kT}{h} \frac{Q^\#}{Q_A Q_B Q_C} e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (23)$$

Заметная особенность тримолекулярных химических реакций – падение константы скорости с ростом температуры. ТАК объясняет его уменьшением предэкспоненциального множителя при увеличении температуры. Произведение трех сумм по состоянию в знаменателе растет с ростом температуры быстрее, чем сумма по состояниям в числителе.

В таблице сравниваются экспериментальные константы скорости и расчет ТАК для реакции (22а).

Таблица $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, (дм ⁶ /моль ³ /сек) * 10 ⁻³		
Т, К	k (exp)	k (ТАК)
80	86	42
143	16	20
300	3	7
564	2	3
662	2	3

В качестве структуры активированного комплекса предложено:



У активированного комплекса имеется одна степень свободы внутреннего вращения вокруг связи O-O, поэтому

$$A \sim \frac{T \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{1}{2}}}{T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T^{\frac{3}{2}} \times T \times T \times T} = \frac{1}{T^3} \quad (24)$$

В знаменателе учтены поступательные суммы по состояниям трех молекул и вращательные суммы трех линейных молекул.

Подробное обсуждение расчета константы скорости реакции (22a) методом ТАК.

Сравнение экспериментальной константы скорости с рассчитанной показывает, что совпадение левой и правой части будет при $E_{\text{ТАК}} \approx 0$.

Используя термодинамический вариант ТАК, можно записать

$$k_{\text{tri}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}} e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}} \left(\frac{RT}{p=1\text{bar}} \right)^2 \left\{ \frac{dm^6}{\text{s} \times \text{mol}^2} \right\}$$

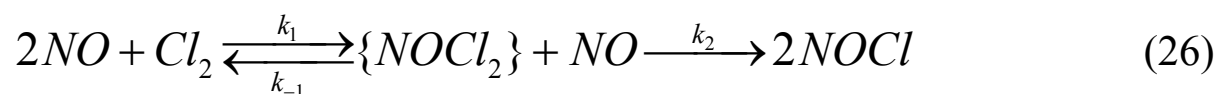
$$\Delta S_p^\# = \Delta S_c^\# + 2R \ln \left(\frac{p=1\text{bar}}{RT \times c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \right) \quad (25)$$

Для тримолекулярной реакции $\Delta S_p^\#$ может быть сильно отрицательной (до - 300 Дж/моль/К). Это приведет к низкому значению стерического фактора в тримолекулярных реакциях

$$P \sim e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}}$$

Тримолекулярные реакции и ТАС.

С точки зрения ТАС тримолекулярная реакция – это последовательность двух событий. Сначала две частицы образуют реакционный комплекс, а затем с ним сталкивается третья частица. Например,



На первой стадии устанавливается квазиравновесие

$$r = k_{eff} [NO]^2 [Cl_2] = k_2 K_c [NO]^2 [Cl_2], \quad (27)$$

$$k_{eff} = k_2 K_c$$

Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости включает в себя температурные зависимости константы скорости бимолекулярной реакции и константы равновесия

$$\frac{d \ln k_{eff}}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{d \ln k_2}{dT} \quad (28)$$

В этом случае может наблюдаться падение наблюдаемой константы скорости с ростом температуры:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} < 0, \left| \frac{d \ln K_c}{dT} \right| > \frac{d \ln k_2}{dT} \rightarrow \quad (29)$$

$$\frac{d \ln k_{eff}}{dT} < 0$$

Лекция 15.Реакции в растворе. Бимолекулярные реакции.

В растворе скорость бимолекулярной реакции



может существенно лимитироваться диффузией.

Для того, чтобы реакция произошла, молекулы – реагенты должны сблизиться и столкнуться. Эти перемещения происходят за счет диффузии. В вязких растворителях при медленной диффузии химическая реакция может нарушить равномерное распределение молекул по объему. В элементе объема, где только что произошла химическая реакция, концентрация **A** и **B** меньше, чем в среднем по объему, поскольку диффузия не успевает выравнять концентрации. В результате, скорость реакции в этом элементе объема замедляется.

Построим модель, позволяющую описать это явление.

Уравнение Смолуховского

Э-К. стр. 120-122.

Р. стр. 334-337, 345-346.

Частицы **A** неподвижны, частицы **B** передвигаются в растворе за счет диффузии.

Если происходит химическая реакция, вблизи **A** может возникнуть «дефицит **B**».

Причина этого дефицита – недостаточно быстрая диффузия из «основной массы раствора» в «реакционную зону».

Возникнет сферически симметричное распределение концентрации **B** вокруг **A** и градиент концентрации (см. Рисунок 1).

Речь идет о стационарном режиме протекания реакции.

Пусть n_B^0, n_A^0 - измеряемые, средние концентрации **B** и **A** в растворе.

При протекании химической реакции важна концентрация **B** вблизи **A**, в желтом круг на рис.1, поэтому

$$v_{хим} = k_{хим} n_A^0 n_B(r_A + r_B) \quad (1)$$

$n_B(r_A + r_B)$ - концентрация **B** вблизи **A** на расстоянии, равном сумме радиусов реагирующих частиц, $(r_A + r_A)$ - по смыслу соответствует d в уравнении ТАС.

$k_{хим}$ - обычная константа скорости бимолекулярной реакции.

Если скорость реакции записать через измеряемые концентрации, получим

$$v_{хим} = k_{эфф} n_A^0 n_B^0 \quad (2)$$

Сравнивая (1) и (2), получим

$$k_{эфф} = k_{хим} \frac{n_B(r_A + r_B)}{n_B^0} \quad (3)$$

Для расчета эффективной константы скорости нам нужно знать зависимость n_B от расстояния r .

Пусть количество молекул A в единице объема равно n_A^0 . Опишем вокруг каждой молекулы сферу с произвольным радиусом r . Суммарная площадь поверхностей всех таких сфер в единичном объеме $V_{об}$ равна:

$$S = 4\pi r^2 \times n_A^0 / V_{об} \quad (4)$$

(Размерность n_A^0 , например, $\frac{1}{см^3}$, $S - см^2$).

Через поверхности проходит поток диффузии B к A

$$(D_A + D_B) * \left(\frac{dn_B}{dr} \right) = J_{диф} \quad (5)$$

$$(D_A + D_B) - \frac{см^2}{сек} \text{ (сумма коэффициентов диффузии } A \text{ и } B), \left(\frac{dn_B}{dr} \right) - \frac{молек}{см^4},$$

$$J_{диф} - \frac{молек}{см^2 сек}$$

Здесь $\left(\frac{dn_B}{dr} \right) > 0$, поскольку концентрация B и расстояние r увеличиваются в одном направлении – от частицы A .

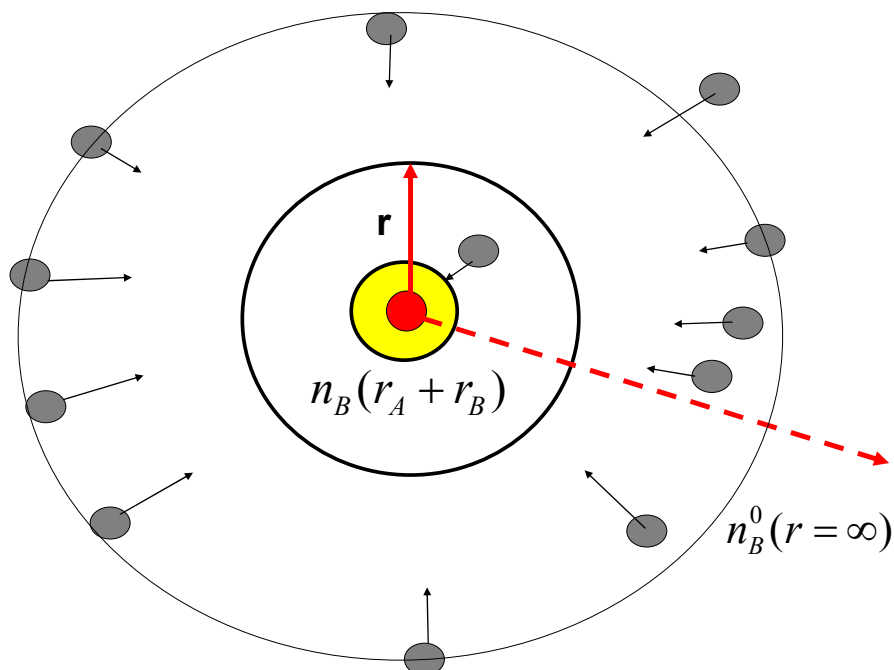


Рис.1. Модель Смолуховского. Красный кружок – частица **A**, серые кружки– частицы **B**. Желтым обозначена реакционная зона, где концентрация **B** равна $n_B(r_A + r_B)$. Концентрация **B** растет по мере удаления от **A** одинаково во всех направлениях (например, вдоль красной пунктирной линии) и достигает значения $n_B^0(r = \infty)$, средней концентрации **B** в растворе.

Если достигнуто стационарное состояние, то скорость химической реакции $V_{хим}$ внутри сфер компенсирует диффузионный поток **B** в единицу времени, проходящих через поверхности всех сфер вокруг частиц **A**

$$V_{об} \times V_{хим} = 4\pi r^2 \times / n_A^0 / \times (D_A + D_B) \left(\frac{dn_B}{dr} \right) V_{об} \quad (6)$$

Зависимость концентрации **B** от расстояния r до молекулы **A** определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{V_{хим}}{4\pi r^2 (D_A + D_B) \times / n_A^0 /} = \frac{dn_B}{dr} \quad (7)$$

Разделяем переменные в (7) и интегрируем:

$$\int_r^{\infty} \frac{V_{хим}}{4\pi r^2 (D_A + D_B) \times / n_A^0 /} dr = \int_{n_B(r)}^{n_B^0} dn_B, \quad (8)$$

$$-\frac{V_{хим}}{4\pi r (D_A + D_B) \times / n_A^0 /} \Big|_r^{\infty} = n_B^0 - n_B(r)$$

При значительном удалении от А концентрация В равна измеряемой, средней концентрации В в растворе n_B^0 . Левая часть на бесконечности обращается в ноль, поэтому

$$n_B^0 - \frac{V_{хим}}{4\pi r (D_A + D_B) \times / n_A^0 /} = n_B(r) \quad (9)$$

Подставим теперь (1) в (9) и получим $n_B(r_A + r_B)$:

$$n_B^0 - \frac{k_{хим} \times n_A^0 \times n_B(r_A + r_B)}{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B) \times n_A^0} = n_B(r_A + r_B) \quad (10)$$

Теперь рассчитаем нужное нам отношение концентраций

$$\frac{n_B(r_A + r_B)}{n_B^0} = 1 - \frac{k_{хим} \times n_B(r_A + r_B) / n_B^0}{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B)}$$

$$\frac{n_B(r_A + r_B)}{n_B^0} \times \left(1 + \frac{k_{хим}}{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B)} \right) = 1 \quad (11)$$

$$\frac{n_B(r_A + r_B)}{n_B^0} = \frac{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B)}{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B) + k_{хим}}$$

Величина

$$k_{diff} = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B) \quad (12)$$

имеет размерность константы скорости бимолекулярной реакции и называется константой скорости диффузии.

Используя (11), (12) и (3) для эффективной константы скорости химической реакции получаем

$$k_{эфф} = \frac{k_{хим} k_{диф}}{(k_{хим} + k_{диф})} \quad (13)$$

Если лимитирующей (самой медленной) стадией является диффузия, получаем

$$k_{хим} \gg k_{диф}, \quad k_{эфф} = k_{диф}, \quad V_{хим} = k_{диф} n_A^0 n_B^0 \quad (14)$$

Если лимитирует сама химическая реакция, то

$$k_{диф} \gg k_{хим}, \quad k_{эфф} = k_{хим}, \quad V_{хим} = k_{хим} n_A^0 n_B^0 \quad (15)$$

В первом случае (уравнение (14)) концентрация В вблизи А мала и в пределе стремится к нулю. Во втором случае (уравнение (15)) концентрация В вблизи А не отличается от средней концентрации в растворе. Такие выводы можно сделать из уравнения (11).

Для коэффициентов диффузии можно записать соотношения Эйнштейна-Стокса:

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta_s} \times \frac{1}{r_A}$$

и

$$D_A + D_B = \frac{kT}{6\pi\eta_s} \times \frac{r_A + r_B}{r_A r_B} \quad (16)$$

Уравнение (16) предполагает, что частицы А и В – сферические, с радиусами r_A и r_B , соответственно. В уравнение входит коэффициент вязкости растворителя η_s .

Из (12) и (16) получаем:

$$k_{\text{диф}} = 4\pi(r_A + r_B) \frac{kT}{6\pi\eta_s} \times \frac{r_A + r_B}{r_A r_B} = \frac{2 kT (r_A + r_B)^2}{3 \eta_s r_A r_B} \quad (17)$$

Это уравнение Смолуховского для константы скорости бимолекулярной реакции в растворе, в том случае, когда скорость реакции лимитируется диффузией частиц друг к другу.

В этом случае опытная (аррениусовская) энергия активации может быть определена по формуле:

$$\frac{d \ln k_{\text{эфф}}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{d \ln k_{\text{диф}}}{dT} = \frac{1}{T} - \frac{d \ln \eta_s}{dT} = \frac{RT - E_s}{RT^2} \quad (18)$$

Коэффициент вязкости слабо зависит от температуры. Поэтому, энергия активации E_s - величина небольшая. Обратите внимание, что уравнение Аррениуса описывает и температурную зависимость вязкости!

Таким образом, зависимость эффективной константы скорости от температуры в том случае, когда эта константа определяется диффузией (уравнение 17), должна быть незначительной (уравнение 18). Константа скорости химической реакции $k_{\text{хим}}$ с ростом температуры обычно растет быстрее (большая энергия активации!)

На рисунке 2 приводится типичная зависимость логарифма эффективной константы скорости от обратной температуры. На рисунке отчетливо видны области, где скорость реакции лимитируется химическим процессом (низкие температуры) и диффузией (высокие температуры):

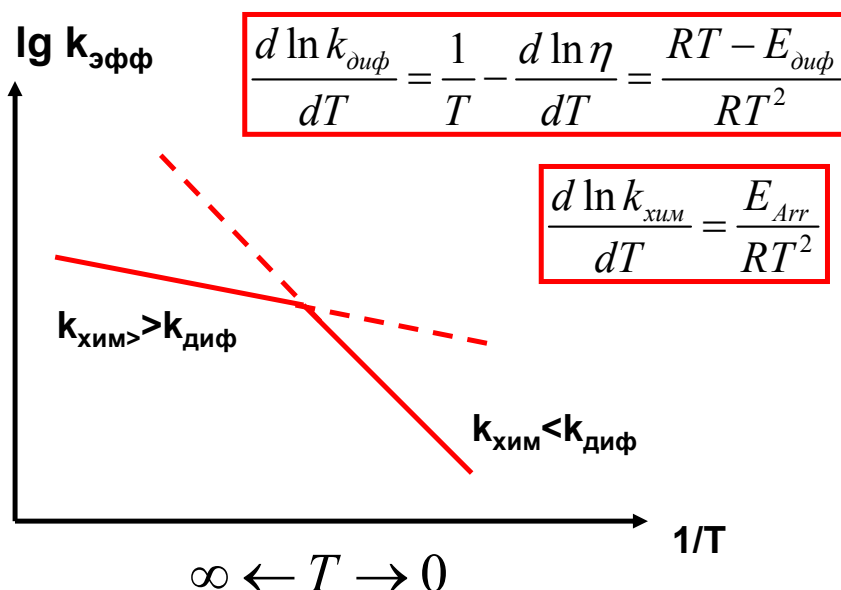


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости химической реакции от температуры. Реакция протекает в растворе.

Поправки к уравнению Смолуховского для реакций с участием заряженных частиц разного знака.

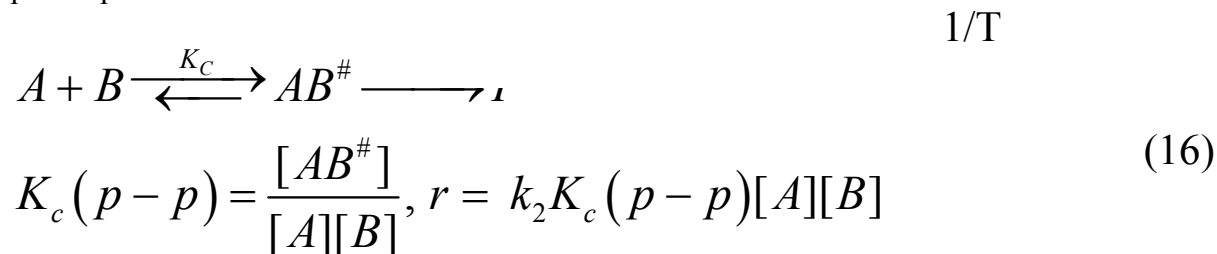
ТАК в растворах.

Э-К. стр. 161-163

Р. стр. 351-352

Начнем с общих замечаний.

При выводе основного уравнения ТАК предполагалось «квазиравновесие» между активированным комплексом и реагентами. Это предположение сохраняется и для реакций в растворах:



Затем уравнение (16) преобразуется к виду

$$r = k_2 K_c (p - p)[A][B] = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger (p - p)[A][B] \quad (17)$$

Переход от (16) к (17) считается возможным для реакций в растворах, однако, следующее преобразование, замена $K_c^\ddagger (p - p)$ на соответствующее выражение через суммы по состояниям, в растворах практически не осуществимо. В дальнейшем нам придется ограничиваться уравнениями термодинамического варианта ТАК.

Концентрационная константа $K_c^\ddagger (p - p)$ (так же, $K_c (p - p)$!) в растворах перестает быть постоянной величиной. Поэтому полезно связать её с термодинамической константой равновесия $K^{\otimes, \ddagger}$ для реакции в растворе

$$K_c^\ddagger (p - p) = K_C^{\otimes, \ddagger} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \times \frac{1}{c^0 = 1} \quad (18)$$

Константа равновесия $K^{\otimes, \ddagger}$ относится к стандартным состояниям в разбавленном растворе, подчиняющемся закону Генри, где коэффициенты активности $\gamma_A; \gamma_B; \gamma_{AB^\ddagger}$ для реагентов и активированного комплекса будут равны единице, c^0 – стандартная концентрация, $1M$.

Величина $K_c^\ddagger (p - p)$ меняется с концентрацией. $K^{\otimes, \ddagger}$ не зависит от концентрации. Теперь можно записать выражение ТАК для константы скорости реакции в растворе. Из (16)-(18) получаем

$$k_{ТАК} (p - p) = k_{ТАК}^0 (p - p) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} = \frac{k_B T}{h} K^{\otimes, \ddagger} \times \frac{1}{c^0 = 1} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \quad (19)$$

$k_{ТАК}^0 (p - p)$ - это константа скорости в растворе, где выполняется закон Генри.

$k_{ТАК} (p - p)$ может быть использована в растворах любой концентрации. Напомним,

что константа $K^{\otimes, \ddagger}$ отличается от константы K^{\otimes} на одну колебательную сумму по состояниям активированного комплекса. Две константы одинаково зависят от термодинамических параметров.

В уравнение (19) мы можем ввести энергию Гиббса, энтальпию и энтропию активации:

$$k_{ТАК}(p-p) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_c^{0\#}}{RT}} \times \frac{1}{c^0 = 1} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB\#}} =$$

$$\frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_c^{0\#}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{0\#}}{R}} \frac{1}{c^0 = 1} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB\#}} \quad (20)$$

Соотношения (19) и (20) называются *уравнениями Бренстеда-Бьеррума*. Они описывают зависимость константы скорости реакции в растворе от концентраций реагентов. В правую часть (19) и (20) попала дробь, состоящая из коэффициентов активности. Изменения коэффициентов активности при изменении концентрации объясняют изменения $k_{ТАК}(p-p)$.

Использование уравнений (19), (20) для количественных расчетов затруднено. Сложно бывает определить коэффициент активности активированного комплекса.

С помощью (19) и (20) и формул модели Дебая-Хюккеля можно оценить $k_{ТАК}(p-p)$ для реакций с участием заряженных частиц.

В уравнение (20) входит стандартная энергия Гиббса активации, $\Delta G_C^{\otimes, \neq}$. Стандартные состояния для всех участников активации (реагентов и активированного комплекса) выбраны в растворах, подчиняющихся закону Генри и с концентрацией 1М. Об этом напоминают значки \otimes и C . Величина $\Delta G_C^{\otimes, \neq}$ меняется для одной и той же реакции при переходе от растворителя к растворителю. $\Delta G_C^{\otimes, \neq}$ зависит от внешнего давления на раствор. Эти свойства энергии Гиббса активации, согласно (20), должны передаваться и константе скорости химической реакции в растворе. Действительно, в экспериментах наблюдается зависимость константы скорости от растворителя и от давления на раствор.

Соотношения (19) и (20) связывают константы скорости при различных концентрациях в растворе, но не позволяют рассчитывать абсолютных значений констант. Мы не можем пустить в ход статистический расчет и, следовательно, не можем знать $K^{\otimes\#}$. В растворах ТАК перестает быть «теорией абсолютных скоростей».

Энтальпия активации в уравнении (20) может быть рассчитана исходя из аррениусовской энергии активации,

$$\Delta H_c^{0\#} + RT = E_{App} \quad (21)$$

Уравнения (16) – (21) после внесения очевидных поправок могут быть использованы при рассмотрении моно- и тримолекулярных реакций. Отметим, что соотношения (21) не нуждается в поправках – в растворе оно справедливо для реакций любой молекулярности.

Установим связь между константами скорости бимолекулярной реакции в газе и растворе.

Для разбавленных растворов выполняется закон Генри в форме:

$$[A]_{газ} = L_A \times [A]_{p-p} \quad (22)$$

где L_A – аналог коэффициента Генри.

Связь концентрационных констант в газе и растворе:

$$\begin{aligned} K_C^\ddagger(газ) &= \frac{L_{AB^\ddagger}}{L_A L_B} \times \frac{[AB^\ddagger]_{p-p}}{[A]_{p-p} \times [B]_{p-p}} = \frac{L_{AB^\ddagger}}{L_A L_B} \times K_C^\ddagger(p-p) = \\ &= \frac{L_{AB^\ddagger}}{L_A L_B} \times K^{\otimes, \ddagger} \times \frac{1}{c^0 = 1} \end{aligned} \quad (23)$$

Выражение (23) справедливо в области Генри.

В растворе произвольного состава выполняется соотношение

$$K_C^\ddagger(p-p) = K^{\otimes, \ddagger} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \times \frac{1}{c^0} = K_C^\ddagger(газ) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB^\ddagger}} \quad (24)$$

Можно связать $K_C^\ddagger(p-p)$ с константой газовой реакции, рассчитанной через суммы по состояниям:

$$\begin{aligned} K_C^\ddagger(газ) &= \frac{Q_{AB}^\ddagger}{Q_A^* Q_A^*} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \\ K_C^\ddagger(p-p) &= \frac{Q_{AB}^\ddagger}{Q_A^* Q_A^*} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\ddagger} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB}^\ddagger} \end{aligned} \quad (25)$$

Теперь вернемся к расчету константы скорости нашей реакции в растворе. Используем (20) и (25):

$$k_{ТАК}(p-p) = \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{AB}^{\#}}{Q_A^* Q_A^*} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB}^{\#}} =$$

$$k_{ТАК}(газ) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB}^{\#}} \quad (26)$$

Уравнение (26) устанавливает формальную связь между константами скорости реакции в газе и растворе. Ясно, что эти константы могут существенно различаться за счет эффектов сольватации. Использовать уравнение (26) для расчетов констант скоростей практически невозможно, поскольку невозможно или весьма трудно оценить коэффициенты Генри для активированного комплекса.

Следует помнить, что $L_A, L_B, L_{AB}^{\#}, \gamma_A, \gamma_B, \gamma_{AB}^{\#}$ - не константы, а сложные функции температуры и давления.

Экспериментальные данные о кинетике реакций в растворах.

Таблица. Бимолекулярные реакции. (T=298 K) в растворе.
Предэкспоненциальные множители, $k = A e^{-E_a/RT}$.

Тип реакции	A {M ⁻¹ c ⁻¹ }
Лимитирует диффузия	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Лимитирует диффузия + электростатика	3.7*10 ⁹ - 10 ¹⁰
Быстрые реакции ионов	1.4 10 ¹¹
ТАС в газе и растворе (расчет)	2 10 ¹¹
Быстрые химические реакции	4*10 ¹²
Медленные химические реакции	10 ² -10 ⁴

У реакций, которые лимитируются диффузией или диффузией+электростатикой невысокие (до 40 кдж/моль) энергии активации. Так их можно отличить от реакций, лимитируемых стадией химического превращения.

Если реакции лимитируются химической стадией, то сравнение констант скорости в газе и растворителях показывает, что в 40% случаев для бимолекулярных реакций есть совпадение между данными в газе и растворах (энергии активации и предэкспоненты), значение A неплохо описываются ТАС (P=1).

Существуют быстрые реакции в растворах. Их принято относить к каталитическим, т.е. растворитель служит катализатором.

Есть очень медленные реакции. Здесь чаще всего вспоминают реакцию Меншуткина между аминами и галоидоалканами.

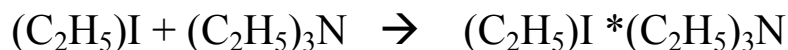
В мономолекулярной реакции кинетические параметры газовой реакции и реакции в растворе часто совпадают. Это подтверждает предсказания ТАК.

Таблица. Кинетические параметры реакции $N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$ в газовой фазе и растворах.

Растворитель	$k \cdot 10^5$ при 25°C, $\cdot c^{-1}$	$\log A_0 \{ \cdot c^{-1} \}$	E_A , кДж/моль
Газовая фаза	3,38	13,6	103
CCl_4	4,09	13,8	107
$CHCl_3$	3,72	13,6	103
$C_2H_2Cl_2$	4,79	13,6	102
C_2HCl_5	4,30	14,0	105
CH_3NO_2	3,13	13,5	103
Br_2	4,27	13,3	100
N_2O_4	7,05	14,2	105
$C_3H_4Cl_2$	0,510	14,6	113

Примером противоположной ситуации служат бимолекулярные реакции Меншуткина.

Таблица. Кинетические параметры реакции Меншуткина в различных растворителях, T= 398K.



Растворитель	$k \cdot 10^5$, $M^{-1} \cdot c^{-1}$	$\log A_0$	E_A , кДж/моль
газ	2,5		
Гексан	0,5	4,07	66,9
Толуол	25,3	4,02	54,4
Бензол	39,8	3,28	47,7
Бромбензол	$1,66 \cdot 10^2$	4,54	52,3
Ацетон	$2,65 \cdot 10^2$	4,40	49,8

Бензонитрил	$1,13 \cdot 10^3$	5,02	49,8
Нитробензол	$1,38 \cdot 10^3$	4,93	48,5

Сравнение ТАС и ТАК.

Лекция 16.

Фотохимические реакции.

Р. стр. 374-392

Особенности фотохимических процессов.

Принцип Франка – Кондона.

Рассмотрим двухатомную молекулу A_2 .

Для основного электронного состояния устойчивой молекулы кривая потенциальной энергии (потенциальная поверхность) выглядит так:

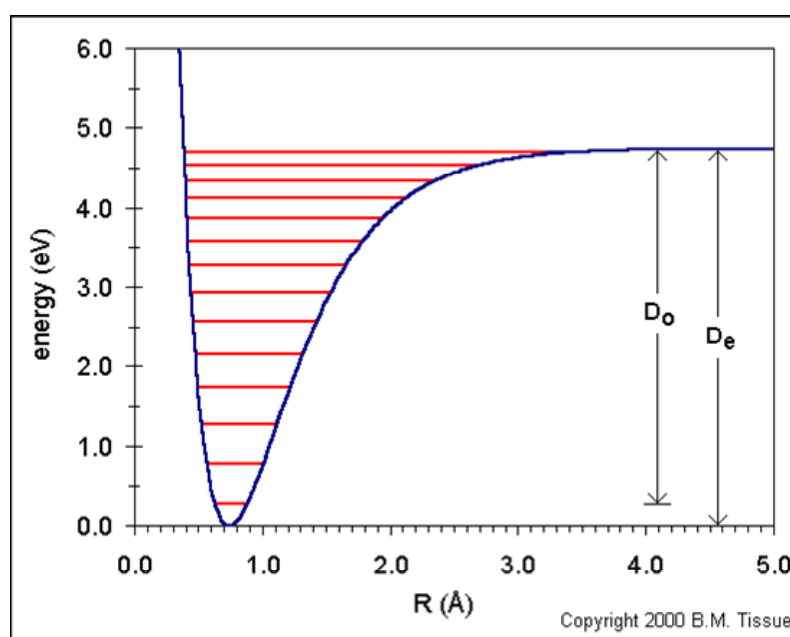


Рис. 1. Кривая (поверхность) потенциальной энергии молекулы A_2 для основного электронного уровня. Красные отрезки – уровни колебательной энергии. Разность между D_e и D_0 - это энергия нулевого колебательного уровня молекулы. Наиболее вероятное межатомное расстояние – середина нулевого колебательного уровня.

Выше по энергии находятся возбужденные электронные состояния молекулы A_2 (см. рисунки 2 а,б,в,г). Обычно разница между энергиями электронных состояний - несколько сот кДж/моль, что превышает энергию диссоциации молекулы в основном состоянии.

Для проведения фотохимических реакций используется свет с длинами волн от 100 до 1000 нм (ультрафиолет и видимый свет).

Молекула в электронно - возбужденном состоянии имеет иную геометрию, по сравнению с основным электронным состоянием. Для двухатомной молекулы это означает - другое межатомное расстояние, другое положение минимума кривой или даже отсутствие такого минимума. Молекула, находящаяся на основном электронном уровне захватывает фотон, т.е. адсорбирует энергию $h\nu$, и *вертикально*, сохраняя межъядерное расстояние переходит в электронно - возбужденное состояние, попадает на верхнюю кривую. При средних температурах большая часть молекул A_2 находится на нулевом колебательном уровне основного электронного состояния и отсюда начинает свое «движение вверх» (см. рисунки 2). Энергия поглощенного фотона должна быть равна разнице энергий уровней, между которыми происходит переход. Переход происходит вертикально, поскольку характерное время процесса - 10^{-16} сек, а характерное время движения ядер 10^{-12} сек, и они не успевают изменить своё положение. Утверждение о вертикальности перехода называется *принципом Франка-Кондона*.

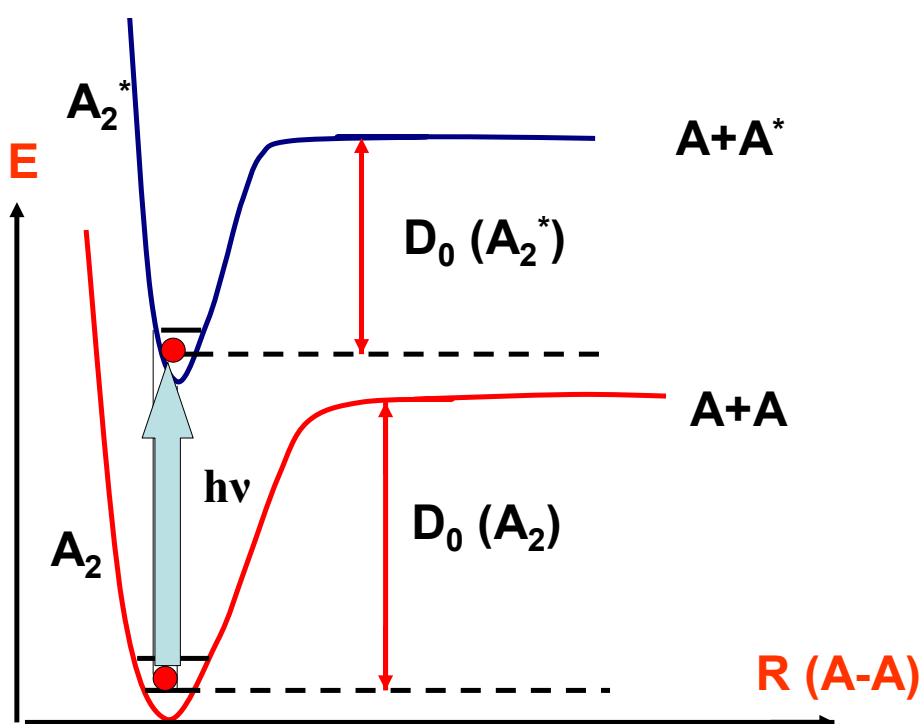


Рис. 2(а). Переход молекулы A_2 из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света $h\nu$. Переход происходит *вертикально*, т.е. без изменения межатомного расстояния. Кривая потенциальной энергии A_2^* расположена над кривой A_2 . Диссоциация A_2^* под действием света не наблюдается.

Судьба возбужденной частицы зависит от расположения и формы верхней потенциальной кривой (см. рисунки 2 (а), (б), (в)). В случае (а) захват фотона не приводит к диссоциации молекулы A_2 . Можно наблюдать спектр поглощения (*УФ - видимый спектр*) A_2 . Возможны чисто электронные переходы (например, самый вероятный: с

нулевого колебательного уровня основного электронного состояния на нулевой колебательный уровень электронно-возбужденного состояния). Переход с нулевого колебательного уровня нижней кривой на, допустим, первый колебательный уровень верхней кривой называется электронно-колебательным или вибронным (vibro-electron).

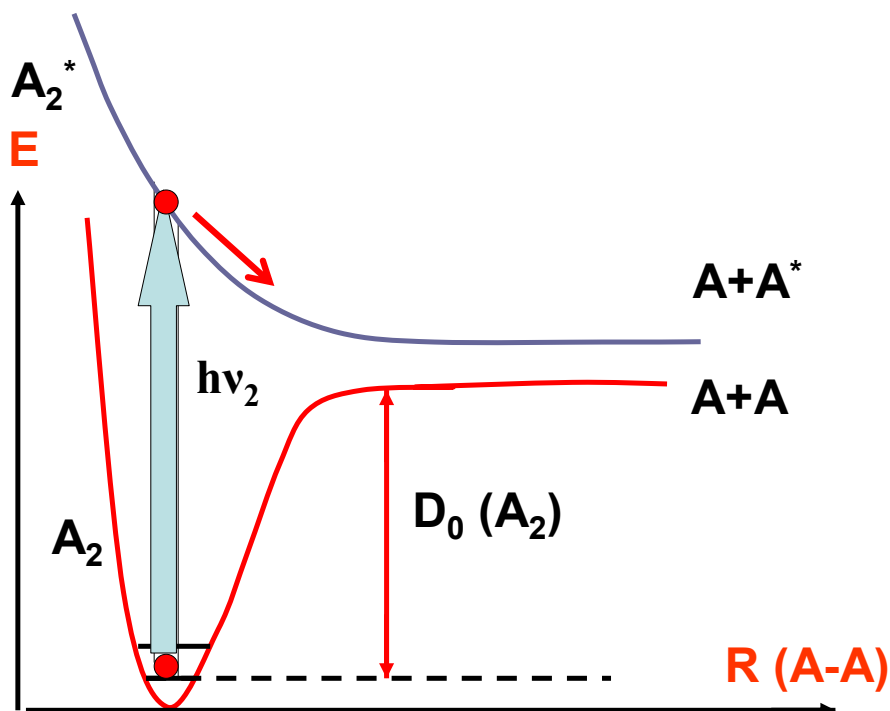


Рис. 2(б). Переход молекулы A_2 из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света $h\nu$. Кривая потенциальной энергии A_2^* не имеет минимума. Наблюдается диссоциация A_2 под действием света.

В случае (б) молекула A_2^* в электронно-возбужденном состоянии неустойчива и распадется на атомы уже при первом колебании. В результате распада могут образовываться электронно-возбужденные или невозбужденные атомы A и A^* .

В случае (с) кривая потенциальной энергии возбужденного состояния «сдвинута вправо».

В результате молекула A_2 с нулевого колебательного уровня основного состояния при вертикальном переходе попадает на участок кривой возбужденного состояния с энергиями превышающими энергию диссоциации D_0^* . При колебании в A_2^* произойдет диссоциация.

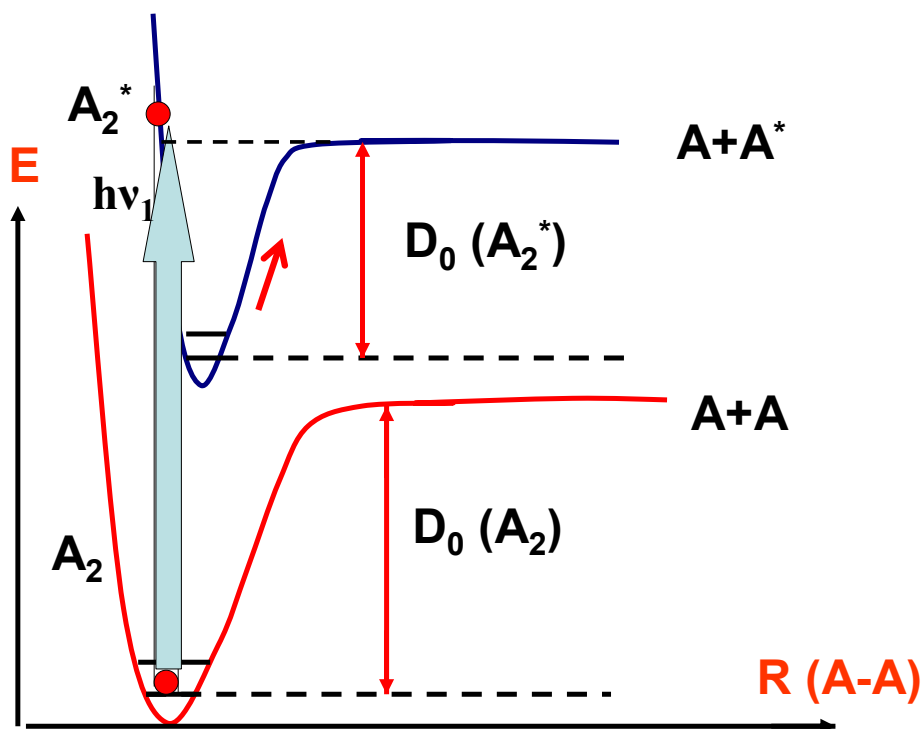


Рис. 2(в). Переход молекулы A_2 из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света $h\nu$. Кривая потенциальной энергии A_2^* смещена вправо относительно кривой A_2 . Наблюдается диссоциация A_2 под действием света.

На рисунке 2 (г) вертикальный переход разобран чуть более подробно. Расположение потенциальных кривых похоже на случай 2(а).

Вероятность перехода

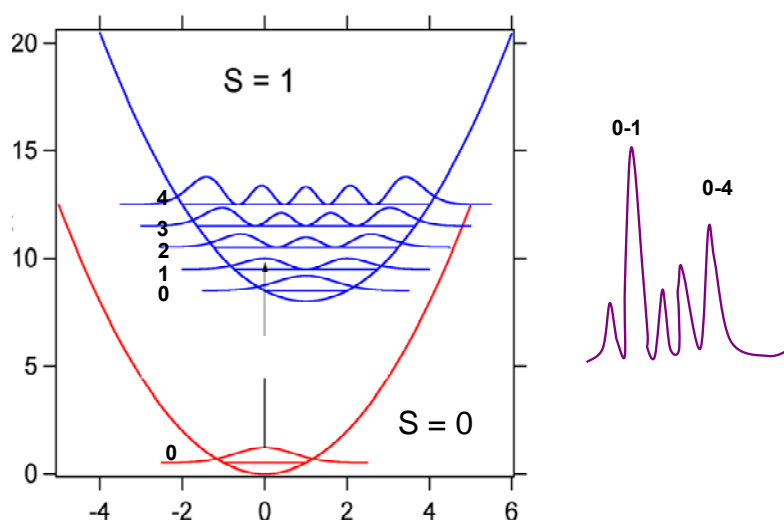


Рис. 2(г). Вероятность любого вертикального перехода определяется произведением вероятностей для частицы иметь данное межатомное расстояние на исходном и конечном уровнях. Волнистые линии на уровнях – это вероятности иметь данное межатомное расстояние. Справа – интенсивности переходов с основного $S=0$ на первый $S=1$ электронный уровень при заданном расположении потенциальных кривых (качественная картинка). Видно, что наиболее вероятным является переход 0-1. Такой переход начинается в максимуме «красной линии» и заканчивается в максимуме «синей». Вероятен и переход 0-4. Переход 0-0 маловероятен. Для разных переходов нужны разные кванты света, но предполагается, что все они есть в нашем световом пучке!

Двухквантовые процессы.

Такие переходы должны происходить по схеме:



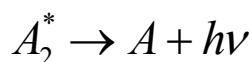
Второй квант не равен первому, потому, что разница между энергиями электронных уровней - разная! Вероятность двухквантовых процессов гораздо ниже вероятности захвата одного кванта. Только с появлением лазеров многофотонные переходы стали осуществляться в лабораторных экспериментах.

Процессы с участием электронно-возбужденной молекулы.

Время жизни молекул в электронно-возбужденном состоянии мало (речь идет о неравновесных концентрациях!)

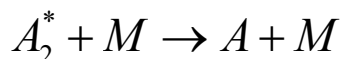
Возбужденная молекула A_2^* может:

а) Вернуться в основное электронное состояние за счет *флуоресценции*. Тогда энергия возбуждения излучается в виде кванта



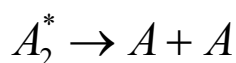
Флуоресценция - это чисто электронный переход. Характерное время процесса: 10^{-8} сек.

б) Вернуться в основное электронное состояние за счет столкновения с невозбужденной частицей (тушение!). Тогда энергии возбуждения переходит в кинетическую энергию столкнувшихся частиц:

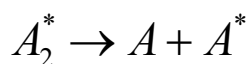


Характерное время процесса *деактивации при столкновении* зависит от концентрации частиц M , и может быть порядка 10^{-8} сек.

в) Испытать химическое превращение. В нашем случае речь идет о распаде, допустим,



или



Если молекула двухатомна, то характерное время процесса до 10^{-13} сек. Химическая реакция, однако, может идти и гораздо медленнее, особенно, если реагирующая молекула будет многоатомной. Характерное время процесса вполне может быть порядка 10^{-8} сек.

Флуоресценция, дезактивация при столкновении, химическая реакция могут быть конкурирующими процессами.

Возможна дезактивация A_2^* через триплетное возбужденное состояние (интеркомбинационный переход + фосфоресценция), однако, характерное время такого процесса на несколько порядков выше.

На диаграмме Яблонского (рис.3) показаны характерные процессы, происходящие при возбуждении/деактивации молекул. *Внутренняя конверсия* – переход на более низкий колебательный уровень без изменения электронного состояния. Высвободившаяся энергия выделяется в виде тепла или распределяется по внутренним степеням свободы молекулы.

Диаграмма Яблонского

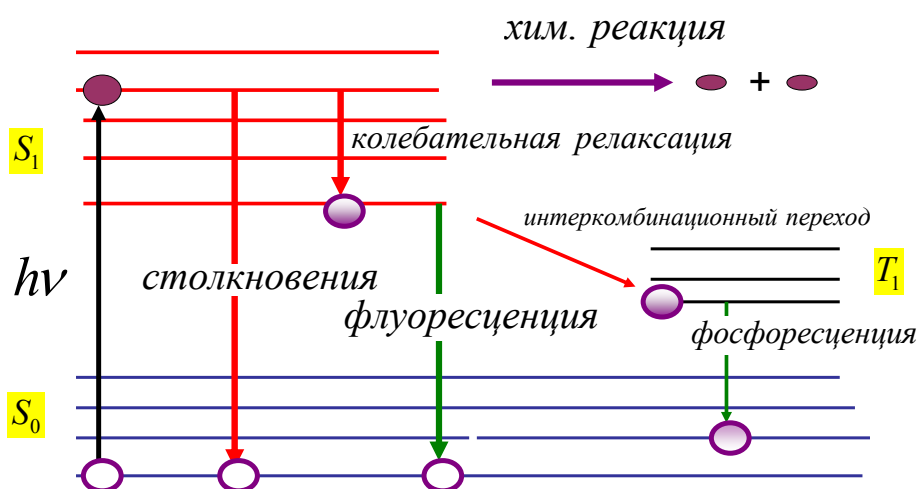
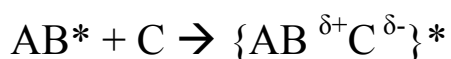


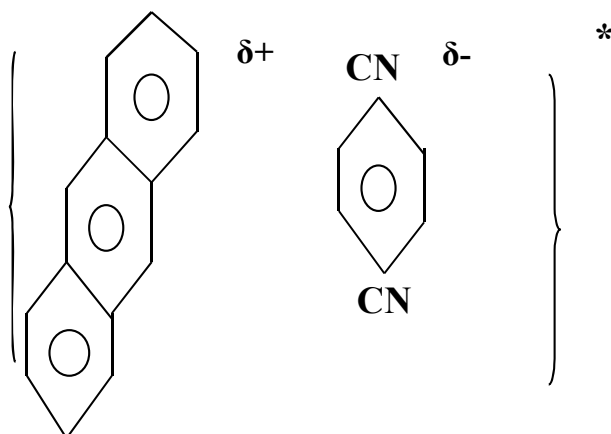
Рис. 3. Диаграмма Яблонского. Зелеными стрелками обозначены переходы, при которых система испускает квант света. Красными стрелками помечены безизлучательные процессы. При колебательной релаксации энергия удаляется в виде тепла или перераспределяется по другим колебательным модам. При столкновениях – превращается в поступательную энергию. Интеркомбинационный переход и фосфоресценция – маловероятные процессы. Они не будут учитываться в схеме Штерна-Фолмера.

Экцимеры и эксиплексы.

При взаимодействии электронно-возбужденной молекулы АВ с невозбужденной молекулой С может образоваться комплекс:

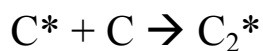


например,

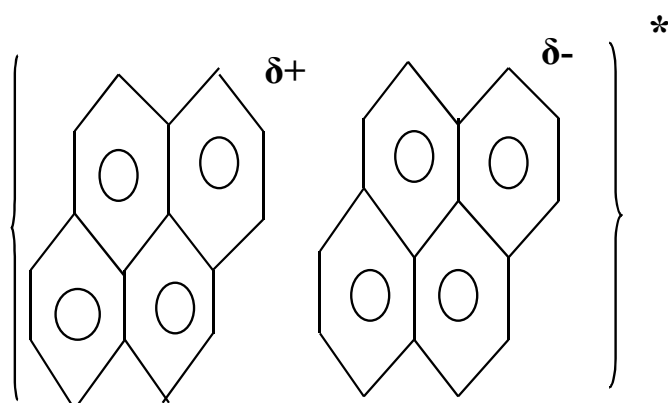


Если подобный комплекс существует только в электронно – возбужденном состоянии, он называется *эксиплексом*. Эксиплекс образуют обычно донор и акцептор электронов.

Если $AB = C$,



то такой эксиплекс называется *эксимером*. Эксимер образует, например, две молекулы пирена:



Эксимерами являются димеры благородных газов, эксиплексами – галогениды

$XeCl^*$, $ArCl^*$ и т.п.

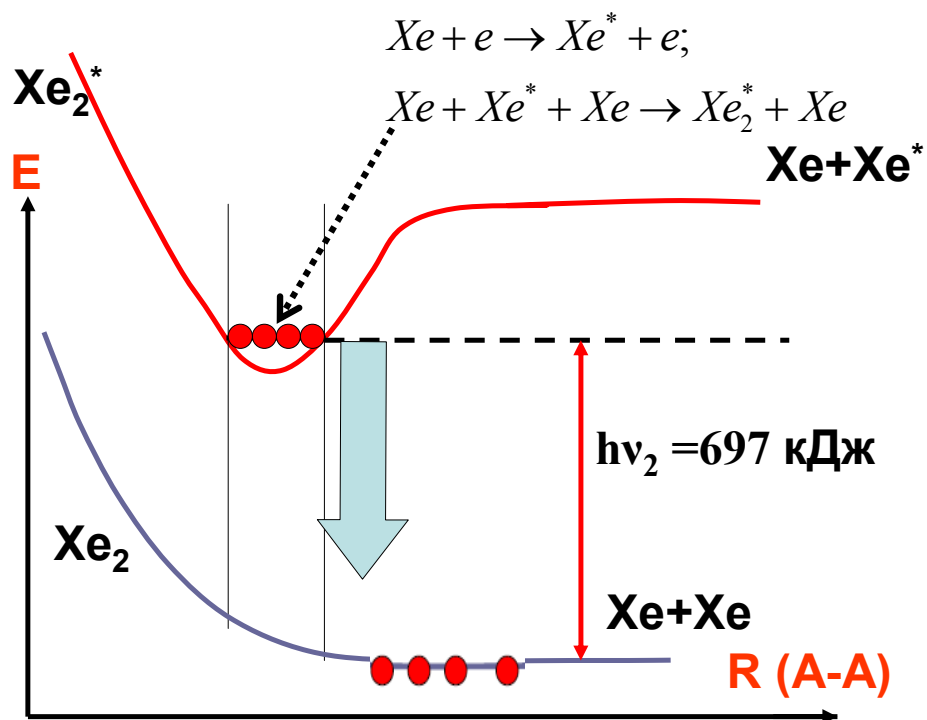
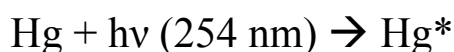


Рис. 4. Эксимер Xe_2^* . В основном электронном состоянии на потенциальной кривой Xe_2 нет минимума. На рисунке приведен механизм образования Xe_2^* . Переход $Xe_2^* \rightarrow Xe + Xe + hv_2$ составляет основу работы эксимерного лазера.

Сенсибилизация.

При электронном возбуждении возможен процесс, называемый *сенсибилизацией*. Электронно-возбужденная молекула сталкивается с невозбужденной, передает ей энергию и переводит ее в возбужденное состояние, а сама при этом возвращается в основное электронное состояние. Известен процесс в парах ртути и таллия:



Экспериментально наблюдается флуоресценция таллия:



В отсутствие ртути при облучении системы светом с длиной волны 254 нм линий флуоресценции таллия нет.

Другие примеры сенсибилизации (C_{60} – синглетный кислород, фотосинтез).

Формальная кинетика фотохимического процесса.

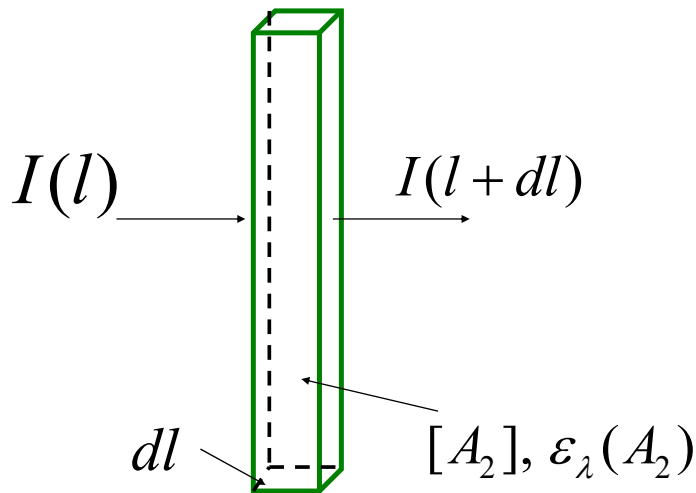
Р. стр. 387-392

Е. стр. 252-262

Э.-К. стр. 315-319.

Скорость образования возбужденных частиц.

Вещество A_2 (жидкое или газообразное) находится в сосуде объемом V , площадь стенки S , длина сосуда L . Через единицу площади слева входит поток света I_0 (фотоны/площадь/сек). На участке dl ослабление потока света за счет захвата фотонов



$$dI = -I \varepsilon_\lambda(A_2) \times [A_2] dl, \quad \varepsilon_\lambda(A_2), \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \right) \quad (1)$$

здесь ε_λ - коэффициент поглощения, характеризующий вещество A_2 . Он зависит от длины волны падающего света. Выражение (1) называется *законом Бугге-Ламберта-Бэрра*. Интегрирование (1) дает

$$\ln \frac{I(l)}{I_0} = -\varepsilon_\lambda(A_2) \times [A_2] \times l$$

$$I(l) = I_0 e^{-\varepsilon_\lambda [A_2] l} \quad (2)$$

Ослабление потока, вызванное захватом фотонов при прохождении слоя толщиной L

$$I_0 - I(L) = I_0 \left(1 - e^{-\varepsilon_\lambda L [A_2]} \right)$$

Полное количество молекул (молей), захвативших фотон в секунду в единице объема

$$I_0^* = \frac{S \times I_0 \left(1 - e^{-\varepsilon_\lambda L [A_2]} \right)}{V} \quad I_0^*, \{ \text{моль/см}^3/\text{сек} \} \quad (3)$$

Если $\varepsilon_\lambda(A_2) \times [A_2] \times L \ll 1$, то

$$I_0^* = \frac{S \times I_0 (1 - 1 + \varepsilon_\lambda(A_2)[A_2]L)}{V} = \frac{S \times I_0 \times (\varepsilon_\lambda(A_2)[A_2]L)}{V} \quad (4)$$

Выражение (4) определяет скорость поглощения света. Это реакция первого порядка по A_2 .

При высокой концентрации A_2 получаем нулевой порядок по A_2 :

$$\varepsilon_\lambda L[A_2] \gg 1, \quad e^{-\varepsilon_\lambda L[A_2]} \ll 1$$

$$I_0^* = \frac{S \times I_0}{V} \quad (5)$$

Запишем кинетические уравнения для возможных процессов, с участием A_2^* (см. рисунок 3):

а) для флуоресценции

$$d[A_2^*]/dt = -k_\phi [A_2^*] \quad (6)$$

б) для тушения за счет столкновений

$$d[A_2^*]/dt = -k_T [A_2^*][M] \quad (7)$$

в) для мономолекулярной химической реакции

$$d[A_2^*]/dt = -k_{хим} [A_2^*] \quad (8)$$

Здесь $k_\phi, k_m, k_{хим}$ - формальные константы скорости соответствующих процессов первого или второго порядков.

Применим метод Боденштейна, получим стационарную концентрацию возбужденных молекул для случая, когда концентрация $[A_2]$ - высокая:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{S \times I_0}{V}}{k_\phi + k_T [M] + k_{хим}} = \frac{I_0^*}{k_\phi + k_T [M] + k_{хим}} \quad (9)$$

Скорость образования частиц A за счет фотохимической реакции равна

$$r = k_{\text{хим}} [A_2^*] = \frac{k_{\text{хим}} \times I_0^*}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{\text{хим}}} = k_{\text{эфф}} \quad (10)$$

Скорость реакции, т.е. количество вещества, испытавшего химическое превращение в единицу времени в единице объема, пропорционально количеству поглощенного света, I_0^* . Это утверждение называется *законом Вант-Гоффа*.

Каждая молекула, захватившая нужный квант, переходит в возбужденное электронное состояние. Это - *закон Эйнштейна*. *Квантовым выходом Ψ* называется отношение количества распавшихся молекул A_2 (т.е. молекул, претерпевших химическую реакцию) к общему числу молекул, захвативших квант:

$$\Psi_{\text{хим}} = \frac{r}{I_0^*} = \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\phi} + k_T [M] + k_{\text{хим}}} < 1 \quad (11)$$

Это первичный квантовый выход химической реакции и он, очевидно, меньше или равен единице. Он может быть очень близок к единице, если скорость химической реакции значительно выше скорости флуоресценции, тушения и т.п. **Если продукт первичной фотохимической диссоциации, A , вступает в разветвленную цепную реакцию, квантовый выход по этому продукту формально может быть больше единицы.**

Тушение флуоресценции - это отношение количества поглощенного света к скорости флуоресценции, т.е. величина, обратная квантовому выходу флуоресценции, $\Psi_{\text{фл}}$,

$$\frac{I_0^*}{k_{\phi} \times I_0^*} = 1 + \frac{k_T [M]}{k_{\phi}} + \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\phi}} > 1 \quad (13)$$

$$k_{\phi} + k_T [M] + k_{\text{хим}}$$

Одновременное рассмотрение нескольких конкурирующих процессов и расчет первичного квантового выхода химической реакции называется схемой *Штерна-Фолмера*. Мы рассмотрели три конкурирующих процесса. Их может быть и больше.

Пусть частицы A вступают в новую химическую реакцию с образованием продукта C . *Вторичный квантовый выход* – это отношение скорости образования продукта C к величине I_0^* .

Лекция 17.

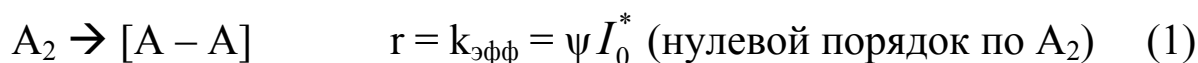
Формальная кинетика фотохимических реакций (продолжение).

О.-К. стр. 171-172

Е. стр. 281-282

Эффект клетки.

Если фотодиссоциация A_2 происходит в растворе, вязкость растворителя может снижать первичный квантовый выход. Суть *эффекта клетки* в том, что образовавшиеся под действием света частицы A не успевают разойтись (продиффундировать) на нужное расстояние. Возникает промежуточное состояние « $A-A$ », которое может рекомбинировать. Используем следующие уравнения, для описания процессов образования A в растворе (1), диффузии (2) и рекомбинации внутри клетки (3) :



Условие квазистационарности для концентрации «промежуточных» частиц $[A-A]$ внутри клетки:

$$\psi I_0^* = k_D [A-A] + k_{-1}[A-A] \quad (4)$$

$$[A - A] = \frac{\psi I_0^*}{k_{-1} + k_D}$$

Скорость образования A в растворе определяется процессом (2) :

$$r_D = k_D [A - A] = \frac{k_D \psi I_0^*}{k_{-1} + k_D} \quad (5)$$

Эффективный квантовый выход в растворе равен:

$$\psi_{\text{эфф}} = \frac{r_D}{I_0^*} = \psi \times \frac{k_D}{k_D + k_{-1}} \quad (6)$$

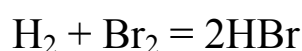
Константа скорости диффузии обычно обратно пропорциональна вязкости раствора.

$$k_D \sim 1/\eta$$

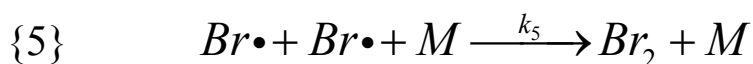
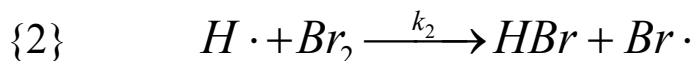
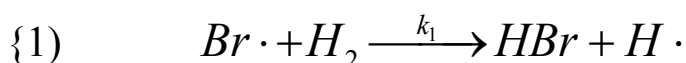
Эффект клетки может снизить первичный квантовый выход не более, чем в 10 раз.

Примеры «эффекта клетки».

Фотохимическая реакция между водородом и бромом.



Механизм реакции:



Если систему облучить светом, то атомы брома будут образовываться из электронно – возбужденных молекул Br_2 уже при комнатной температуре. При этом свет поглощается непрерывно в диапазоне 500 -580 нм. Это соответствует энергии до 290 кДж/моль. Энергия диссоциации в основном электронном состоянии составляет 194 кДж/моль, т.е. значительно меньше. Считается, что один из атомов брома образуется в электронно возбужденном состоянии:

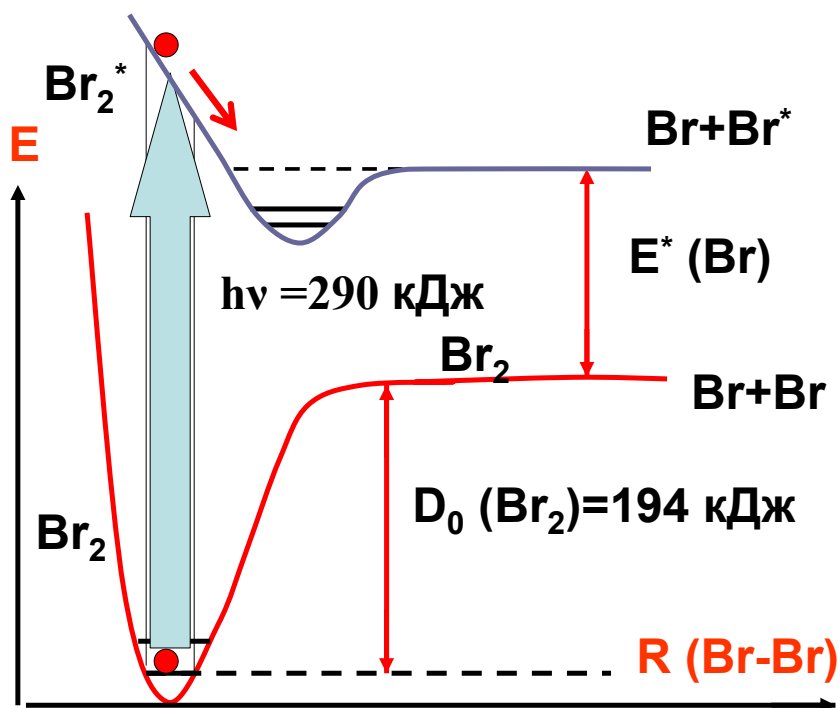


Рис. 1. Фотодиссоциация молекул Br_2 .

Скорость реакции $\{0\}$ определяется соотношением:

$$r_0 = \psi I_0^*$$

где I_0^* — количество поглощенных квантов, $I_0^* = \frac{S \times I_0 (1 - e^{-\epsilon_\lambda L [Br_2]})}{V}$.

В качестве механизма гибели атомов брома рассматривается реакция $\{5\}$.

Поскольку на стадии развития цепи у нас новые атомы брома не образуются, условие квазистационарности для атомов брома имеет вид:

$$r_0 = \psi I_0^* = r_5 = k_5 [Br]^2 [M] \quad (7)$$

Отсюда стационарная концентрация атомов Br равна:

$$[Br] = \left(\frac{\psi I_0^*}{k_5 [M]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Скорость термической (ее иногда называют темновой) реакции, описывается уравнением:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (9)$$

Вывод этого уравнения можно найти в лекции 6.

В (9) нужно заменить сомножитель, определяющий концентрацию атомов брома в термической реакции, $\left(\sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} \right)$, на выражение (8).

Получаем выражение для скорости фотохимической реакции:

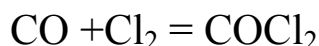
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{2k_1 \left(\frac{\psi I_0^*}{k_5 [M]} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (10)$$

Вторичный квантовый выход химической реакции, т.е. квантовый выход по HBr

$$\psi' = \frac{1}{I_0^*} \frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{2k_1 \left(\frac{\psi}{k_5 [M] I_0^*} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (11)$$

по экспериментальным данным близок к единице.

Для цепной фотохимической реакции



вторичный квантовый выход равен 1000.

Катализ.

БВР 13-21, 136-139

Обсуждение понятий «катализ» и «катализатор».

Катализ - это слово, объединяющее довольно разнообразные явления. Речь идет об увеличении скорости химической реакции при постоянных температуре и давлении. Вспомним формулу

$$r = r_f - r_r = \frac{k_f [\text{Re}]}{R} \times \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right)$$

Здесь r, r_f, r_r - наблюдаемая скорость реакции, скорость прямой и обратной реакций, соответственно; k_f - константа скорости прямой реакции, $[\text{Re}]$ - концентрация

реагента, ΔG - энергия Гиббса (не стандартная !) нашей реакции.

Выражение в скобках определяет направление химической реакции. Скорость реакции положительна, т.е. реакция преимущественно идёт в прямом направлении, если энергия Гиббса реакции отрицательна. Однако, и при отрицательном значении энергии Гиббса скорость процесса может быть очень низкой, практически нулевой. Катализ может увеличить первый сомножитель в правой части, а именно константу скорости прямой реакции, k_f . Согласно IUPAC, «катализатор – это вещество, увеличивающее скорость химической реакции, не изменяя её стандартную энергию Гиббса».

Катализатор участвует в химической реакции, но не расходуется в ней.

1) Принято сравнивать сравнить константы скорости некаталитической



и каталитической реакции



в рамках ТАК.

Для константы скорости реакции (12) получаем:

$$k = \frac{kT}{h} \times \frac{Q^{\#}}{Q_A Q_B} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (14)$$

Для каталитической реакции (13)

$$k_{Cat} = \frac{kT}{h} \times \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q_A Q_B Q_{Cat}} \times e^{-\frac{E_{ТАК,Cat}}{RT}} \times [Cat] \quad (15)$$

Выражение для отношения скоростей каталитической и некаталитической реакций (см.рис.2):

$$\frac{r_{Cat}}{r} = \frac{k_{Cat}}{k} = \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q^{\#} Q_{Cat}} \times [Cat] \times e^{-\frac{(E_{TAK,Cat} - E_{TAK})}{RT}} \quad (16)$$

Удобно отнести (16) к единичной концентрации катализатора.

Принято считать, что катализ – это, прежде всего, уменьшение энергии активации,

$E_{TAK,Cat}$. При этом отношение скоростей (16) возрастает.

Некоторые примеры:

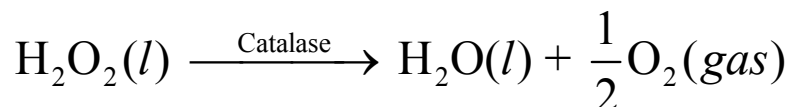


Таблица. Скорость разложения перекиси водорода. (T = 300K)

Катализатор	Скорость, $-\frac{d[H_2O_2]}{dt}$, (М/сек)	E_a (кДж/моль)
Нет	10^{-8}	71
HBr	10^{-4}	50
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	10^{-3}	42
Каталаза	10^7	8

Как видно из таблицы, изменение скорости реакции за счет катализа может составить пятнадцать порядков. Выигрыш одиннадцати порядков в этом конкретном случае достигается за счет уменьшения энергии активации. Остальные четыре порядка вызваны предэкспоненциальным множителем в (16).

Каталитический и некаталитический пути реакции можно себе представить следующим образом:

Катализ

$$\frac{r_{Cat}}{r} = \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q^{\#} Q_{Cat}} \times [Cat] \times e^{-\frac{(E_{TAK,Cat} - E_{TAK})}{RT}}$$

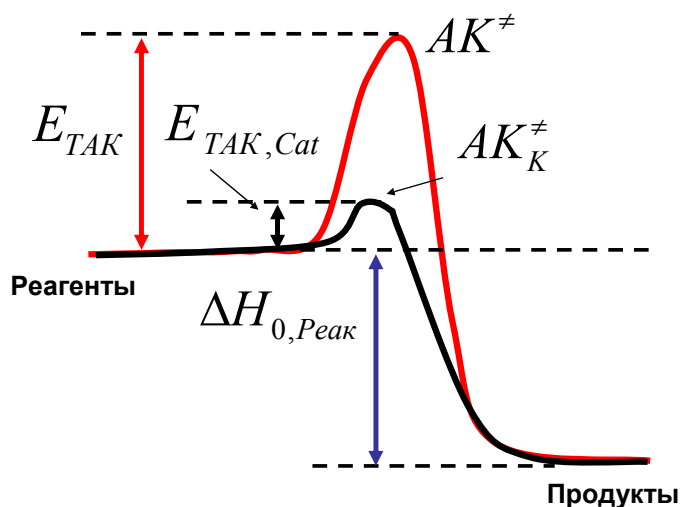
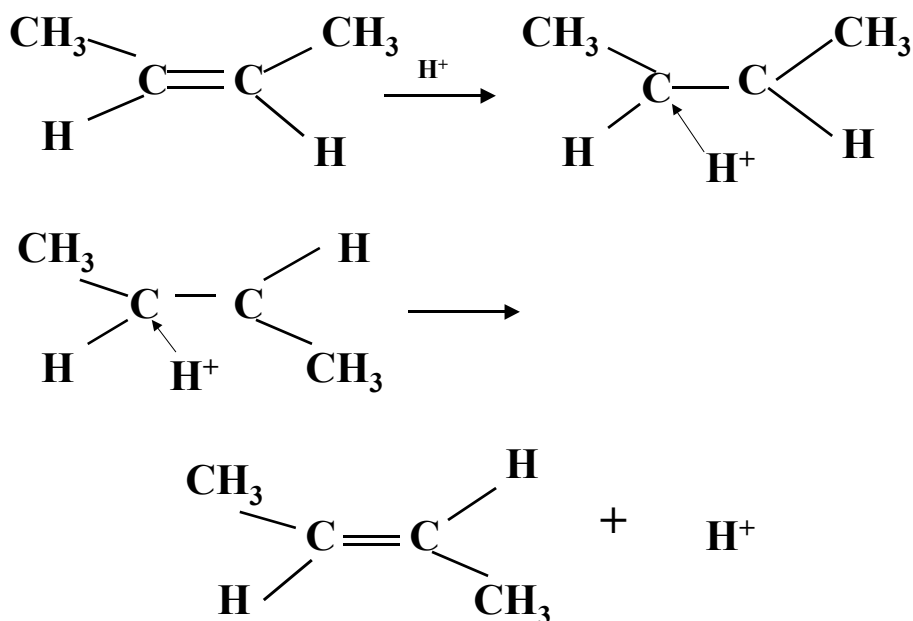


Рис. 2. Сравнение скоростей и кинетических параметров каталитической реакции (черная кривая) и реакции, протекающей в отсутствие катализатора (красная кривая), в рамках ТАК.

Иногда механизм катализа можно себе представить весьма наглядно. Мономолекулярная реакция изомеризации бутилена-2 катализируется в жидкой фазе ионами водорода. Вращение группы СН_3 вокруг двойной связи требует очень высокой энергии активации. Взаимодействие иона водорода (катализатора!) с исходной молекулой приводит к разрыву двойной связи, при этом активационный барьер вращения заметно понижается.

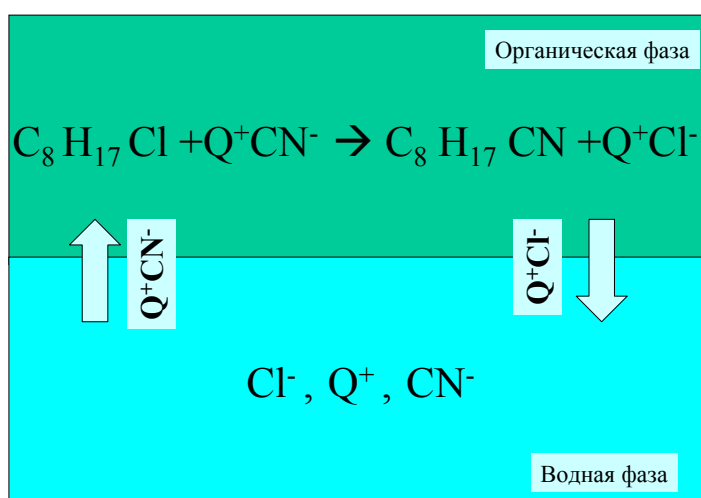


В терминологии ИЮПАК каталитические процессы разделены на *гомогенные* и *гетерогенные*. В первом случае реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Чаще всего речь идет о жидком растворе. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты – компоненты разных фаз. Характерный пример – катализ газовой или жидкофазной реакции на твердой поверхности.

Словарь IUPAC выделяет помимо гетерогенного и гомогенного катализа *автокатализ*, *межфазный катализ (phase-transfer)*, *бифункциональный* и *мицеллярный* катализ и т.д. При автокатализе катализатором служит один из продуктов. Бифункциональным называется катализатор, в котором две функциональные группы участвуют в процессе.

При межфазном и мицеллярном катализе ускорение реакции достигается за счет увеличения эффективной концентрации реагентов в реакционной зоне, а не за счет изменения энергии активации. Это – «катализ доставки». Межфазный катализ происходит в том случае, когда реагенты находятся в несмешивающихся фазах и не могут перейти границу раздела. Роль катализатора состоит в переносе реагента через границу (рис. 3а). Мицеллярный катализ возможен в коллоидных растворах при концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Реакция переносится внутрь мицеллы, где в ограниченном пространстве создаются высокие концентрации реагентов или достигается выгодная ориентация реагирующих частиц (рис. 3б).

Межфазный (phase-transfer) катализ



Q^+ (R_4P^+ ...) - межфазный катализатор

Рис.3а. «Межфазный катализ». Катализатор Q^+ доставляет цианид-ион в органическую фазу.

Мицеллярный катализ

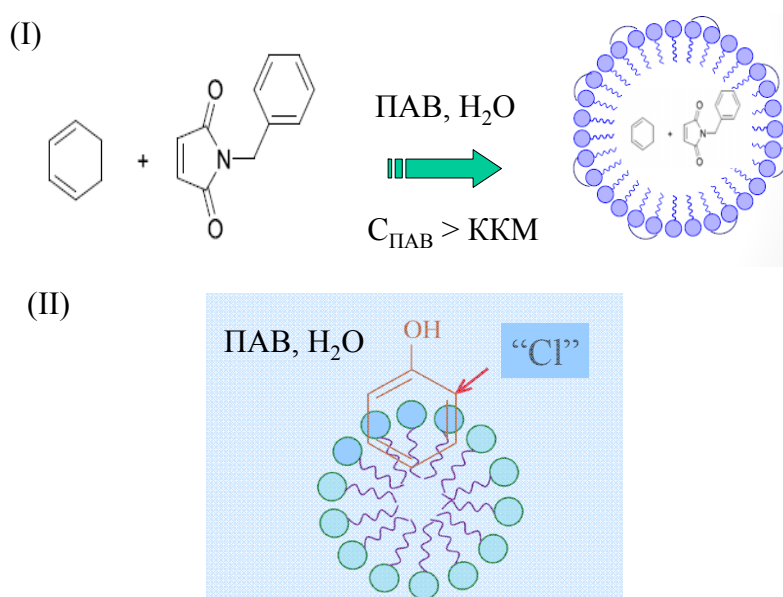


Рис.3б. Два возможных механизма мицеллярного катализа. (I) – реакция (на рисунке – реакция Дильса-Альдера) может проходить внутри мицеллы, в ограниченном объеме, где концентрация реагентов будет высокой и, (II), реагент может быть соответствующим образом сориентирован на поверхности мицеллы для проведения селективной реакции. На рисунке – избирательный синтез орто-хлорфенола в водном мицеллярном растворе.

Понятие *нанокатализ* в словаре IUPAC пока отсутствует, однако, в текущей литературе его используют охотно. Речь идёт о каталитическом действии частиц диаметром $\sim 1 - 100$ нм.

Существуют несколько характеристик катализатора и процесса катализа. *Активность* и *селективность* катализатора – это качественные и иногда количественные характеристики. Селективный катализатор позволяет получать основной продукт и избегать получения продуктов побочных реакций. Доля побочного продукта (в процентах!) может служить мерой *селективности*.

В гомогенном катализе *активность* характеризуют отношением скорости реакции к концентрации катализатора, в гетерогенном – отношением скорости реакции к площади поверхности катализатора или к его массе. Для сравнения катализаторов, работающих в одном и том же процессе, используют отношение активностей.

Более точной, хотя и трудно определяемой характеристикой активности катализатора служит величина **ТОФ** (turnover frequency, по-русски – «число оборотов»). Это максимальное количество молекул (молей) продукта, образовавшееся в единицу времени на одном активном центре (реально – на одной молекуле, одном моле) катализатора.

$$TOF = \frac{r_{x_{\text{лм}}}}{[Cat]} \{s^{-1}\}$$

Подчеркнем, что **ТОФ** рассчитывается именно при максимальной скорости, причем максимум должен быть достигнут при увеличении концентрации реагентов. Этим доказывается, что возможности катализатора используются полностью. Если условие максимальной не выполнено, **ТОФ** перестает быть разумной характеристикой катализатора (например, при специфическом кислотном катализе, см. уравнение 27).

Параметр **ТОФ** пришёл из ферментативного катализа. Это, фактически, k_2 в схеме Михаэлиса-Ментен. **ТОФ** можно рассчитывать и для гетерогенных каталитических реакций, когда работает похожий механизм Ленгмюра-Хиншельвуда. Условия материального баланса в схемах Михаэлиса-Ментен-Ленгмюра-Хиншельвуда как раз и предполагают, что катализатор – «в недостатке», т.е. работает в полную силу.

Размерность **ТОФ** – время в «минус первой степени».

Для природных катализаторов возможны $TOF = 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Для искусственных катализаторов $TOF = 10^{-2} - 10^2 \text{ сек}^{-1}$.

ТОН (turnover number) – это количество молей продукта (молекул продукта) образовавшихся на одном моле (одном центре) катализатора, до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность. У идеального катализатора **ТОН** равен бесконечности. У реальных катализаторов параметр обычно меняется от 100 до 1000000.

Интересно сравнить активности гомогенного и гетерогенного катализа при одинаковой массе катализатора. Пусть энергия активации для одной и той же реакции в обоих вариантах одинакова. Тогда отношение констант скоростей будет равно

$$\frac{r_{Het}}{r_{Homo}} = \frac{k_{Het}}{k_{Homo}} = \frac{Q_{Het}^{\#} Q_{Homo}}{Q_{Homo}^{\#} Q_{Het}} \times \frac{[Het]}{[Homo]} \quad (17)$$

Если предположить, что отношение сумм по состоянию приблизительно равно единице, то отношение констант скоростей будет равно отношению концентраций активных каталитических центров при гетеро- и гомогенном катализе

$$\frac{r_{Het}}{r_{Homo}} = \frac{k_{Het}}{k_{Homo}} \approx \frac{[Het]}{[Homo]} \quad (18)$$

Количество вещества в обоих случаях одинаково. Разница состоит лишь в том, что при гомогенном катализе работают все атомы вещества-катализатора, а при гетерогенном – только атомы поверхности. Для простых тел (сфера, куб) отношение поверхности к объему увеличивается обратно пропорционально линейному размеру (радиусу, ребру куба). Если катализатор представляет собой кубики с ребром 10^{-6} м, то отношение

$$\frac{[Het]}{[Homo]} \approx \frac{S \times \Delta l}{V} = \frac{6 \times 10^{-12} \times 5 \times 10^{-10}}{10^{-18}} = 3 \times 10^{-3}$$

здесь Δl - толщина поверхностного слоя в метрах.

Для наночастиц активности гомо- и гетерогенного катализатора с точки зрения нашей простой модели будет почти одинакова. Отсюда – стремление к получению наночастиц и нанокатализу.

Активный центр, каталитический центр.

Это понятие активно используется в гетерогенном катализе. Активный (каталитический) центр – это группа атомов на поверхности, на которой происходит адсорбция реагентов и идет катализ данной химической реакции. Не всякий адсорбционный центр является каталитическим – адсорбционных центров может быть существенно больше. На одном и том же катализаторе существует порой несколько типов каталитических центров. Катализ различных реакций может идти на разных центрах (см. раздел «Размерные эффекты в катализе»)

Размерные эффекты в катализе.

На рис. 4а представлена простейшая модель, объясняющая, почему при уменьшении размера наночастицы удельная каталитическая активность растет, и почему для различных катализируемых реакций она может расти по-разному. Реакция может катализироваться различными типами поверхностных атомов. Доля каждого из таких типов при уменьшении размера частицы растет по-разному. Куб – простейшая модель наночастицы (см. рис. 4а). Здесь три типа поверхностных атомов: в вершине (1), на ребре (2), на грани (3). Каждый атом может служить каталитическим центром. Атом (4) находится в объеме куба и не участвует в катализе. Если объем куба уменьшить в n раз,

доля атомов (1) в общем количестве атомов, составляющих куб, увеличится в n раз, доля атомов (2) увеличивается в $n^{2/3}$ и т.д. На рис. 4б показано, как растет каталитическая активность катализатора Au в трех различных реакциях при уменьшении размера частицы. Рост активности практически пропорционален росту доли определенных поверхностных атомов.

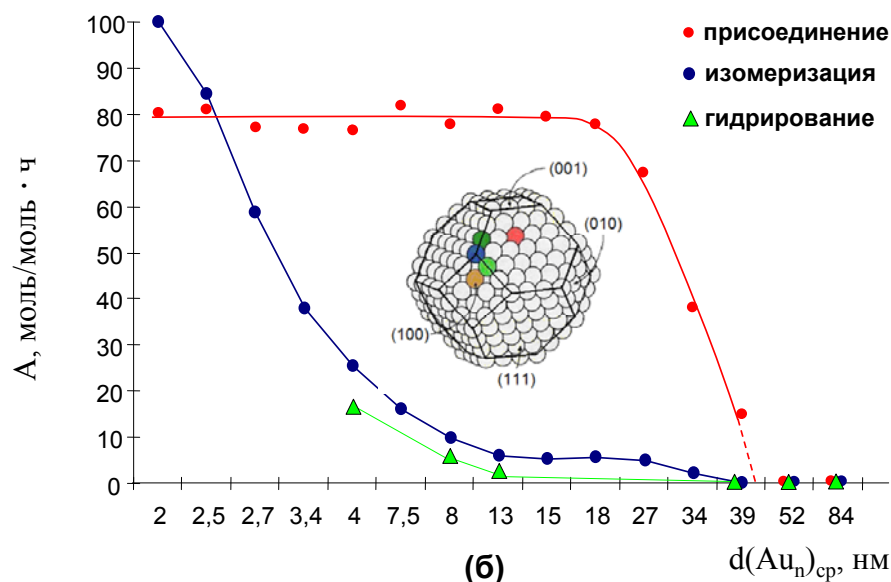
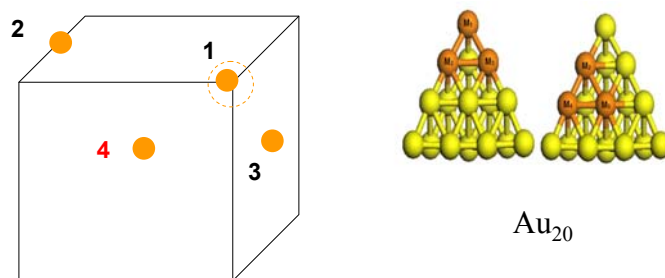
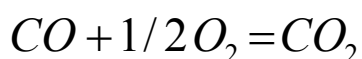


Рис. 4. Изменение каталитической активности наночастиц с изменением размера. (а) Куб – простейшая модель наночастицы. Показаны три типа поверхностных атомов: в вершине (1), на ребре (2), на грани (3). Атом (4) находится в объеме куба и не может

участвовать в катализе. У кластеров Au_{20} два типа каталитических центров «вершина-ребра» и «ребро-грань». Тройки атомов выделены оранжевым цветом.

(б) Зависимость каталитической активности золота в реакциях присоединения, изомеризации, гидрирования аллилбензола от размера частицы (кубо-октаэдрон) Au . Цветом отмечен атом на поверхности, который, по-видимому, катализируют данную реакцию. (Mohr C., Claus P. // *Science Progress* 2001, V.84, №4, P. 311)

Другой пример размерного эффекта в нанокатализе – ускорение реакции окисления CO



атомами золота, напыленными на подложку из смешанного окисла Mo и Ti (см. рис. 5). В этой системе наблюдались максимумы каталитической активности, соответствующие определенному количеству атомов золота на поверхности. Показано, что TOF катализатора достигает наибольшего значения при толщине напыления в $1+1/3$ монослоя. По-видимому, это оптимальная конфигурация для данной реакции (желтые атомы – первый слой Au , красные половина следующего). Другие толщины работают хуже. По мнению авторов, CO располагается на втором слое, а молекула кислорода – на первом. Причём в удерживании кислорода, по-видимому, участвует и подложка. Иначе непонятно, почему структура толщиной, например, в $2+1/3$ слоя не работает столь же эффективно.

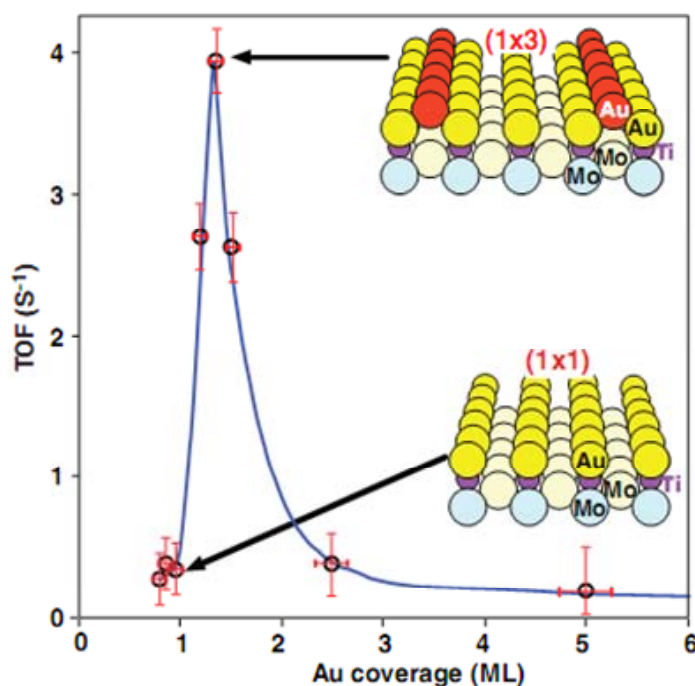


Рис. 5. TOF для реакции окисления CO молекулярным кислородом на атомах золота, напыленных на подложку из оксидов молибдена и титана. Максимум соответствует напылению $4/3$ монослоя (см. верхний рисунок, желтые и красные шарики – атомы Au , шары других цветов – подложка). M.Chen & D. Goodman, *Science*, V.306, p.252 (2004)

Селективность катализаторов может достигаться за счет пористых структур, например, цеолитов. Их называют молекулярные сита. Размер сквозных пор - меньше 1 нм (микропоры). Катализатор располагается внутри структуры. Нежелательные реагенты или продукты отсекаются узкими каналами (см. рис.6). В первом случае (верхний рисунок) мы видим, как отделяются нежелательные реагенты - разветвленные алканы, а линейные реагенты вступают в каталитическую реакцию, дегидрируются и ароматизируются. Во втором случае (нижний рисунок) поры препятствуют образованию орто- и мета- ксилолов, не допуская, по-видимому, образования соответствующих активированных комплексов. В продуктах – только пара-ксилол, наименее разветвленный изомер.

Молекулярно-селективные катализаторы

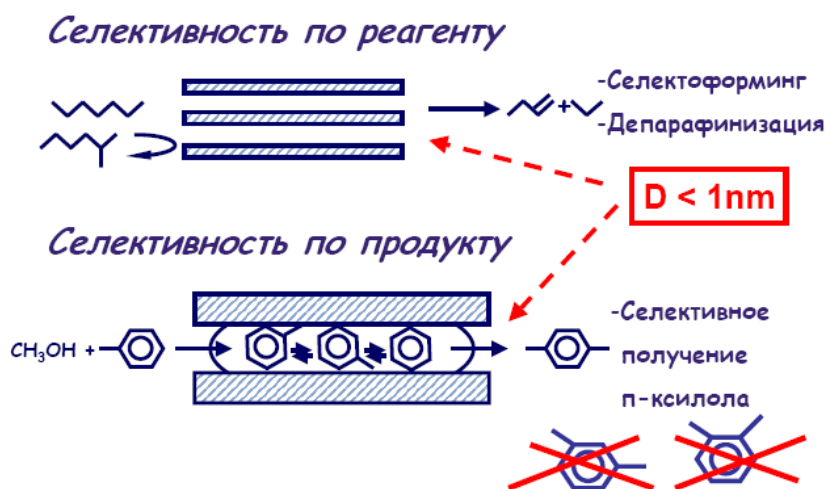


Рис.6 . Молекулярные сита: разделение реагентов и продуктов с разной пространственной структурой. (Из работ профессора И.И. Ивановой).

Гомогенный кислотно-основной катализ.

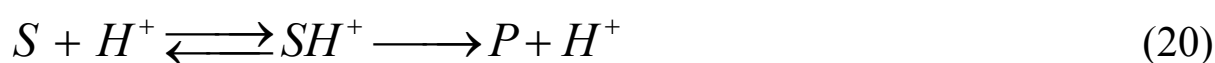
Э.- К. стр. 333-336.

БВР. стр. 42-47.

Некоторые реакции в жидкой фазе катализируются в присутствии кислот и оснований. Рассмотрим кислотный вариант катализа. Реакция



которая идет медленно, существенно ускоряется в кислой среде за счет действия катиона H^+ :



Предполагают, что на стадии образования комплекса устанавливается квазиравновесие:



Вторая стадия процесса – медленная,



Эффективная константа скорости процесса будет зависеть от концентрации ионов H^+ в растворе

$$K_c \times [S] \times [H^+] = [SH^+]$$

$$r = k_2 [SH^+] = k_2 \times K_c \times [S] \times [H^+] = k_{эфф} [S] \quad (23)$$

Это - *специфический кислотный катализ*. В буферном растворе скорость реакции (23) не будет меняться при добавлении кислоты (см. рис. 2 в лекции 18).

K_c – размерная константа (размерность – {1/концентрация}), связанная с термодинамической константой K_c^\otimes

$$K_c = K_c^\otimes \times \frac{1}{c^0}$$

В водной среде H^+ гидратирован. Его часто обозначают формулой H_3O^+ . Согласно современным представлениям, наиболее распространенная форма гидратированного протона – это кластер состава $H^+(H_2O)_6$. Однако, существуют и другие кластеры. Для всех подобных структур в воде предложено общее обозначения $H^+_{(aq)}$. В наших формально кинетических записях мы используем наиболее простую форму H^+ .

С помощью уравнения баланса массы из уравнения (23) получим выражение для эффективной константы скорости при специфическом катализе, в предположении, что начальная концентрация реагента высока, и он расходуется медленно. Продукт P не следует учитывать в уравнении баланса для [S]:

$$\begin{aligned} [S]_0 &= [S] + [SH^+]; \quad [S]_0 - [S] = [SH^+] \\ [S]_0 - [S] &= K_c \times [S] \times [H^+]; \\ [H^+] &\gg [SH^+]; \quad [S]_0 \gg [P] \end{aligned} \quad (24)$$

$$[S] = \frac{[S]_0}{1 + K_c[H^+]} \quad (25)$$

$$r = k_2[SH^+] = \frac{k_2 K_c [H^+][S]_0}{1 + K_c[H^+]} = k_{eff}[S]_0 \quad (26)$$

$$k_{eff} = \frac{k_2 K_c [H^+]}{1 + K_c[H^+]} \quad (27)$$

Уравнение (26) хорошо описывает начальные скорости реакции специфического катализа.

В кислой среде при больших концентрациях H^+ эффективная константа скорости равна истинной константе k_2 :

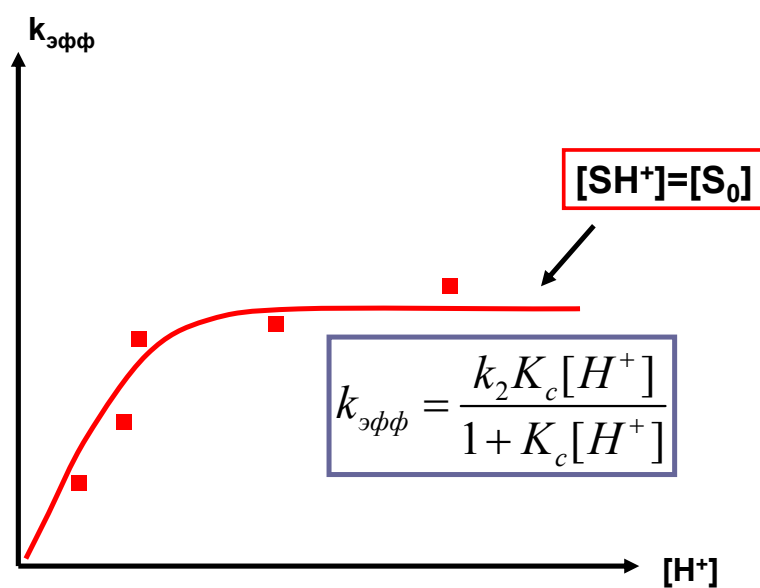


Рис. 7. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от концентрации $[H^+]$. Разбавленный раствор! Когда весь реагент S_0 связан в комплекс SH^+ , эффективная константа перестает зависеть от концентрации.

Зависимости обратного значения эффективной константы $\left(\frac{1}{k_{eff}}\right)$ от обратной концентрации $\frac{1}{[H^+]}$ позволяет определить оба кинетических параметра (k_2, K_c).

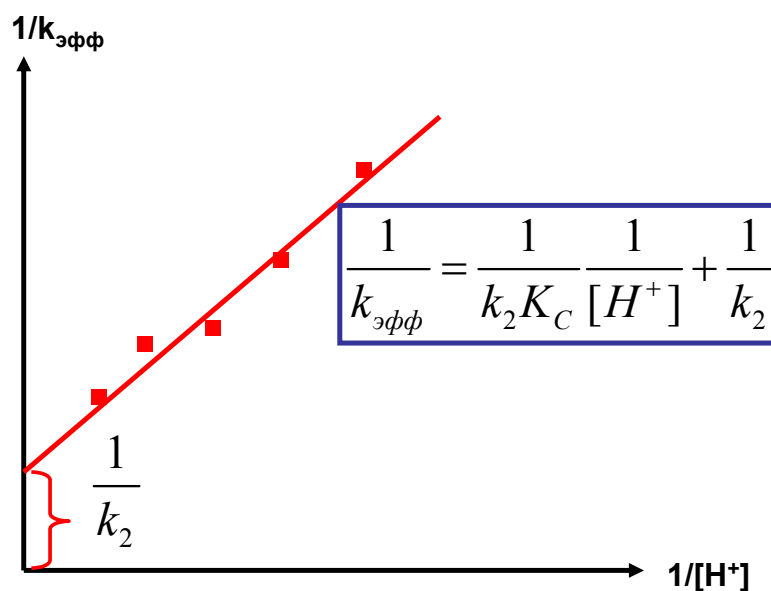


Рис. 8. Определение кинетических параметров для реакции специфического кислотного катализа. Разбавленный раствор.

Сравнение схемы специфического гомогенного кислотного катализа со схемой Михаэлиса – Ментен – Ленгмюра - Хиншельвуда.

Лекция 18.

Специфический кислотно-основной катализ (продолжение).

Э.-К. стр. 336-342

БВР стр. 37-47.

Выражение, которое мы использовали для определения концентрации промежуточного соединения

$$[SH^+] = K_c \times [S] \times [H^+] = K_c^\otimes \times 1/(C = 1M) \times [S] \times [H^+]$$

работает только для идеального случая. Точная формула должна включать коэффициенты активности продуктов и реагентов:

$$[SH^+] = K_c \times [S] \times [H^+] \frac{\gamma_S \gamma_{H^+}}{\gamma_{SH^+}} \quad (1)$$

За стандартные состояния для каждого из участников реакции S , H^+ , SH^+ выбираем, например, для S , «гипотетический раствор S в нашем растворителе, подчиняющийся закону Генри и имеющий концентрацию $[S]=1M$ ». Речь идет о стандартном состоянии в разбавленном растворе, которое в прошлом семестре мы обозначали значком \otimes . В растворах, подчиняющихся закону Генри, все коэффициенты активности в (1) будут равны единице. В более концентрированных растворах коэффициенты активности будут зависеть от состава и не будут равны единице. Введем обозначение

$$h = [H^+] \frac{\gamma_S \gamma_{H^+}}{\gamma_{SH^+}} = a_{H^+} \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \quad (2)$$

Величину h называют *функцией Гаммета*. Эксперименты показывают, что отношение

$$\left\{ \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \right\} \quad (3)$$

в одном и том же растворителе при постоянной концентрации H^+ мало зависит от S .

Тогда можно ввести функцию H_0 , называемую *кислотностью*:

$$H_0 = -\lg h = -\lg \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} - \lg a_{H^+} = -\lg \frac{\gamma_{H^+} \gamma_S}{\gamma_{SH^+}} - \lg [H^+] =$$

$$\lg K_C - \lg \frac{[SH^+]}{[S]} \quad (4)$$

Кислотность является характеристикой среды, а не конкретной реакции. Отношение (γ_S/γ_{SH^+}) не зависит от S при постоянной концентрации ионов водорода. Именно это последнее допущение позволяет ввести понятие *кислотности*.

Очевидно, что в разбавленных растворах, при концентрациях S, SH^+ и H^+ стремящихся к нулю, функция Гаммета стремится к концентрации ионов водорода, а кислотность стремится к pH . Кислотность заменяет pH в очень кислых растворах.

Увеличение активности H^+ и увеличение отношения (γ_S/γ_{SH^+}) уводит кислотность в отрицательную область. Кислотность раствора серной кислоты доходит до МИНУС 12 (-12). Растворы, обладающие еще более высокой кислотностью, называются суперкислотами. Пример суперкислоты - раствор SbF_5 в HF состава 1:1, $[H^+]$ $[SbF_6^-]$ с кислотностью минус 28 (-28).

Равенство

$$H_0 = \lg K_C - \lg \frac{[SH^+]}{[S]}$$

позволяет определять H_0 . Константа равновесия определяется экспериментально через концентрации в разбавленном растворе. Отношение концентраций S, SH^+ измеряется в растворе, где хотят знать H_0 .

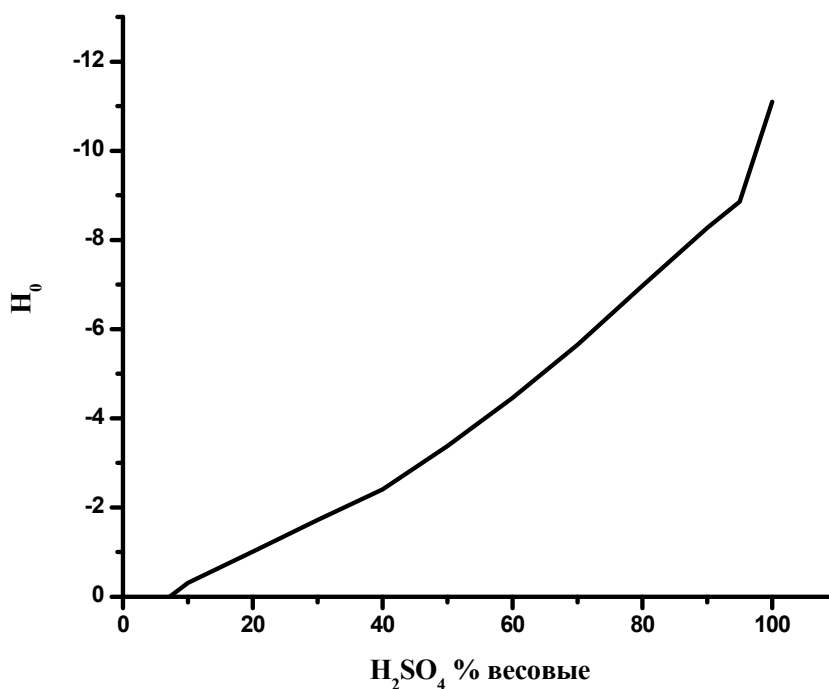


Рис.1. Зависимость кислотности раствора серной кислоты в воде от концентрации.

Для приготовления твердых суперкислот используют два приема:

- 1) Повышение собственной кислотности твердого материала.
- 2) Закрепление суперкислоты на твердом носителе.

Пример первого подхода: выдерживание гидроксида титана или циркония в серной кислоте.

Пример второго подхода – интеркалирование H_2SO_4 в графит (будем в этом случае считать концентрированную серную кислоту суперкислотой).

Через величину h можно выразить эффективную константу скорости специфического кислотного катализа в сильноокислом растворе, где уже нельзя пренебречь коэффициентами активности:

$$k_{эфф} = \frac{k_2 K_c [H^+]}{1 + K_c [H^+]}$$

превращается в

$$k_{эфф} = \frac{k_2 K_c h}{1 + K_c h} \quad (5)$$

Для скорости каталитической реакции получаем

$$r = k_{\text{эфф}} [S]_0 = \frac{k_2 K_c h [S]_0}{1 + K_c h} \quad (6)$$

График в координатах $k_{\text{эфф}} - h$ выглядит также, как и зависимость эффективной константы скорости от концентрации ионов водорода в разбавленных растворах.

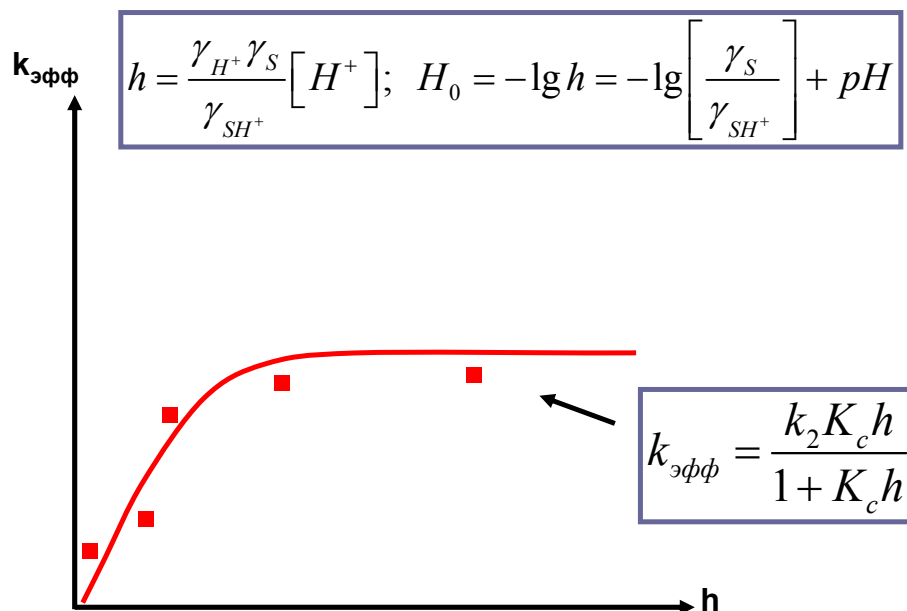


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от функции Гаммета.

В обратных координатах получаем:

$$\frac{1}{k_{\text{эфф}}} = \frac{1}{K_c k_2} \times \frac{1}{h} + \frac{1}{k_2} \quad (7)$$

Обработка линейной зависимости в координатах $\frac{1}{k_{\text{эфф}}} - \frac{1}{h}$ позволяет определить k_2 и

K_c .

При малых значениях h , когда

$$1 \gg K_c h \quad (8)$$

(см. (6)) получим следующие простые соотношения:

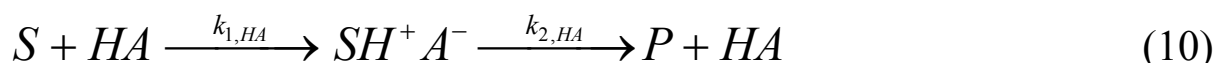
$$k_{\text{эфф}} = k_2 K_C h; \quad \lg k_{\text{эфф}} = \lg k_2 K_C - H_0 \quad (9)$$

Явление специфического кислотного катализа характерно для растворов сильных кислот и разбавленных растворов слабых кислот, т.е. для сред, где степень диссоциации кислот высока. Суперкислоты являются катализаторами в неводных растворах.

Общий кислотно-основной катализ.

Э.-К. стр. 336-342

Общий кислотный катализ – это реакция, в которой катализатором служит не ион H^+ (H_3O^+), а кислота Бренстеда, HA . Механизм включает в себя две последовательные реакции,

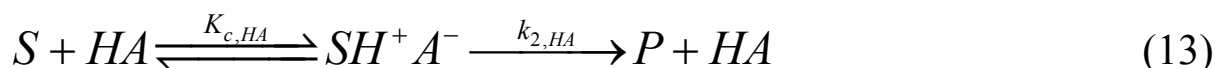


причем первую стадию считают медленной, лимитирующей. Запишем выражение для скорости каталитической реакции (10), используя метод квазистационарности Боденштейна

$$r = k_{2,HA} [SH^+ A^-] = k_{1,HA} [S][HA] = k_{\text{эфф},HA} [S] \quad (11)$$

$$k_{\text{эфф},HA} = k_{1,HA} [HA] \quad (12)$$

Некоторые авторы склонны сохранять для общего катализа схему специфического:



Тогда на первой стадии устанавливается квазиравновесие, а уравнение для скорости имеет вид

$$r = k_{2,HA} [SH^+ A^-] = k_{2,HA} K_{c,HA} [S][HA] = k_{\text{эфф},HA}^* [S] \quad (14)$$

$$k_{\text{эфф},HA}^* = k_{2,HA} K_{c,HA} [HA] \quad (15)$$

Уравнения (11) и (14) показывают, что скорость каталитической реакции в обоих случаях пропорциональна концентрации кислоты. Разными будут только эффективные константы, $k_{\text{эфф},HA}$, $k_{\text{эфф},HA}^*$. Катализатор (кислота) целиком участвует и во второй (не только в первой!) стадии процесса.

Скорость катализируемой реакции увеличивается за счет увеличения концентрации кислоты при постоянном pH в буферном растворе (см. рис. 2). В этом - главное отличие общего кислотного катализа от специфического.

Пример реакции общего кислотного катализа: реакция енолизации ацетона.

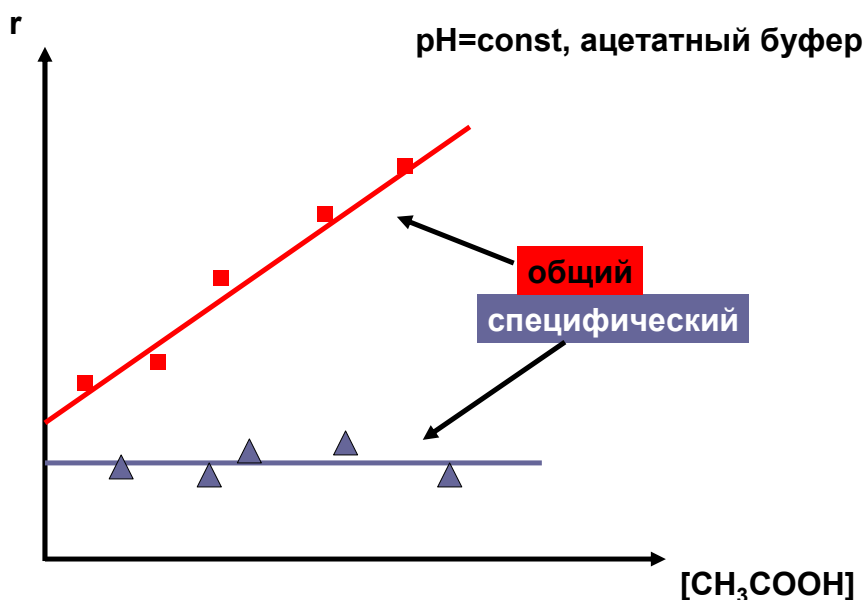
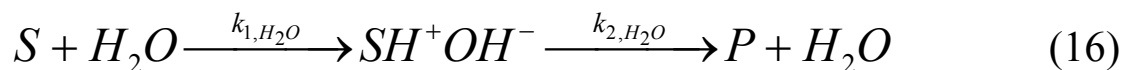
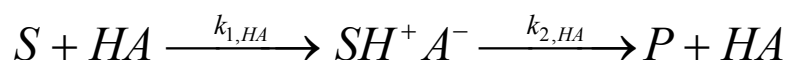
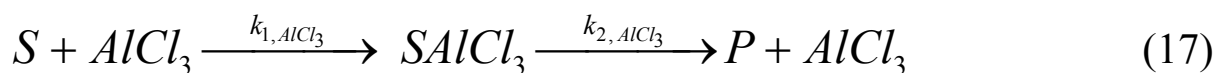


Рис. 2. Зависимость скорости каталитической реакции от концентрации уксусной кислоты в буферном растворе, $pH = \text{const}$. Красная линия – для общего кислотного катализа; лиловая линия – для специфического катализа.

Общий катализ одной и той же реакции может вестись одновременно несколькими кислотами, например, в водном растворе



В уравнениях (16) мы использовали более распространенный механизм (11). Эффективная константа скорости каталитической реакции для каждой кислоты – своя (см. уравнения (11) и (12)). Различные кислоты дают различный каталитический эффект при одинаковом pH раствора. Возможен катализ и апротонными, льюисовскими кислотами:



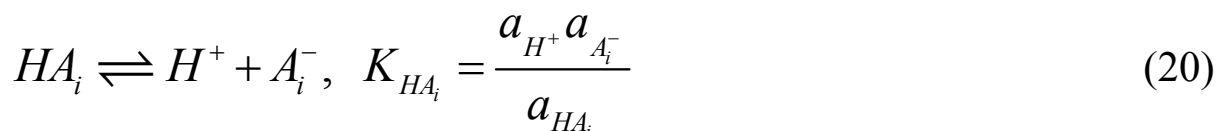
Если в растворе присутствует несколько кислот, то они ведут катализ реакции независимо. Эффективная константа скорости в этом случае равна

$$\begin{aligned} k_{эфф} &= \sum_{A_i} k_{1, HA_i} [HA_i] = \\ &= \left[k_{1, HA} [HA] + k_{1, H_3O^+} [H_3O^+] \dots \right] = \\ &= \left[k_{эфф, HA} + k_{эфф, H_2O} \dots \right] \end{aligned} \quad (18)$$

Если несколько кислот катализируют одну и ту же реакцию, их эффективные константы скорости k_{1, HA_i} можно связать линейным корреляционным уравнением Бренстеда с константами равновесия:

$$\lg k_{1, HA_i} = \beta + \alpha \lg K_{HA_i} \quad (19)$$

Константа равновесия K_{HA_i} соответствует реакции диссоциации кислоты



Уравнение (19) – эмпирическое, α и β - константы для данной каталитической реакции, они определяются экспериментально. Уравнение позволяет оценивать неизвестные эффективные константы скорости каталитических реакции, опираясь на известные значения констант равновесия диссоциации кислот. Хотя вывести уравнение (19) нельзя, качественная закономерность понятна: чем легче диссоциирует кислота, тем эффективнее идет катализ. Можно предположить, что и в общем катализе свободный протон, H^+ , играет существенную роль. Природа общего и специфического варианта во многом схожи. Отличия определяются степенью диссоциации кислоты.

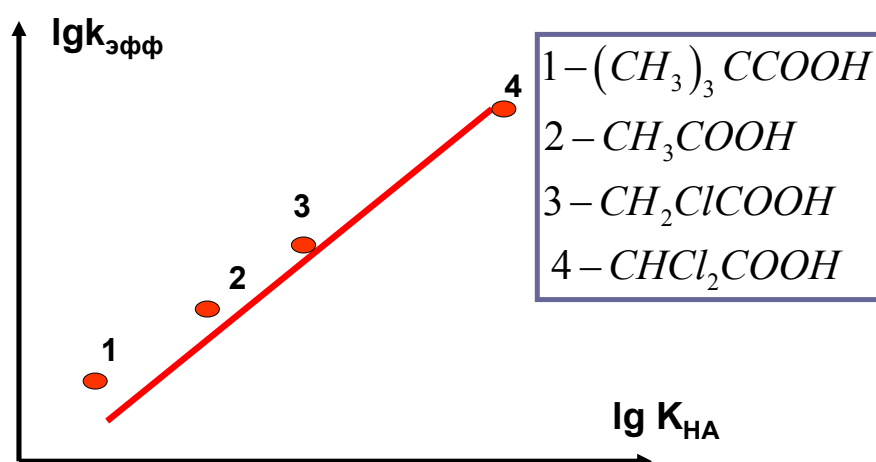


Рис. 3. Линейная зависимость $\lg k_{\text{эфф}, \text{HA}_i}$ от $\lg K_{\text{HA}_i}$ (уравнение Бренстеда) для реакции енолизации ацетона.

Поскольку $\lg k_{1, \text{HA}_i}$ формально связан с энергией Гиббса активации (термодинамический вариант ТАК)

$$\Delta G_{1, \text{HA}_i}^{\ddagger} = -RT \times 2.303 \times \lg k_{1, \text{HA}_i} + RT \ln \frac{k_B T}{h}$$

а константа равновесия – со стандартной энергией Гиббса реакции

$$\Delta G_{\text{HA}_i}^0 = -RT \times 2.303 \times \lg K_{\text{HA}_i}$$

уравнение (15) можно преобразовать к виду

$$\Delta G_{\text{эфф}, \text{HA}_i}^{\ddagger} = \beta_1 + \alpha_1 \Delta G_{\text{HA}_i}^0 \quad (21)$$

Уравнение (21) – другой способ записи эмпирического корреляционного соотношения Бренстеда для общего кислотного катализа. Это пример *линейного соотношения* между энергиями Гиббса активации (кинетический параметр) и химической реакции (термодинамический параметр). Подобные полезные уравнения используются в различных разделах химии. Отметим общие черты этих линейных соотношений:

- а) они могут выполняться для серии однотипных реакций (процессов);
- б) их нельзя вывести, это лишь наблюдаемая корреляция;

в) кинетический параметр и термодинамический параметр могут относиться к разным процессам (как, например, в уравнениях (18) и (21)).

Линейные соотношения Семенова – Поляни связывают энергии активации (кинетический параметр) и энтальпии (термодинамический параметр) для серии реакций. Например, Семенов рассматривал серию газовых бимолекулярных реакции с участием атомов-радикалов (см. Таблицу 1). Было предложено два различных соотношения, для экзотермических и эндотермических реакций:

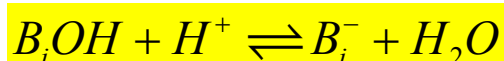
$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 < 0, \\ E_1 = 48 - 0.25 \left| \Delta H_T^0 \right| \quad (\text{экзо}) \\ \Delta H_T^0 > 0, \\ E_1 = 48 + 0.75 \Delta H_T^0 \quad (\text{эндо}) \end{aligned} \quad (22)$$

Результаты расчета энергий активации приведены в четвертом столбце. Как видим, в данном случае точность расчета невысока.

Таблица 1. Энтальпии и энергии активации для серии реакций. Расчет энергии активации по соотношению Семенова – Поляни.

Реакция	$\Delta H_{p=цшш}^0$, кДж/моль	$E_{p=цшш}$ (эксп.) кДж/моль	$E_{p=цшш}$ (расчет) кДж/моль
$H + CH_4 = CH_3 + H_2$	-7	54	46
$H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$	-26	40	41
$Na + CH_3Cl = NaCl + CH_3$	-77	43	28
$Br + H_2 = HBr + H$	69	81	100

Основной катализ (специфический и общий) подобен кислотному. Уравнение Бренстеда для общего основного катализа (аналог уравнения (18)) связывает эффективные константы скорости $k_{эфф, B_iOH}$ для серии оснований B_iOH с константами равновесия реакции



Гетерогенный катализ. Возможные лимитирующие стадии.

При гетерогенном катализе реагенты и катализатор находятся в разных фазах. Реакция происходит на поверхности раздела фаз.

Вещество (реагент, реагенты) из объема жидкой или газовой фазы движется к поверхности катализатора или вглубь твердого вещества - катализатора. В результате на внешней или внутренней поверхности твердого катализатора происходит каталитическая реакция.

Процесс может состоять из нескольких последовательных стадий.

Выделяют четыре предельных режима протекания гетерогенно-каталитического процесса:

Внешне диффузионный. Лимитирующая стадия - диффузия к поверхности катализатора. Концентрация у поверхности мала. Каталитическая реакция протекает только на внешней поверхности.

Внешне кинетический. Лимитирующая стадия - реакция на внешней поверхности. Концентрация у поверхности практически равна концентрации во внешнем объеме. Каталитическая реакция протекает только на внешней поверхности. Макроскопическая скорость наблюдаемой химической реакции пропорциональна площади поверхности катализатора.

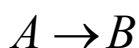
Внутренний диффузионный. Лимитирующая стадия - диффузия вглубь катализатора. Концентрация у поверхности практически равна концентрации во внешнем объеме. Каталитическая реакция протекает во всем объеме катализатора на поверхности пор, но концентрации на разной глубине не одинаковы.

Внутренний кинетический. Лимитирующая стадия - химическая реакция на внутренней поверхности катализатора. Концентрации у поверхности и во внутреннем объеме одинаковы. Каталитическая реакция протекает во всем объеме катализатора на поверхности пор. Наблюдаемая скорость химической реакции пропорциональна объему (массе) катализатора.

На практике возникают смешанные режимы протекания каталитического процесса.

Внешний диффузионный и внешний кинетический режимы.

На поверхности катализатора идет химическая реакция. Пусть это будет необратимая реакция первого порядка



Во внешнем объеме установилась постоянная, не зависящая от времени концентрация $[A_0]$. В объеме вблизи поверхности концентрация достигает значения

$$[A_{ПвС}]; \quad [A_{ПвС}] \leq [A_0] .$$

К поверхности катализатора идёт диффузионный поток вещества А.

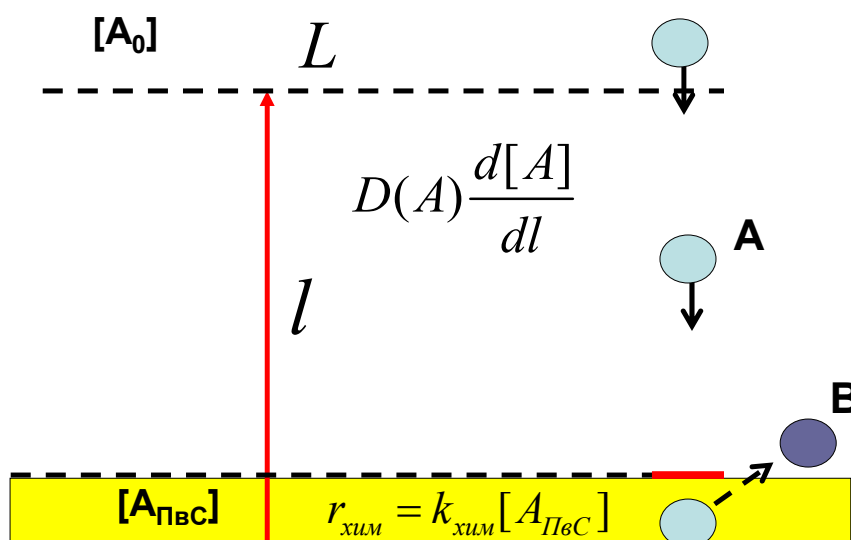


Рис. 4. Вывод уравнения для эффективной константы скорости гетерогенной каталитической реакции. Внешний диффузионный и внешний кинетический режимы. Желтым обозначен поверхностный слой.

Запишем выражения для изменения концентрации вещества $[A_{\text{ПвС}}]$ в поверхностном слое за счет потока диффузии (поток перпендикулярен поверхности!)

$$r_{\text{диф}} = D(A) \frac{d[A]}{dl}, \quad D(A) - \left\{ \frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right\}, \quad r_{\text{диф}} - \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \times \text{сек}} \right\} \quad (23)$$

и за счет химической реакции у поверхности:

$$r_{\text{хим}} = k_{\text{хим}} [A_{\text{ПвС}}], \quad k_{\text{хим}} - \left\{ \frac{\text{см}}{\text{сек}} \right\}, \quad r_{\text{хим}} - \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \times \text{сек}} \right\}, \quad (24)$$

Скорость химической реакции пропорциональна концентрации в газовой (жидкой) фазе, но сама реакция проходит на поверхности. Поэтому, в знаменателе выражения для

скорости стоит единичная площадь, например, $\left\{ \frac{1}{\text{см}^2} \right\}$ вместо единичного объема,

например, $\left\{ \frac{1}{\text{см}^3} \right\}$ и скорость реакции относится к единице площади. Константа

скорости химической реакции в (24) имеет необычную размерность.

В стационарном режиме скорости (23) и (24) равны

$$r_{хим} = r_{диф},$$

$$D(A) \frac{d[A]}{dl} = k_{хим}[A_{ПвС}] \quad (25)$$

Проинтегрируем выражение (25) по l от поверхности ($l \rightarrow 0$) вглубь раствора до некоторого характерного расстояния L . На этом расстоянии уже $[A] = [A_0]$:

$$\int_{A_{ПвС}}^{A_0} d[A] = \int_{l \rightarrow 0}^L \frac{k_{хим}[A_{ПвС}]}{D(A)} dl,$$

$$[A_0] - [A_{ПвС}] = \frac{k_{хим}[A_{ПвС}]L}{D(A)}$$

Отсюда получаем выражение для стационарной концентрации у поверхности:

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф}[A_0]}{k_{диф} + k_{хим}}; \quad k_{диф} = \frac{D(A)}{L} - \left\{ \frac{см}{сек} \right\} \quad (26)$$

и окончательную формулу для наблюдаемой скорости реакции:

$$r_{хим} = \frac{k_{хим}k_{диф}}{k_{диф} + k_{хим}}[A_0] = k_{эфф}[A_0] \quad (27)$$

Если $k_{хим} \gg k_{диф}$, то лимитирующей стадией является диффузия к поверхности. В этом случае концентрация у поверхности близка к нулю

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф}[A_0]}{k_{хим}} \quad (28)$$

а скорость процесса равна скорости диффузии:

$$r_{хим} = k_{диф}[A_0] \quad (29)$$

Наоборот, если $k_{хим} \ll k_{диф}$, то лимитирует химическая реакция. В этом случае

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф}[A_0]}{k_{диф}} = [A_0]; \quad r_{хим} = k_{хим}[A_0] \quad (30)$$

Зависимость эффективной константы скорости процесса (27) от обратной температуры приведена на рисунке 5 :

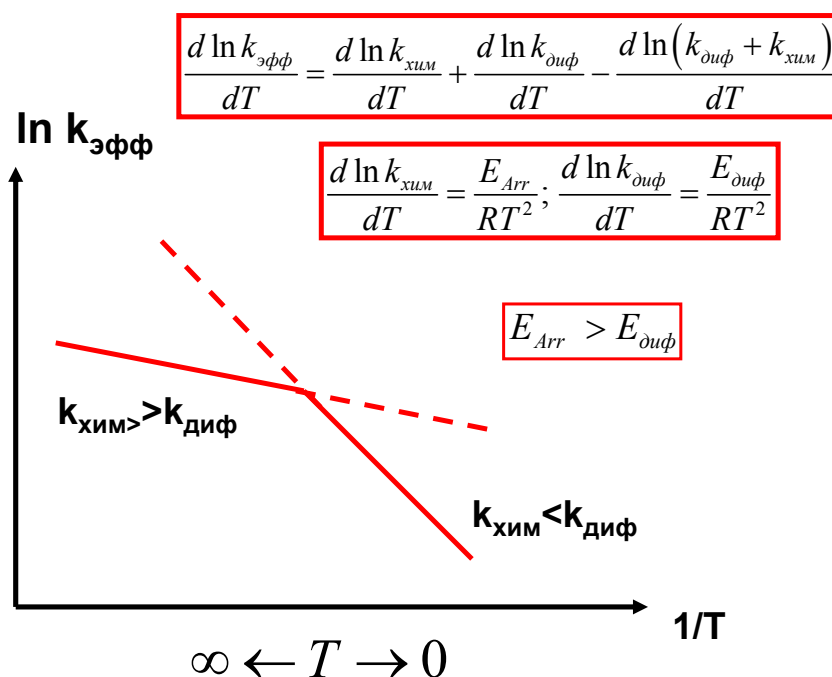


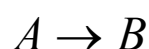
Рис. 5. Зависимость эффективной константы скорости гетерогенной каталитической реакции от температуры. При низких температурах лимитирующей стадией является химическая реакция, при высоких – диффузия.

Константа скорости химической реакции растет (падает) с увеличением (уменьшением) температуры быстрее константы диффузии. Поэтому, при низких температурах лимитирующей стадией служит химическая реакция, а при высокой температуре – диффузия.

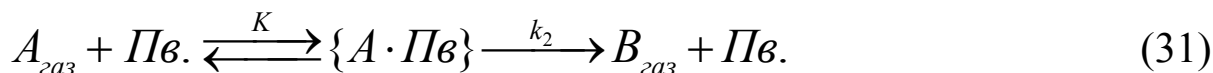
Кинетика каталитических реакций на поверхности. Схема Ленгмюра-Хиншельвуда.

Р. стр.125-133

Рассмотрим необратимую газовую (жидкофазную) реакцию,



которая катализируется поверхностью. Схема процесса



Адсорбция $A_{\text{газ}}$ на поверхности является быстрой стадией. Устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие. В простейшем случае предполагается, что продукт B не адсорбируется на поверхности.

Если поверхность однородна и адсорбция монослойна, то можно для описания адсорбционного равновесия с каталитической поверхностью воспользоваться уравнением Ленгмюра:

$$\theta_A = \frac{K_A \times p_A}{1 + (K_A \times p_A)}$$

$$\theta_A = \frac{[A_{\text{нс}}]}{[C_0]} \quad (32)$$

здесь $[A_{\text{нс}}]$ - концентрация A на поверхности, $[C_0]$ - концентрация каталитических центров на поверхности, θ_A - степень заполнения каталитических центров, K_A - константа адсорбционного равновесия, p_A - давление A в газовой фазе над поверхностью.

Скорость реакции на поверхности запишется как

$$r = k_2 [A_{\text{нс}}] = k_2 \theta_A [C_0] = k_2 \frac{K \times p_A}{1 + K \times p_A} [C_0] = k_{\text{эфф}} p_A =$$

$$\frac{k_2 K_{A,c} [A_{\text{газ}}] \times [C_0]}{1 + K_c [A_{\text{газ}}]} = k'_{\text{эфф}} [A_{\text{газ}}] \quad (33)$$

Переход от давления к концентрации в газовой фазе в (33) сделан с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона. $k'_{\text{эфф}}$ - эффективная константа скорости. Её размерность

$$\{\text{Объем/площадь/время}\} = \{\text{Длина/время}\}$$

Скорость реакции r в левой части уравнения (33) имеет размерность скорости реакции на поверхности, т.е.

$$\{\text{Моль/(площадь/время)}\} = \{\text{Конц-ция на пв./время}\}$$

У константы скорости k_2 — обычная размерность константы скорости реакции первого порядка, т.е.

{1/время}

Размерность константы скорости адсорбционного равновесия K_A в уравнении Ленгмюра

{1/давление}

Уравнение (33) — простейший вариант уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда. Это аналог уравнения Михаэлиса – Ментен (см. Лекцию 5).

Активность катализатора, a , (в гетерогенном катализе) — это скорость каталитической реакции, отнесенная к единице массы катализатора:

$$a = k_2 \times \frac{K \times p_A \times [C_0]}{1 + K \times p_A} \times S_0; \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{сек} \times \text{г}} \right\} \quad (34)$$

S_0 - площадь поверхности единицы массы катализатора.

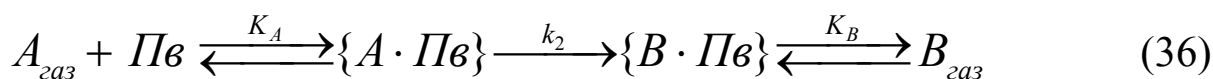
Число оборотов катализатора, *TOF*, (английский термин “turnover frequency”, TOF) — это максимальная скорость каталитической реакции на одном каталитическом центре

$$TOF = \frac{r_{max}}{[C_0]} = k_2 \left\{ \text{сек}^{-1} \right\}$$

$$k_2 \times \frac{K \times p_A \times [C_0]}{1 + K \times p_A} \Rightarrow k_2 \times [C_0] = r_{max}, K \times p_A \gg 1 \quad (35)$$

Трудной задачей является определение концентрации каталитических центров на поверхности, $[C_0]$. Возможный метод определения этой величины - термопрограммируемая десорбция (ТПД).

Если продукт **B** адсорбируется на поверхности, вместо (31) следует записать:



В этом случае

$$\begin{aligned}\theta_A &= K_A \times p_A \times (1 - \theta_A - \theta_B), \\ \theta_B &= K_B \times p_B \times (1 - \theta_A - \theta_B)\end{aligned}\quad (37)$$

и

$$\theta_B = \frac{K_B \times p_B}{K_A \times p_A} \times \theta_A; \quad \theta_A = \frac{K_A \times p_A}{1 + K_B \times p_B + K_A \times p_A} \quad (38)$$

Для скорости реакции получаем

$$r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{1 + K_B \times p_B + K_A \times p_A} \quad (39)$$

Адсорбция продукта на поверхности тормозит реакцию. Уравнение (39) совпадает соотношением Михаэлиса-Ментен для конкурентного ингибирования.

Схема Ленгмюра-Хиншельвуда для реакции 2-ого порядка (двухсубстратная реакция).
Схема Ридила-Или.

Можно отметить два частных случая (39).

а)

$$r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{1 + K_A \times p_A + K_B \times p_B} = k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0] = k_{эфф} p_A, \quad (40)$$

$$K_A \times p_A, K_B \times p_B \ll 1$$

В этом случае реагент и продукт адсорбируются слабо, поверхность практически свободна.

$$\text{б) } r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{K_B \times p_B + 1 + K_A \times p_A} = k_{эфф}'' \frac{p_A}{p_B},$$

$$(K_B \times p_B) \gg 1 + (K_A \times p_A) \quad (41)$$

Здесь продукт адсорбируется хорошо, а реагент – слабо.

Каталитическая реакция на поверхности с точки зрения ТАК.

Можно связать эффективную энергию активации, $E_{эфф}$, каталитической реакции с энергией активации ТАК для каталитической реакции на поверхности. Если справедливо соотношение (40), получаем

$$k_{эфф} = k_2 \times K_A \times [C_0] = \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{AK, Kam}^\#}{Q_{A, Адс} Q_{Kam}} \times e^{-\frac{E_{ТАК, Kam}}{RT}} \times K_A [C_0], \quad (42)$$

Для определения эффективной энергии активации нам необходимо знать, как зависят от температуры суммы по состояниям в уравнении (42). Можно предположить, что $Q_{AK, Kam}^\# \approx Q_{A, Адс}$, а для неподвижного каталитического центра на поверхности $Q_{Kam} = 1$ (поступательное и вращательное движение невозможны, а колебательным пренебрегаем!). Тогда

$$\frac{d \ln k_{эфф}}{dT} = \frac{E_{эфф}}{RT^2} = \frac{d \ln T}{dT} + \frac{E_{ТАК, кам} + \Delta H_{Адс}}{RT^2}; \quad (43)$$

$$E_{эфф} = E_{ТАК, кам} + \Delta H_{Адс} + RT$$

Смысл параметров уравнения (43) можно понять из рисунка:

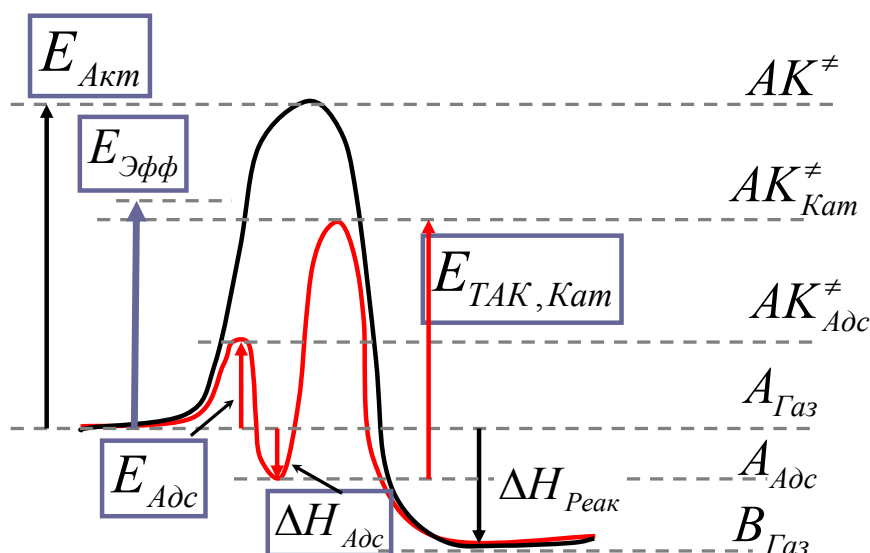


Рис. 6. Изменение энергии вдоль пути реакции для случая (а), уравнение (36). Черная линия – некаталитическая реакция в газовой фазе. Красная линия – каталитическая

реакция на поверхности. AK^\ddagger ; AK_{Kam}^\ddagger ; $AK_{Адс}^\ddagger$ - активированные комплексы для некаталитической реакции, каталитической реакции на поверхности, адсорбции А.

$E_{Акт}$; $E_{Адс}$ - энергия активации некаталитической реакции и адсорбции А. $E_{эфф}$ - опытная (аррениусовская) энергия активации каталитической реакции, ее иногда называют кажущейся энергией активации каталитической гетерогенной реакции.

$E_{ТАК, Кам}$ - энергия активации ТАК для каталитической реакции на поверхности;

$\Delta H_{A, Адс}$, $\Delta H_{Реак}$ - энтальпия адсорбции А и энтальпия реакции превращения А в В, соответственно. Энтальпия адсорбции - величина отрицательная !

Заметим, что $\Delta H_{A, Адс}$ относится к температуре опыта, а $E_{ТАК, Кам}$ - к нулю Кельвина, как и положено в теории активированного комплекса. Фактически слагаемое « RT » пересчитывает $E_{ТАК, Кам}$ к температуре опыта (каталитического процесса).

Теперь рассмотрим случай, описываемый уравнением (41): продукт В сорбируется на каталитической поверхности лучше, чем реагент А. Тогда вместо уравнения (42) получим

$$k_{эфф}'' = \frac{k_2 \times K_A \times [C_0]}{K_B} = \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{AK, Кам}^\ddagger}{Q_{A, Адс} Q_{Кам}} \times e^{-\frac{E_{ТАК, Кам}}{RT}} \times \frac{K_A [C_0]}{K_B}, \quad (44),$$

а соотношение (43) заменит

$$\frac{d \ln k_{эфф}''}{dT} = \frac{E_{эфф}}{RT^2} = \frac{d \ln T}{dT} + \frac{E_{ТАК, кам} + \Delta H_{A, Адс} - \Delta H_{B, Адс}}{RT^2}, \quad (46)$$

$$E_{эфф} = E_{ТАК, кам} + \Delta H_{A, Адс} - \Delta H_{B, Адс} + RT$$

Использование ТАК для расчета энергии активации и констант скорости каталитических реакций на поверхности в современной литературе.

Лекция 19

Внутренний кинетический и внутренний диффузионный режимы.

В этом случае газообразное (жидкое) вещество диффундирует по объему вглубь образца. Представим себе, что наш катализатор представляет собой полый цилиндр, длиной $2L$ и радиусом R , на внутренней поверхности которого происходит каталитическая реакция (это модель одной поры в объеме катализатора), диффузия идет с двух сторон. У входа в пору - одна и та же объемная концентрация вещества $[A_0]$:

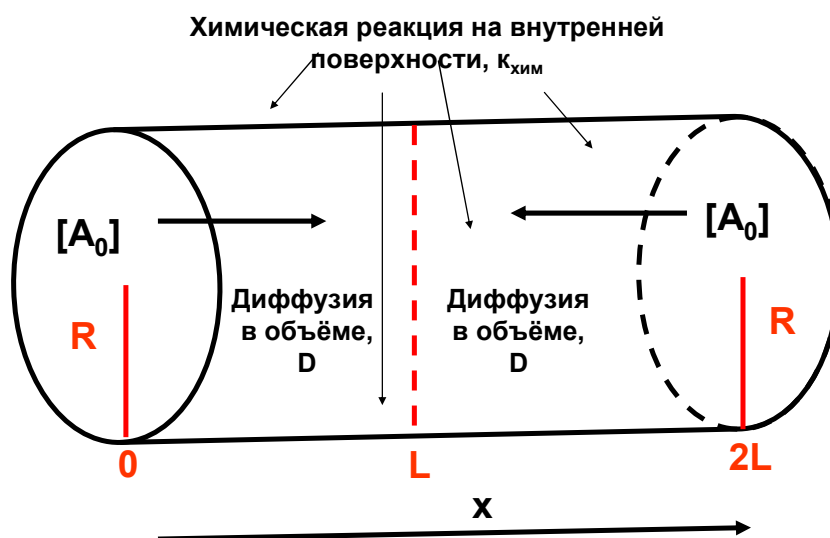


Рис.1. К выводу уравнений Зельдовича – Тиле. Цилиндрическая, открытая с двух сторон пора. На поверхности поры идет каталитическая реакция.

(Внимание! R – это радиус поры, а не универсальная газовая постоянная).

В каждой точке поверхности протекает необратимая химическая реакция первого порядка. Мы рассмотрим стационарное состояние этой системы. В этом случае в любой точке вдоль координаты X устанавливается независимая от времени объемная концентрация вещества $[A(x)]$, т.е. скорость химической реакции на поверхности компенсирует скорость диффузии в объеме. Концентрация зависит только от X , т.е. на расстоянии X от края поры концентрация одинакова в каждой точке поперечного сечения.

Нам нужно определить стационарную концентрацию $[A(x)]$ и скорость химической реакции внутри поры. Сначала рассмотрим задачу качественно. Чем ближе к центру поры, тем стационарная концентрация будет ниже. В центре наблюдается минимум. Можно представить себе такие картинки:

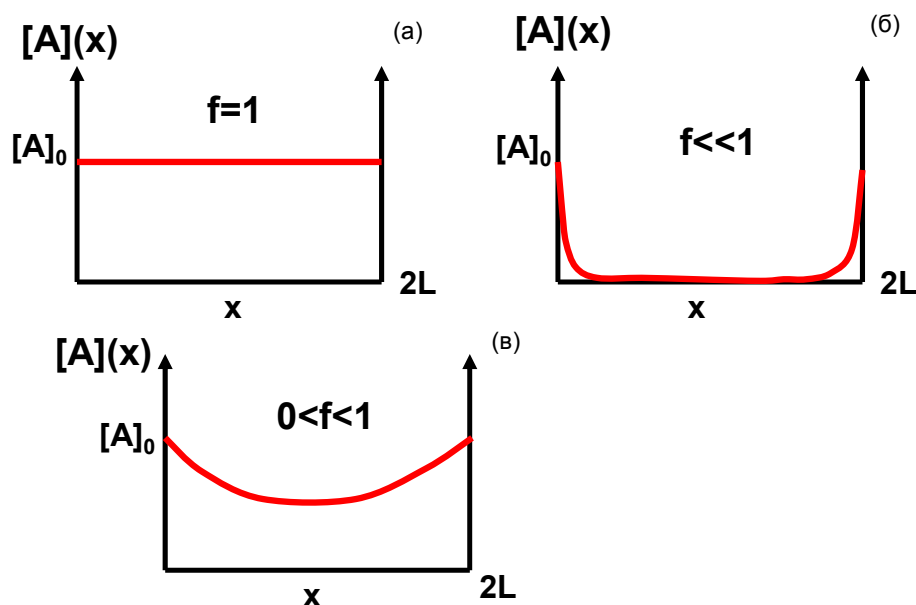


Рис. 2. Зависимость объемной концентрации вещества A от координаты X – расстояния от края поры. Зависимость «симметрична», поскольку одинаковые диффузионные потоки идут слева и справа; (а) – предельный случай быстрой диффузии; (б) – предельный случай медленной диффузии; (в) – общий случай. f – диффузионное торможение (см. текст).

Картинка (а) возникает в случае быстрой диффузии, когда внутри трубки всюду устанавливается такая же концентрация $[A_0]$, как и на входе. Это - «внутренний кинетический режим». Картинка (б) показывает, что произойдет, когда диффузия идет значительно медленнее, чем химическая реакция (внутренний диффузионный режим). На большей части поверхности поры реакция не идет вообще. Наконец, картинка (в) отвечает общему случаю, когда скорость каталитического процесса частично ограничена диффузией.

Представим себе, что реакция происходит во внутренней кинетической области (картинка (а)). Тогда по всему объему поры

$$[A(x)] = [A_0]$$

Скорость нашей реакции на всей внутренней поверхности поры равна:

$$r = k_{хим} \times S_{Пв} \times [A_0] = k_{хим} \times 2\pi R \times 2L \times [A_0], \quad \{\text{М / время}\} \quad (1)$$

Сразу решим вопрос о размерности всех констант. В уравнение входит объемная концентрация вещества $[A(x)]$. Реакция же происходит на поверхности, и ее скорость должна быть пропорциональна поверхностной концентрации. Как и в случае каталитической реакции на внешней поверхности, мы делаем предположение о том, что

устанавливается адсорбционное равновесие между веществом в газовой (жидкой) фазе и веществом на поверхности. Тогда

$$r = k_2 \frac{K_A [A_0]}{1 + K_A [A_0]} [C_0] = k_{хим} [A_0] \quad (2)$$

$[C_0]$ – поверхностная концентрация каталитических центров, k_2 – константа скорости реакции на поверхности, K_A – константа равновесия адсорбции ((см. Лекцию 18).
При

$$K_A [A_0] \ll 1$$

получаем

$$k_{хим} = k_2 \times K_A \times [C_0]$$

Размерности:

$k_{хим}$ - {длина/время}, r - {концентрация на поверхности/время}

Теперь рассмотрим случаи (б) и (в).

На поверхности маленького цилиндрического объема высотой dx скорость реакции равна:

$$dr = 2\pi R k_{хим} \times [A(x)] dx \quad (3)$$

На всей внутренней поверхности скорость равна:

$$r = 2\pi R k_{хим} \times 2 \int_0^L [A(x)] dx \quad (4)$$

Интегрирование ведется от 0 до L, т.е. от края трубки до середины, умножение интеграла на 2 нужно для того, чтобы учесть две одинаковые половинки трубки (поры).
Отношение скорости процессов в режимах (б) и (в) (см. картинку) к предельной скорости в режиме внутренней кинетики (а) называется *диффузионным торможением* f.
Разделим (4) на (1):

$$f = \frac{2\pi R k_{хим} \times 2 \int_0^L [A(x)] dx}{4\pi R k_{хим} L \times [A_0]} = \frac{\int_0^L [A(x)] dx}{L \times [A_0]} \quad (5)$$

Задача состоит в определении величины f , *диффузионного торможения*.

Нужно найти в явном виде функцию $[A(x)]$. Запишем условие стационарности для малого объема внутри поры (см. рис. 3):

$$(I^x - I^{x+dx}) \times \pi R^2 = 2\pi R k_{хим} [A(x)] dx \quad (6)$$

$I^{(x)}$ – поток диффузии, {МОЛЬ*СМ²/СЕК}.

Химическая реакция (правая часть равенства) компенсирует разность диффузионных потоков (левая часть равенства).

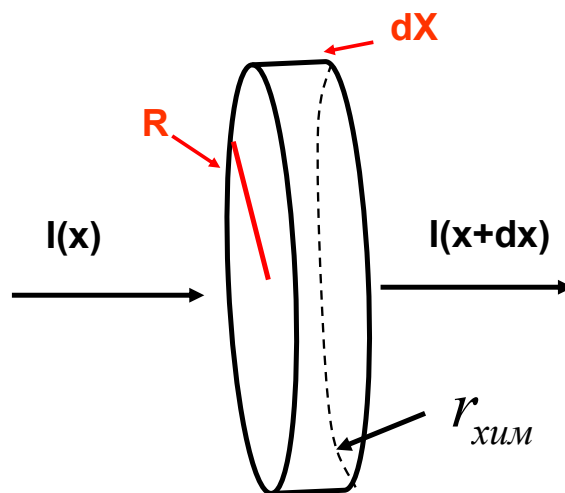


Рис. 3. Вывод условия стационарности для малого объема внутри поры. Разность входящего и выходящего потоков диффузии должна компенсироваться скоростью реакции на поверхности.

Разность потоков можно выразить через производную (второй закон Фика). В результате получаем в левой части:

$$(I^x - I^{x+dx}) \times \pi R^2 = -D(A) \times \left(\frac{d[A(x)]}{dx} - \frac{d[A(x+dx)]}{dx} \right) \times \pi R^2 \quad (7)$$

$D(A)$ – коэффициент диффузии, он имеет размерность $\{\text{см}^2/\text{сек}\}$.

Комбинируя уравнения (6) и (7), получаем условие стационарности, т.е. постоянства во времени концентрации A внутри малого объема имеет вид:

$$\frac{d[A(x)]}{dt} = 0, \quad D(A) \times \left(\frac{d^2[A(x)]}{dx^2} \right) \times R = 2k_{\text{хим}} \times [A(x)] \quad (8)$$

Сравнение уравнения (8) с условием стационарности в задаче о реакторе абсолютного вытеснения.

Вводим новые, безразмерные параметры ξ – «кси» и η – «ита» :

$$\xi = \frac{[A(x)]}{[A_0]}, \quad \eta = \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} x$$

$$d^2 \xi = \frac{d^2[A(x)]}{[A_0]}, \quad d\eta = \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} dx, \quad (9)$$

$$d\eta^2 = \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right) dx^2$$

Переписываем (8), вводим новые переменные:

$$\frac{d^2 \xi}{d\eta^2} = \frac{d^2[A(x)]}{[A_0] \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right) dx^2} = \frac{[A(x)]}{[A_0]} = \xi$$

следовательно,

$$\frac{d^2 \xi}{d \eta^2} = \xi \quad (10)$$

Величина ψ (пси)

$$\psi = \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L,$$

называется *параметром (модулем) Тиле*. Параметр Тиле безразмерен. В него входят геометрические характеристики поры и отношение константы скорости химической реакции к коэффициенту диффузии. Понятно, что

$$\psi = \eta(L) = \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L, \quad (11)$$

$$\eta(x) = \frac{\psi}{L} \times x; \quad dx = \frac{L}{\psi} d\eta$$

Решением уравнения (10) будет функция

$$\xi(\eta) = C_1 e^{\eta} + C_2 e^{-\eta} \quad (12)$$

Константы C_1 и C_2 можно определить из граничных условий. На входе в пору слева концентрация равна $[A_0]$:

$$[A(x)] = [A_0] \text{ при } x = 0; \quad \xi = [A(x)] / [A_0] = 1; \quad \eta = 0$$

$$\xi(\eta=0) = C_1 + C_2 = 1$$

В центре поры - минимум концентрации:

$$x = L, \quad \eta = \psi$$

$$\frac{d\xi(\eta)}{d\eta} = C_1 e^{\eta} - C_2 e^{-\eta} = 0, \quad \frac{C_1}{C_2} = -\frac{e^{-\psi}}{e^{\psi}}$$

Получаем значения констант:

$$C_1 = \frac{e^{-\psi}}{e^{-\psi} + e^{\psi}}, \quad C_2 = \frac{e^{\psi}}{e^{-\psi} + e^{\psi}}$$

$$\xi(\eta) = \frac{e^{\eta-\psi}}{e^{-\psi} + e^{\psi}} + \frac{e^{\psi-\eta}}{e^{-\psi} + e^{\psi}} = \frac{e^{\eta-\psi} + e^{-(\eta-\psi)}}{e^{-\psi} + e^{\psi}} \quad (13)$$

Существуют функции, называемые

«гиперболический косинус»: $ch(x) = \frac{e^{-x} + e^x}{2}$

«гиперболический синус»: $sh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$

«гиперболический тангенс»: $th(x) = \frac{sh(x)}{ch(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$

Можно записать:

$$\xi(\eta) = \frac{e^{\eta-\psi} + e^{\psi-\eta}}{e^{-\psi} + e^{\psi}} = \frac{ch(\eta - \psi)}{ch(\psi)} \quad (14)$$

При быстрой диффузии параметр Тиле должен быть маленьким:

$$D(A) \gg k_{хим}$$

$$\psi = \left(\frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L \ll 1, \quad (15)$$

Наоборот, если диффузия – медленный процесс, параметр Тиле становится величиной значительной:

$$D(A) \ll k_{хим}$$

$$\psi = \left(\frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L \gg 1, \quad (16)$$

Возвращаемся к соотношению (5) и рассчитываем коэффициент торможения

$$\begin{aligned} f &= \frac{\int_0^L [A(x)] dx}{[A_0] \times L} = \frac{\int_0^\psi [A_0] \times \xi(\eta) \times \frac{L}{\psi} d\eta}{[A_0] \times L} = \frac{\int_0^\psi \xi(\eta) d\eta}{\psi} = \\ &= \frac{\int_0^\psi ch(\eta - \psi) d\eta}{ch(\psi) \times \psi} = \frac{sh(\eta - \psi) \Big|_0^\psi}{ch(\psi) \times \psi} = \frac{sh(0) - sh(-\psi)}{ch(\psi) \times \psi} = \frac{sh(\psi)}{ch(\psi) \times \psi} = \\ &= \frac{th(\psi)}{\psi} \end{aligned} \quad (17)$$

Осуществляя преобразования (17), мы использовали соотношения (11). Интеграл от гиперболического косинуса - это гиперболический синус. Легко это проверить непосредственно! Наконец,

$$\text{sh}(0) = 0 \quad \text{и} \quad \text{sh}(\psi) = -\text{sh}(-\psi)$$

Если параметр Тиле мал, т.е. диффузия – быстрый процесс, мы в предельном случае должны получить $f=1$, что означает отсутствие торможения :

Действительно,

$$D(A) \gg k_{chem}, \quad \psi \ll 1$$

$$f = \frac{th(\psi)}{\psi} = \frac{e^\psi - e^{-\psi}}{e^\psi + e^{-\psi}} \times \frac{1}{\psi} = \frac{1 + \psi - 1 + \psi}{1 + \psi + 1 - \psi} \times \frac{1}{\psi} = 1, \quad (18)$$

$$\psi \rightarrow 0$$

Наоборот, если параметр Тиле велик, то диффузия существенно замедляет реакцию, и в предельном случае фактор торможения должен стремиться к нулю. Рассчитаем коэффициент торможения в этом случае:

$$D(A) \ll k_{\text{chem}}, \quad \psi \gg 1$$

$$f = \frac{th(\psi)}{\psi} = \frac{e^{\psi} - e^{-\psi}}{e^{\psi} + e^{-\psi}} \times \frac{1}{\psi} = \frac{e^{\psi}}{e^{\psi}} \times \frac{1}{\psi} \rightarrow 0,$$

$$\psi \rightarrow \infty$$

(19)

В общем случае диффузия уменьшает наблюдаемую скорость химической реакции, однако эта скорость не стремится к нулю, т.е.

$$0 < f < 1$$

Сравним температурные зависимости эффективной константы скорости в случаях, когда ($0 < f < 1$) и когда ($\psi \ll 1, f \rightarrow 1$):

$$0 < f < 1, \quad k_{\text{эфф}} = 4\pi RL \times k_{\text{хим}} \times f$$

$$\ln k_{\text{эфф}} = \ln k_{\text{хим}} + \ln \frac{th(\psi)}{\psi} + const \quad (20a)$$

и

$$f \rightarrow 1; \quad k_{\text{эфф}} = 4\pi RL \times k_{\text{хим}}$$

$$\ln k_{\text{эфф}} = \ln k_{\text{хим}} + const \quad (20б)$$

Условие (20a) обычно выполняется при высокой температуре, поскольку константа скорости химической реакции растет с температурой быстрее коэффициента диффузии. При низкой температуре коэффициент диффузии может значительно превышать константу скорости химической реакции. В этом случае будет выполняться соотношение (20б). Константа в уравнениях (20) не зависит от температуры

Во внутреннем диффузионном режиме при больших значениях параметра Тиле работает уравнение (20а). Гиперболический тангенс стремится к единице, а его логарифм – к нулю, поэтому из (20а) и определения параметра Тиле, при $\psi \gg 1$ получаем

$$\ln k_{эфф} = \ln k_{хим} - \ln \psi + const = \ln k_{хим} - 1/2 \ln k_{хим} + 1/2 \ln D + const' \quad (21)$$

Новая «const'» также не зависит от температуры.

Коэффициент диффузии в газовой фазе слабо зависит от температуры, поэтому из (21) следует

$$\frac{d \ln k_{эфф}}{dT} = \frac{d \ln k_{хим}}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d \ln k_{хим}}{dT} = \frac{1}{2} \frac{E_{App}}{RT^2} \quad (22)$$

(высокие температуры!)

В случае быстрой диффузии (низкие температуры, кинетический режим !) получаем из (20б)

$$\frac{d \ln k_{эфф}}{dT} = \frac{d \ln k_{хим}}{dT} = \frac{E_{App}}{RT^2} \quad (23)$$

Наблюдаемая (Аррениусовская) энергия активации в «кинетическом» случае вдвое выше, чем в «диффузионном»! (Сравните (22) и (23)).

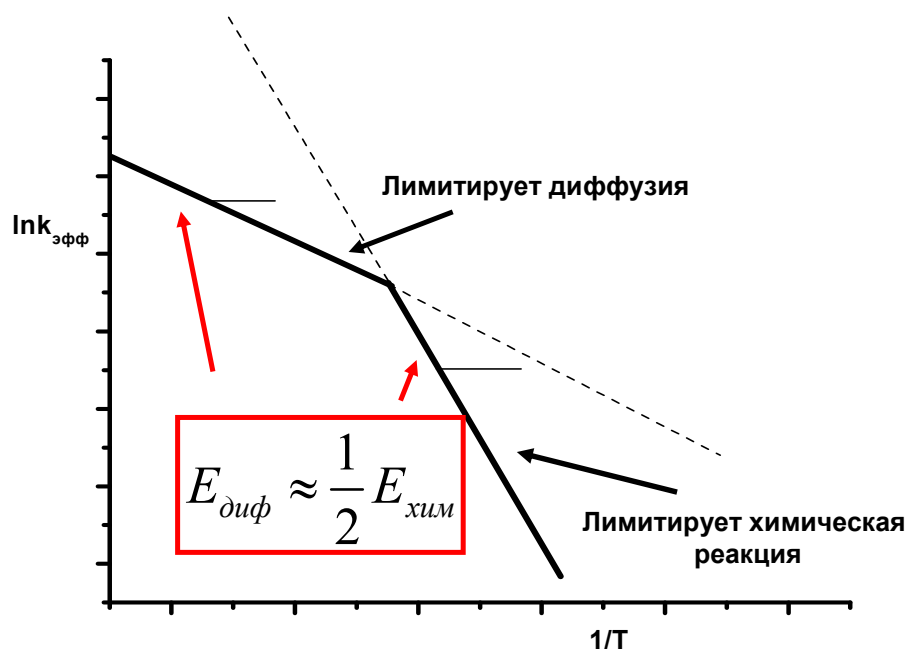


Рис. 4. График зависимости логарифма эффективной константы скорости от обратной температуры. Хорошо видна область, где реакция идет во внутри кинетическом режиме (низкие температуры!) и область, где включается диффузионное торможение. При этом энергия активации падает вдвое.

Лекция 20.
Теории гетерогенного катализа.

Возможные теории катализа.

Мультиплетная теория Баландина.

- а) Катализатор должен подходить для реакции геометрически;
 б) Катализатор должен подходить для реакции энергетически.

Геометрическое соответствие.

Пример геометрического соответствия катализатора и катализируемой реакции:
 циклогексан превращается в бензол на платине

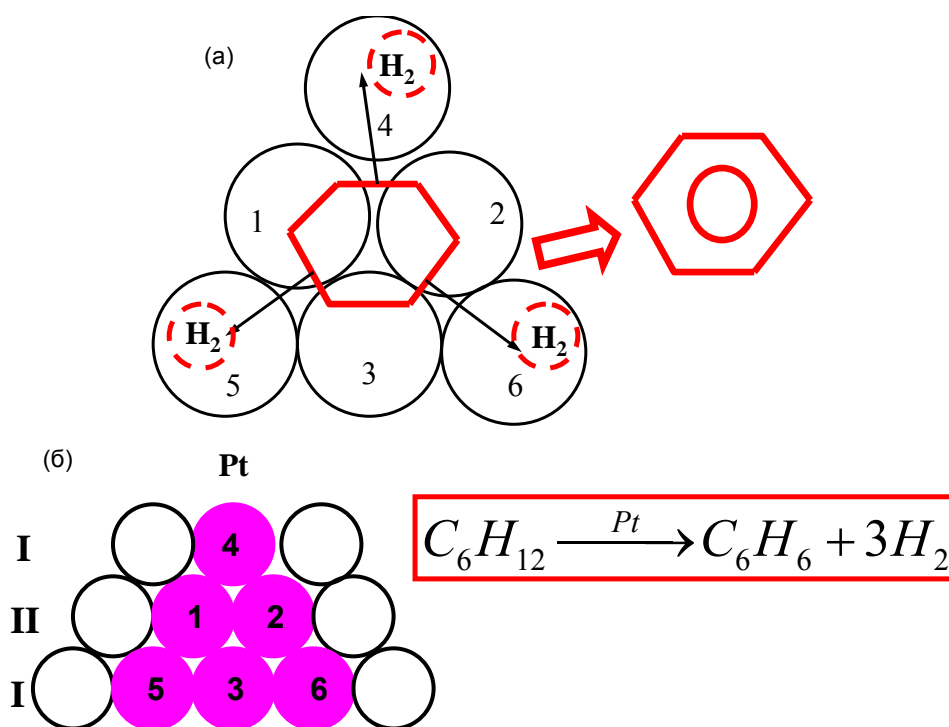


Рис.1. Каталитическая реакция превращения циклогексана в бензол на платиновом катализаторе; а) расположение молекулы циклогексана на атомах платины; б) плотная упаковка атомов платины.

Атомы 1,2,3 «держат» молекулу циклогексана, в то время, как атомы 4,5,6 «оттягивают» на себя атомы водорода. В каталитическом процессе участвует мультиплет из шести атомов катализатора (секстет!). Хорошим катализатором реакции (1) будут металлы, у которых в плотной упаковке именно такой, как на рисунке 1(б) мотив расположения атомов. Таковы кристаллические решетки Ni, Pt, Rh и Pb. По-другому выглядят решетки Mo и Ba. Там мотив расположения атомов – иной (см. рис.2а).

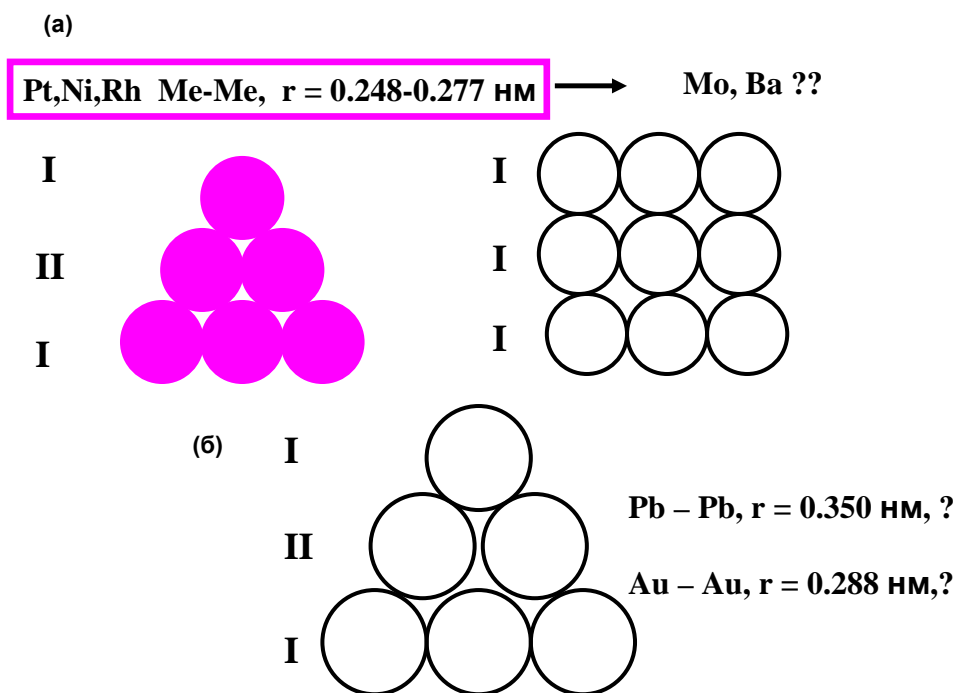


Рис.2. Соблюдение и не соблюдение условий геометрического соответствия для реакции (1); а) слева – правильный мотив упаковки (Pt,Ni,Rh), эффективные катализаторы, справа неправильный мотив упаковки (Mo,Ba), неэффективные катализаторы; межатомные расстояния в обоих случаях одинаковы; б) правильный мотив упаковки, слишком большие межатомные расстояния (Au,Pb), неэффективные катализаторы.

Следовательно, металлы **Mo** и **Ba** будут плохими катализаторами реакции (1). Вторым фактор - межатомные расстояния. Они должны коррелировать с длиной связи в циклогексане. По-видимому, нужное межатомное расстояние в решетке металла

$$r = 0.248 - 0.277 \text{ нм}$$

В циклогексане и бензоле, соответственно,

$$r(\text{C-C}) = 0.154 \text{ и } 0.142 \text{ нм}$$

В решетке **Pb** и **Au** правильный мотив упаковки, а межатомные расстояния – слишком большие, соответственно

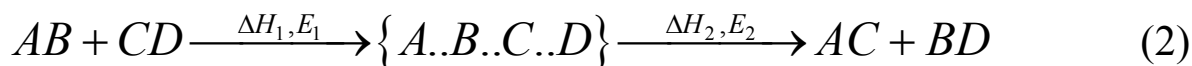
$$r = 0.350 \text{ и } 0.288 \text{ нм}$$

В результате золото и свинец не катализируют реакцию (1).

Однако, успешный катализ реакции (1) идет и на Cr_2O_3 . В этом случае, по Баландину, катализ идет на “дублете”, т.е. всего на двух атомах поверхности катализатора. Молекула адсорбируется перпендикулярно поверхности и т.д.

Энергетическое соответствие.

Каталитический процесс описывался схемой



Соединение $\{A..B..C..D\}$ на поверхности катализатора названо Баландиным «мультиплетным комплексом».

Энергетическое соответствие между катализатором и катализируемой реакцией состоит в том, что энтальпия адсорбции реагентов на поверхности равна половине энтальпии реакции (см. рис. 3):

$$\frac{\Delta H^0_p}{2} = \Delta H_1 = \Delta H_2 \quad (3)$$

Энтальпия превращения реагентов в продукты каким-то образом распределяется между ΔH_1 и ΔH_2 .

При этом Баландин предполагал, что энергия активации реакции линейно зависит от ее энтальпии (линейное корреляционное соотношение, см. лекцию 18). Это означает, что сумма энергий активации первой и второй стадии есть для данной реакции величина постоянная. Равенство энтальпии первой и второй стадий обеспечит равенство энергий активации:

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &\approx \text{const}, \Delta H_r \\ E_1 &\approx E_2, \quad \Delta H_1 = \Delta H_2 \end{aligned} \quad (4)$$

Этот вариант должен обеспечить максимальную скорость реакции. В других случаях у одной из стадий энергия активации будет выше, и общая скорость реакции будет лимитироваться скоростью этой более медленной стадии.

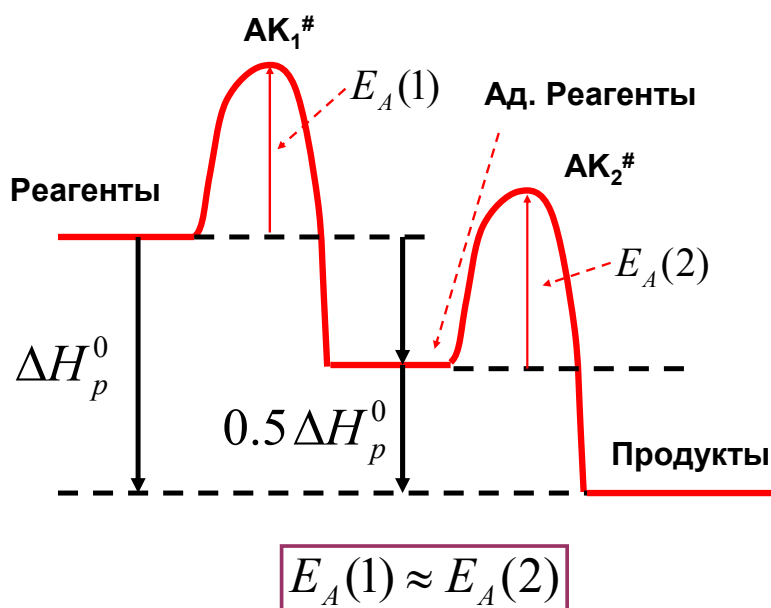


Рис.3. Энергетическое соответствие катализатора катализируемой реакции (по Баландину). Ад. реагенты – это мультиплетный комплекс.

Модель активных ансамблей Кобозева.

Н.И. Кобозев предположил, что в катализе активны группы атомов на поверхности, “активные ансамбли”. Эта идея должна работать для катализатора, который наносится на твердую поверхность, подложку. Сама подложка не является катализатором для данной реакции. Количество нанесенного катализатора – небольшое, составляет приблизительно $10^{-2} - 10^{-4}$ от монослоя.

Пусть нанесенный катализатор может мигрировать по поверхности, но только внутри определенной зоны. Размер зоны определяется дефектами на поверхности подложки. Количество зон на поверхности равно

$$z_0 = S/\Delta \quad (5)$$

S – площадь поверхности, Δ - площадь зоны.

Среднее количество атомов в зоне:

$$v = N/z_0, \quad (6)$$

Какова вероятность попадания ровно двух атомов (ансамбля из двух атомов) в одну зону?

$$W_2 = \left(\frac{1}{z_0}\right)^2 \left(\frac{z_0 - 1}{z_0}\right)^{N-2} \times \frac{N!}{(N-2)!2!} \quad (7)$$

Первый сомножитель в правой части – вероятность попадания двух частиц в одну зону, второй – вероятность попадания остальных частиц во все зоны, кроме той, где находятся две частицы, третий сомножитель учитывает, что две выбранные частицы могут быть любыми двумя из N .

Вероятность попадания в одну зону ансамбля из n молекул:

$$W_n = \left(\frac{1}{z_0}\right)^n \left(\frac{z_0 - 1}{z_0}\right)^{N-n} \times \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (8)$$

Если

$$n \ll N$$

$$W_n \approx \left(\frac{N}{z_0}\right)^n \times \frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!} \quad (9)$$

Выражение (9) имеет максимум по N

$$\frac{dW_n}{dN} = n \times \left(\frac{N}{z_0}\right)^{n-1} \left(\frac{1}{z_0}\right) \times e^{-\frac{N}{z_0}} \times \frac{1}{n!} - \left(\frac{N}{z_0}\right)^n \left(\frac{1}{z_0}\right) \times e^{-\frac{N}{z_0}} \times \frac{1}{n!} = 0 \quad (10)$$

$$n - \frac{N_{A,\max}}{z_0} = 0, \quad nz_0 = N_{A,\max}$$

Таким образом, ансамбли из n атомов с наибольшей вероятностью будут получаться при $N_{A,\max} = nz_0$.

Наблюдая за эффективностью катализа при различных N , можно догадаться, сколько атомов в активном ансамбле. В самом деле, вероятность получить ансамбль из n частиц хотя бы в одной из зон равна W_n . Общее количество ансамблей в системе равно количеству зон Z_0 . Следовательно, всего ансамблей с n частицами будет:

$$W_n * z_0 \quad (11)$$

Если каталитическая активность одного ансамбля - Γ_n , то суммарная активность всех ансамблей, состоящих из N частиц, будет:

$$A_n = W_n * z_0 r_n \quad (12)$$

а удельная активность (т.е. активность в расчете на одну частицу нанесенного катализатора):

$$a_n = \frac{W_n z_0 r_n}{N}$$

A_n имеет максимум при

$$n = (N_{A,\max} / z_0)$$

Условие максимума a_n

$$\frac{W_n}{N} = \left(\frac{N}{z_0}\right)^{n-1} \left(\frac{1}{z_0}\right) \frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!}; \quad (13)$$

$$\frac{d\left(\frac{W_n}{N}\right)}{dN} = (n-1) \left(\frac{N}{z_0}\right)^{n-2} \left(\frac{1}{z_0}\right) \frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!} - \left(\frac{N}{z_0}\right)^{n-1} \left(\frac{1}{z_0}\right) \frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!} = 0$$

Проводим нужные сокращения, получаем:

$$n-1 - \left(\frac{N}{z_0}\right) = 0, \quad n-1 = \left(\frac{N_{a,\max}}{z_0}\right) \quad (14)$$

Если активные ансамбли не существуют, то активность катализатора A_n должна расти линейно с увеличением числа нанесенных атомов, пока поверхность не заполнится.

Удельная активность a_n должна оставаться постоянной (см. рис.4).

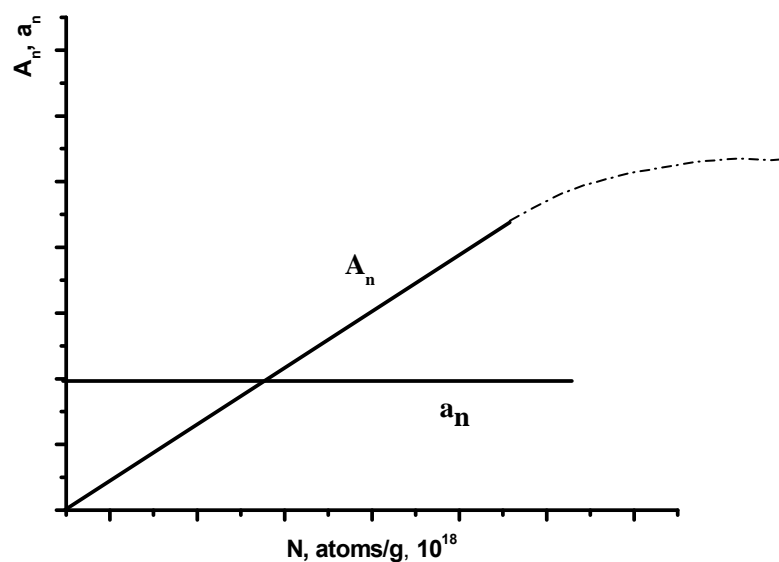


Рис. 4. Зависимость активности и удельной активности нанесенного катализатора от числа нанесенных атомов.

Если ансамбли - это реальность, то должны существовать максимумы общей и удельной активности катализатора по N . Исследования Н.И. Кобозева показали, что подобные максимумы, действительно, можно обнаружить. Например, в реакции синтеза аммиака на атомах железа (нанесенный катализатор!) наблюдается такая зависимость:

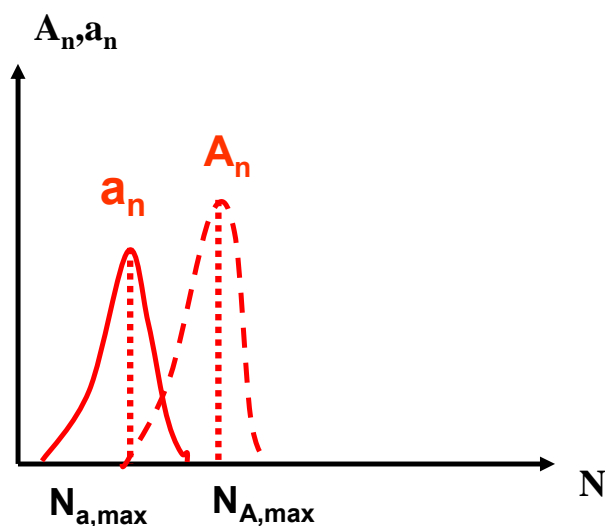


Рис. 5. Максимумы активности и удельной активности катализатора при определенном числе нанесенных атомов. Доказательство существования активных ансамблей.

Как видим, активность катализатора A_n и удельная активность $A_n/N = a_n$ достигают максимума при разных значениях N (размерность - количество атомов катализатора на грамм подложки). Зная из эксперимента значения $N_{A,\max}$ и $N_{a,\max}$, при которых достигаются максимумы, соответственно, активности и удельной активности катализатора, можно рассчитать количество атомов n , входящее в активный ансамбль:

$$n = \frac{N_{A,\max}}{z_0}, \quad n - 1 = \frac{N_{a,\max}}{z_0}; \quad (15)$$

$$n = \frac{N_{A,\max} \times (n - 1)}{N_{a,\max}}, \quad n = \frac{N_{A,\max}}{N_{A,\max} - N_{a,\max}}$$

Число зон (общее число ансамблей) равно

$$z_0 = \frac{N_{A,\max}}{n} = N_{A,\max} - N_{a,\max} \quad (16)$$

В рассматриваемом примере $n=3$, активный ансамбль состоит из трех атомов железа. Величина $N_{A,\max}$ — порядка 10^{18} атомов катализатора на грамм подложки.

Результаты современных исследований по нанокатализу и теория Н.И. Кобозева.