

① Скорость химической реакции и её определение, константы скоростей элементарных реакций и эффективные константы скорости. Размерность и физический смысл констант скорости реакций различного порядка. Постулаты химической кинетики.

Скорость хр.: число элементарных актов или изменение кол-ва в-ва (исходного или продукта) в ед. времени в ед. объёма, рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента.

$$\omega = \frac{1}{\nu_i V} \left(\frac{dn_i}{dt} \right)$$

Очень часто скорость хр пропорциональна произведению текущих конц реагирующих в-в, возведённых в некоторую степень.

$$\omega = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$$

← порядки р-ции по в-вам ν_1, ν_2, \dots
 Общий порядок: $n = \sum n_i$

↑
 КОНСТАНТА СКОРОСТИ

Размерность константы скорости: $[k] = [C]^{1-n} [t]^{-1}$

$$\begin{aligned} \Downarrow \\ n=0 \quad [k_0] &= \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \\ n=1 \quad [k_1] &= \text{с}^{-1} \\ n=2 \quad [k_2] &= \text{л} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \\ n=3 \quad [k_3] &= \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

② Кинетический 3-й действующих масс. Принципы кинетического анализа сложных реакций. Прямая и обратная задачи формальной кинетики. Составление кинетических уравнений для заданного механизма реакции и изучение механизмов реакций по кинетическим данным.

3-й действующих масс: скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих в-в в степени некоторых степеней (порядки реакции)

Для элементарных реакций: скорость элементарной реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих в-в, взятых в степени, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Принципы кинетического анализа сложных реакций:

- принцип независимости: если в системе протекает несколько хим. элементарных реакций, то каждая из них протекает независимо от других, подчиняясь основному постулату хим. кинетики.
- принцип минимизирующей стадии: если процесс состоит из неск. стадий, то минимизирующей яв. та, у которой константа скорости минимальна
- принцип детального равновесия: если в сложном процессе установлено хим. равновесие, то равновесие установилось для каждой элементарной реакции.

Прямая задача: на основе или известного механизма и констант скорости каждой элементарной стадии с помощью кинетического 3-го действующих масс составляют систему дифференциальных уравнений, решение которой позволяет получить однозначное кинетическое уравнение для исходных в-в и продуктов реакции.

Обратная задача: на основании экспериментально полученного набора кинетических кривых проверяют предполагаемый механизм реакции, определяющих порядок, констант скорости каждой из ее стадий

③ Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Его классическая и современная трактовка. Определение энергии активации из опытных данных. Связь между энергиями активации прямой и обратной реакции и изменением внутренней энергии. Эффективные энергии активации сложных реакций.

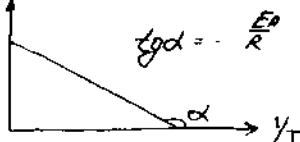
Волт-Гоффа: $\frac{\omega_{T=10}}{\omega_T} = \gamma \quad (\gamma = 2 \div 4)$

Аррениус (полуэмпирическое): классическое $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, $A, E_a = f(T)$
 Современная: $k = k_0 \cdot T^n \cdot e^{-E_a/RT}$

Формулировки: 1) $\frac{dk}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

2) $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\ln k$

3) $\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A$
 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$



Энергия активации: - избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы произошла хим. р-ция между этими частицами.

Обоснование (Волт-Гоффа) стат. изм. внутр. энергии

Ур-е Цохера: $\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$, константа равновесия хим. р-ции:
 $k_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$ (по з. действ. масс)

$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a,1}}{RT^2} + f(T)$

$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{a,2}}{RT^2} + f(T)$

$\Delta U^0 = E_{a,1} - E_{a,2}$

Полагая, что для выбранного небольшого интервала температур величины $E_{a,1}$ и $E_{a,2}$ не зависят от T и $f(T) = 0$, можно записать в общем виде $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

Эффективная энергия активации сложной реакции - это функция энергий активации отдельных реакций

④ Порядок и молекулярность реакций. Исследование Вигор кинетического ур-я. Методы определения порядка реакции.

3-и действующих масс:

$$\bar{\omega} = k \cdot \Pi C_i^{\alpha_i}$$

коэфф. α_i называется порядком р-ции по в-ву A_i , $\sum \alpha_i = n$ - общий порядок реакции.

$\sum \alpha_i$, как правило, отличается от суммы стехиометрических коэфф. ν_i ур-я и только для элементарной реакции $\sum \alpha_i = n = \sum \nu_i$.

Наряду с термином "порядок" Вант-Гофф ввел понятие "молекулярность" - число молекул, участвующих в 1 элементарном акте р-ции.

Различие терм. "порядок" и "молекулярность"

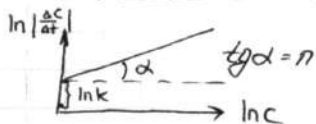
- молекулярность р-ции имеет ясный физ. смысл, указывая на конкретное число молекул, участвующих в реакции. Целочисленные значения. Можно применить к \forall сложной реакции.
- порядок р-ции - математическое число, принимающее \forall значения. Этот термин исп. при описании простых и сложных р-ций.

Методы определения порядка. $\bar{\omega} = k C_1^m C_2^n \dots$

1. Интегральный метод. - $\frac{dC_1}{dt} = k C_1^m C_2^n \dots$. Выберем знач. C_2 , потом проинтегрир. его и решим относительно C_1 . Если при подстановке экспериментальных определенных значений t и C_1 вычисленное k будет монотонно изменяться со временем, то выбор C_2 неудачен. Если выч. значения разбросаны около нек. средней величины, то эта величина примим за k и выбор порядка удачен.

Если в-ва реагируют в эквивалентных кол-вах, то $-\frac{dC}{dt} = k C^n \Rightarrow$

2. Дифференциальный метод: $\ln \left| \frac{dC}{dt} \right| = \ln k + n \ln C$



3. Дифф. метод Вант-Гоффа: (зав. нач. скорости от нач. конц). Пусть для р-ции: $A_1 + A_2 + A_3 + \dots \rightarrow A_1' + A_2' + \dots$ нач. конц. реагентов $\bar{\omega} = k \cdot C_0^n$, n -общий порядок реакции

$$\ln \bar{\omega}_0 = \ln k + n \ln C_0$$

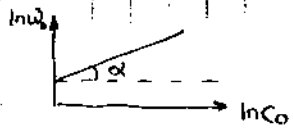


График или аналитический

$$n = \frac{\ln(\omega_0/\omega_0')}{\ln(C_0/C_0')}$$

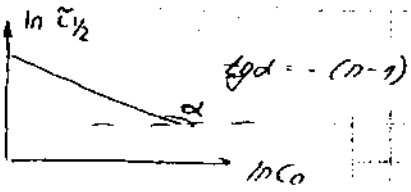
4. метод периодов полупревращения

$$\tau_p = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} C_0^{n-1}, \quad \ln \tau_p = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \ln C_0$$

Для 2^x нач. концентраций C_0 и C_0' получим

$$n = 1 + \frac{\ln(\tau_p'/\tau_p)}{\ln(C_0/C_0')}$$

или графически



5. Определение порядка р-ли на основании зависимости врем. превращ. исп. в-в на опред. доле $\tau_{1/x}$ от нач. конц.

$$\tau_{1/x} = \frac{\left(\frac{x}{x-1}\right)^{n-1} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}}$$

5) Получение кинетических уравнений односторонних реакций в общей форме. Соответствие и несоответствие между стехиометрическими и кинетическими уравнениями

Реакция n -го порядка: при усл. все реагенты в равных кол-вах, и взаимодействуют в эквивалентных соотношениях:

$$- \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_n (a-x)^n$$

$$\frac{dx}{(a-x)^n} = k_n dt \Rightarrow \frac{1}{(a-x)^{n-1}} = (n-1) k_n t + C \cdot \frac{1}{a^{n-1}}$$

$$k_n t = \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

6) Кинетический анализ необратимых реакций первого порядка. Различные методы определения константы скорости из опытных данных. Время полупревращения, среднее время жизни молекул, реагирующих по I пор.



Пусть $a - \nu B$ -во A в моль, $x - \nu A$, преврат к мом. времени t

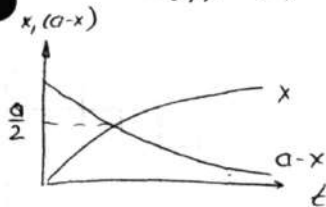
$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{k(a-x)}{V}$$

$$\text{или } \frac{dx}{dt} = k(a-x) \Rightarrow \frac{dx}{a-x} = k dt$$

$$\text{Интегрируем: } \ln \frac{a}{a-x} = kt, \text{ т.е. } k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} (*)$$

$$[k] = t^{-1} \quad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$\text{Потенцируя (*)}: x = a(1 - e^{-kt}), \quad a-x = a \cdot e^{-kt}$$



В (*) пересеч. кривых $x = a-x \Rightarrow x = \frac{a}{2}$

Время $\tau_{1/2}$, по достижении к-то превратил полов. иск. кол-во в-во A , назыв. временем полупревращения в-во или с.р.-ли 2 порядка перисодом полураспада в-во A

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

В реакциях I пор. $\tau_{1/2} \neq f(C)$. Обратная величина k I пор имеет смысл средней продолжит. жизни молекул A .

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t dN_x, \quad t - \text{вр. ж. 1 молек. (отдельной)}$$

dN_x - число преврат. молек. за время dt

$$N_x = N_0 - N = N_0 (1 - e^{-kt})$$

$$dN_x = k N_0 e^{-kt} dt$$

$$\langle \tau \rangle = k \int_0^{\infty} t e^{-kt} dt = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} \xi e^{-\xi} d\xi, \quad \text{где } \xi = kt$$

Различные методы определения константы скорости из опытных данных.

1. Интегральные методы: основаны на прим. интегрального кинетического ур-я для обработки первичных экспериментальных р-ров

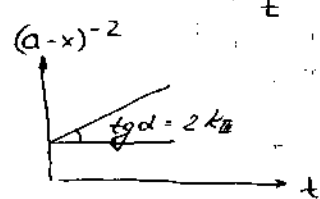
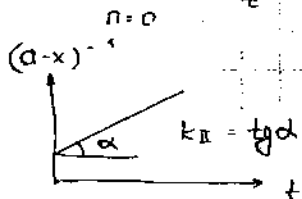
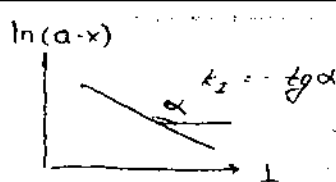
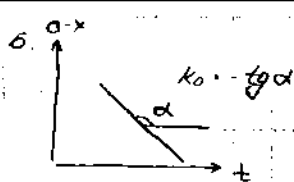
1. Способ подстановки: алгебраический и графический

$$A. k_0 = \frac{x}{t}, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

$$k_{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}, \text{ } ^1/\text{моль}\cdot\text{с}$$

$$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \text{ } \text{с}^{-1}$$

$$k_{III} = \frac{1}{2t} \cdot \frac{a^2 - (a-x)^2}{a^2 \cdot (a-x)^2}, \text{ } \text{с}^{-1} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)^{-2}$$



2. Через время полупревращения : $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$

$$\downarrow$$

$$\left(\frac{1}{a-x}\right)^{n-1} = (n-1) \cdot k \cdot t + C$$

$$kt = \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

а. Из двух опытов с $a_1 + a_2$: $(\tau_{1/2})_1, a_1^{n-1} \cdot (\tau_{1/2})_2, a_2^{n-1}$

$$n = 1 - \frac{\ln \left[\frac{\tau_{1/2}}{\tau_1} \right]}{\ln(a_2/a_1)}$$

б. Из $\tau_{1/2}$ и $\tau_{3/4}$

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{4^{n-1} - 1}{2^{n-1} - 1}$$

3. Метод Освальда-Нойеса : зависимость $\tau_{1/2}$ от σ

II. Дифференциальный метод : $v = k[B]^n \Rightarrow \ln v = \ln k + n \ln B$

$$1. n = \frac{\ln v_1/v_2}{\ln [B_1/B_2]}$$

2. Графический : $\ln v = \ln [B] \cdot \text{tg } \alpha = n$

III. Метод изоирования Освальда

$$A + B \rightarrow C$$

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

Пусть $[A] \gg [B] \Rightarrow v = k_{\text{кон}} \cdot [A]^\alpha \Rightarrow \ln k_{\text{кон}} = \ln k + \alpha \ln [A]$

$[B] \gg [A] \Rightarrow v = k_{\text{кон}} \cdot [B]^\beta \Rightarrow \ln k_{\text{кон}} = \ln k + \beta \ln [B]$

$$\downarrow$$

$$n = \alpha + \beta$$

7) Кинетический анализ необратимых р-ций 2-го порядка различными методами определения константы скорости из опытных данных.

Время полупревращения

или концы A и B



$$v = k(a-x)(b-x), \quad x - \text{тек. конц. C и D}$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \Rightarrow \frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} = \frac{Ab + aB - (A+B)x}{(a-x)(b-x)}$$

$$A + B = 0, \quad A = -B$$

$$Ab + aB = 1, \quad \text{т.е. } B = \frac{1}{(a-b)}, \quad A = -\frac{1}{(a-b)}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = -\frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{dx}{a-x} + \frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{dx}{b-x} = \frac{1}{a-b} (-\ln \frac{a}{a-x} + \ln \frac{b}{b-x})$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$[k] = t^{-1} \cdot c^{-1}$$

Если в-во A и B взяты в равных кол-вах или р-ция 2-го порядка идет только с учетом мол. в-ва, то при $v = \text{const}$ удобно использовать концы. то есть $[A] = [B] = C \Rightarrow -\frac{dC}{dt} = kC^2$

$$\int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^2} = \int_0^t k dt, \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k t \quad \text{или} \quad k t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C C} \Rightarrow [A] = [B] = C = \frac{C_0}{1 + C_0 k t}$$

$$[C] = [D] = C_0 - C = \frac{C_0^2 k t}{1 + C_0 k t}$$

$$t = \tau_{1/2} \Rightarrow C = C_0/2$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k C_0} - \text{зав. в ст. от } p \text{ и порядка от } C \text{ реал. в-ва}$$

Различные методы определения константы скорости из оп. данных

1. Интегральные методы: основаны на применении интегрального кинетического уравнения для обработки первичных эксперим. р-ов

1. Способ подстановки:

А. Алгебраический:

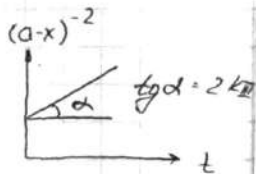
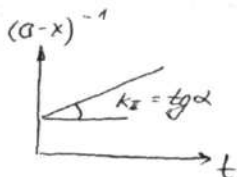
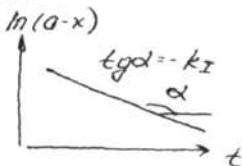
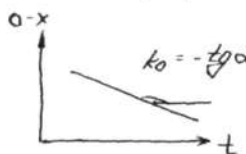
$$k_0 = \frac{x}{t}, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

$$k_I = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}, \frac{1}{\text{с}}$$

$$k_{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}, \frac{1}{\text{моль}\cdot\text{с}}$$

$$k_{III} = \frac{1}{2t} \cdot \frac{a^2 - (a-x)^2}{a^2 \cdot (a-x)^2}, \frac{1}{\text{с}\cdot\text{моль}^2}$$

Б. Графический:



2. Через время полупревращения: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$

\Downarrow

$$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} = (n-1) \cdot k \cdot t + C$$

а. Из двух опытов с $a_1 \neq a_2$: $(\tau_{1/2})_1 \cdot a_1^{n-1} = (\tau_{1/2})_2 \cdot a_2^{n-1}$

$$n = 1 - \frac{\ln(\tau_2/a_1)}{\ln(a_2/a_1)}$$

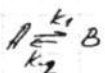
б. Из $\tau_{1/2}$ и $\tau_{3/4}$

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{4^{n-1} - 1}{2^{n-1} - 1}$$

8) Принципы кинетического анализа сложных химических реакций и их применение к обратимой реакции 1 порядка. М. Ремксцки.

Принципы:

- принцип независимости: если в сист. протекает несколько элемент. реакций, то каждая из них протекает независимо от других, подчиняясь основному постулату хим. кинетики.
- принцип лимитирующей стадии: если процесс состоит из нескольких стадий, то лимитир. явл. та, у кот. конст. скорости мин.
- принцип детального равновесия: если в сложном процессе устанавливается хим. равновесие, то равн. должно уст. на кажд. элемент. стадии.



$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(A-x)}{dt} = k_1 \frac{(A-x)}{V} - k_2 \frac{(B+x)}{V}$$

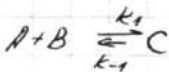
$$\frac{dx}{dt} = k_1(A-x) - k_2(B+x) = (k_1+k_2) \left(\frac{k_1 A - k_2 B}{k_1+k_2} - x \right)$$

Равновесие: $\frac{dx}{dt} = 0$, при $t \rightarrow \infty$, $x \rightarrow x_\infty$

$$x_\infty = \frac{k_1 A - k_2 B}{k_1 + k_2} \Rightarrow x = x_\infty (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Изучение кинетики быстрых обратимых реакций проводят с помощью т.н. метода релаксации

Суть: сист. в равн. $\xrightarrow{\text{изм. тем же []}}$ \Rightarrow новое равновесие
парам. но не равн. в сущности



Скорость возвр. в сост. равнов.

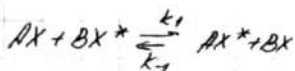
$$\omega = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dx}{dt} = k_1(a_p + x)(b_p + x) - k_{-1}(c_p - x)$$

т.к. $x_0 \ll a_0, x_0 \ll b_0$, то $\omega = -\frac{dx}{dt} = k_1 a_p b_p + k_1 x (a_p + b_p) - k_{-1} c_p + k_{-1} x$

т.к. $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_p}{[A]_p [B]_p} = \frac{c_p}{a_p b_p} \Rightarrow \omega = x [k_1 (a_p + b_p) + k_{-1}]$

$$x = x_0 \cdot e^{-t/\tau}, \text{ где } \tau^{-1} = k_1 (a_p + b_p) + k_{-1}$$

9) Скорость реакций изотопного обмена (кинетика при отсутствии изотопного обмена)



$$t=0 \quad a \quad r \quad 0 \quad b-r \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)y - k_2(b-y)x \quad (1)$$

$$t=t \quad a-x \quad \frac{r-x}{y} \quad x \quad \frac{b-r+x}{b-y} \quad \frac{k_1}{k_2} = k \rightarrow 1$$

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k'(ay - xy - bx + xy) = k'(ay - bx) = k'(a(r-x) - bx) \\ &= k'(a+b)\left(\frac{ar}{a+b} - x\right) \quad (2) \end{aligned}$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \frac{ar}{a+b} = x_{\infty}$$

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = k'(a+b)t$$

$$[AX^*] = x = x_{\infty} (1 - e^{-k'(a+b)t})$$

$$[BX^*] = r - x = \frac{br}{a+b} + \frac{ar}{a+b} \cdot e^{-k'(a+b)t}$$

10) Кинетика реакций в открытых системах. Реакторы идеального смешения и идеального вытеснения. Стационарный режим для р-ции нулевого и первого порядков.

$$\omega = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

$$c \cdot \frac{n}{V} \Rightarrow \frac{dc}{dt} = \frac{V \frac{dn}{dt} - n \frac{dV}{dt}}{V^2} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt}$$

$$\omega = \frac{dc}{dt} + \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt} \quad \text{р-ция в потоке (открытые системы)}$$

Реакции в потоке:

1. Идеальное вытеснение: В потоке нет ни продольного, ни поперечного перемешивания
2. Идеальное смешение: В результате перемеш. концентрации всех реагентов в в-в в сеч. р-ра = конст. на выходе.

Режим идеального смешения:

$$\frac{dc}{dt} = -\operatorname{div}(\vec{v}c) + \operatorname{div} \pm \omega$$

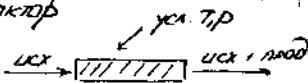
$$\operatorname{div}(\vec{v}c) = \vec{v} \cdot \operatorname{grad} c + \underbrace{c \operatorname{div} \vec{v}}_{=0} = v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z}$$

для какой-то среды

1. Рассмотрим гомогенный реактор

А. непрерывность

Б. стая, приближение



Ур-е баланса для реактора: уд. перемеш. + нет диффузии.

$$0 = V \frac{dc}{dt} = Vc_0 - Vc - V \cdot \omega$$

$$c_0 - c = \frac{V}{V} \cdot \omega = \tau_n \cdot \omega$$

среднее время пролета в в-в в реакции.

для $n=1$

$$\omega = kc = \frac{1}{\tau} \cdot c$$

$$c_0 - c = \frac{\tau_n}{\tau} c$$

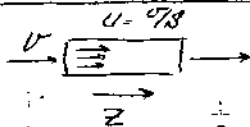
$$c/c_0 = \frac{1}{1 + \tau_n/\tau} \quad \text{при } \tau_n \rightarrow \tau, c_0 \rightarrow c, \tau_n/\tau \rightarrow \infty, c \rightarrow 0$$

при $n=1$, с какого бы положения не начали р-цию будет всегда одно и то же положение стая, состоящая

$$\eta = 0$$

$$w(c) = \begin{cases} w_0, & \text{при } c > 0 \\ 0, & \text{при } c = 0 \end{cases}$$

Реакторы идеального вытеснения:



допущения: скорости во всех профилях одинаковы

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} - w(c)$$

Стационарный режим:

$$-v \frac{dc}{dz} = w(c)$$

$$-\frac{dc}{w(c)} = \frac{dz}{v} \quad c = c_0 \text{ при } z = 0$$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{w(c)} = \frac{z}{v}$$

$$z = L \text{ (Выход)}$$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{w(c)} = \frac{L}{v} = \frac{L \cdot S}{v \cdot S} = \frac{V}{v} = \tau_n$$

$$w = kc \Rightarrow \ln \frac{c_0}{c(L)} = \frac{\tau_n}{\tau} \quad \text{или} \quad \ln \frac{c_0}{c} = \frac{z}{v} \cdot k$$

Смешение

$$\frac{c_0}{c} = 1 + \frac{\tau_n}{\tau}$$

Вытеснение

$$\ln \frac{c_0}{c(L)} = \frac{\tau_n}{\tau}$$

(11) Кинетика реакции в открытых системах. Реакторы идеального смешения. Стационарный режим для обратимых р-ций I порядка.

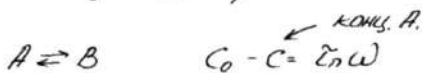
$$\dot{W} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow \frac{dC}{dt} = \frac{V \frac{dn}{dt} - n \frac{dV}{dt}}{V^2} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \cdot \frac{dV}{dt}$$

$$\dot{W} = \frac{dC}{dt} + \frac{n}{V^2} \cdot \frac{dV}{dt} - \text{р-ция в потоке (открытые системы)}$$

Р-ция в потоке:

1. Идеальное вытеснение: в потоке нет ни продольного, ни поперечного перемешивания
2. Идеальное смешение: в рез-те перемешивания концентрации всех реагентов в-в в-ч сечении р-ра = конц. на выходе



$$\dot{W} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B = k_1 C - k_2 (C_0 - C)$$

$$C_0 - C = \tau_n (1 \cdot k_1 + k_2) C - k_2 C_0$$

$$C_0 (1 + k_1 \tau_n) = C ((k_1 + k_2) \tau_n + 1)$$

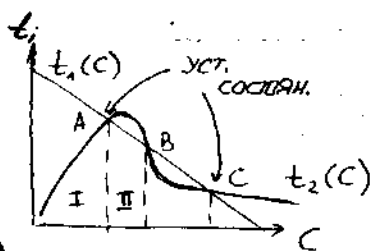
$$\frac{C}{C_0} = \frac{1 + k_2 \tau_n}{(k_1 + k_2) \tau_n + 1} \quad \text{при} \quad \begin{matrix} \tau_n \rightarrow 0 & C \rightarrow C_0 \\ \tau_n \rightarrow \infty & C = \frac{C_0 \cdot k}{(k_1 + k_2)} \end{matrix}$$

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{C_0 k_1 \tau_n}{(k_1 + k_2) \tau_n + 1}$$

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{C_0 - C}{C} = \frac{k_1 \tau_n}{(k_2 \tau_n + 1)} \quad \tau_n \rightarrow \infty$$

12) Кинетика реакции в открытых системах. Реакторы идеального смешения и идеального вытеснения стационарный процесс с существенно нелинейной кинетикой в реакторе идеального смешения

$$V \frac{dc}{dt} = Vc_0 - V \cdot c - V \cdot W \quad | : V$$



$$\frac{V}{t_3(c)} \frac{dc}{dt} = \frac{(c_0 - c)}{t_1(c)} - \frac{V \cdot W}{t_2(c)}$$

I. $0 \leq c_{\text{нч}} < c_0$
 $t_1 > t_2, t_3 > 0$

Область накоп. в. во в реакторе до стаз. режима А

I. $c_0 < c < c_B$ уменьшения конц в реакторе
 $t_1 < t_2, t_3 < 0$

II. $c_B < c_{\text{нч}} < c_c$
 $t_1 > t_2, t_3 > 0$ стаз. сос. т. с

$c_c < c_{\text{нч}}$
 $t_2 > t_1, t_3 < 0$

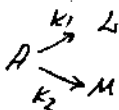
(13)

Принципы кинетического анализа сложных хим. реакций и их применение к II-ным реакциям I порядка.

Принципы анализа.

1. Принцип независимости: если в системе протекает несколько элем. р-ций, то каждая из них протекает независимо от других, подчиняясь основному постулату хим. кинетики.
2. П. лимитирующей стадии: если процесс состоит из неск. стадий, то лим-ей явл. та, у кот. $k = \min$
3. П. детального равновесия: если в сложном процессе устанавливается хим. равновесие, то равн. должно устан. для каждой эл. р-ции

Параллельные реакции:



$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1+k_2)(a-x)$$

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = (k_1+k_2) = k_{\text{сум}} \Rightarrow a-x = a \cdot \exp(-k_{\text{сум}} \cdot t)$$

$$x = a(1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$\begin{array}{l} [M] = [M_0] + x_1 \\ [L] = [L_0] + x_2 \end{array} \Rightarrow \frac{dx_1}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{dx_2}{dt} \xrightarrow{[M_0], [L_0]=0} \boxed{\begin{array}{l} x_1 = \frac{k_1}{k_2} x_2 \end{array}}$$

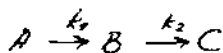
$$[L] = x_2 = a \cdot \frac{k_1}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$[M] = x_1 = a \cdot \frac{k_2}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

14) Принципы кинетического анализа сложных хр и их применение к двум последовательным реакциям 2 порядка

Принципы анализа:

1. Принцип независимости: если в системе протекает несколько элем. р-ции, то каждая из них протекает независимо др от др, подчиняясь основному постулату хим кинетики
2. П. лимитирующей стадии: если процесс состоит из неск. стадий, то лимитирующей стадией явл та, у кот. скорость минимальна.
3. П. детального равновесия: если в сложном процессе устанавлив. хим. равновесия, то равн. должно устан. для каждой элем. реакции.



Обозн. тек. конц-ции A, B и C через x, y, z соответственно:

$$\begin{cases} -\frac{dx}{dt} = k_1 x & (1) \quad \text{нач. усл. } t=0, x=0, y=0, z=0 \\ \frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y & (2) \\ \frac{dz}{dt} = k_2 y & (3) \end{cases}$$

Реш. ур-е (1): $x = [A] = 0 \cdot e^{-k_1 t}$, подст. в (2).

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \cdot 0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 y \quad \text{или} \quad \frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 \cdot 0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (*)$$

Общее реш. этого лин. дифф. ур-я - сумма общ. реш. соотв.

однор ур. $\frac{dy}{dt} + k_2 y = 0$ и част. реш. неоднор ур-ий $\bar{y} = y_1 + \bar{y}$

$$y_1 = \alpha \cdot e^{-k_2 t}, \quad \alpha - \text{пост. инт-я}$$

Частное реш. неоднор ур-я ищем в виде $\bar{y} = \beta \cdot e^{-k_1 t}$

Подставив \bar{y} в (*), получаем:

$$-\beta k_1 \cdot e^{-k_1 t} + k_2 \beta e^{-k_1 t} = k_1 \cdot 0 \cdot e^{-k_1 t}, \Rightarrow -\beta k_1 + \beta k_2 = 0 k_1$$

$$\beta = \frac{k_1 \cdot 0}{k_2 - k_1} \Rightarrow \bar{y} = \frac{k_1 \cdot 0}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} \Rightarrow y = \alpha \cdot e^{-k_2 t} + \frac{k_1 \cdot 0}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t}$$

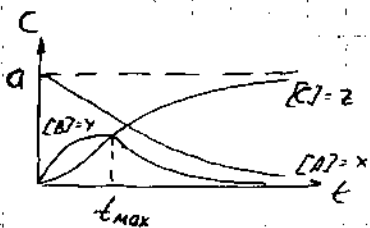
Используя н.у., найдем постоянную интегрирования α :

$$\alpha = -\frac{k_1 \cdot 0}{k_2 - k_1} \Rightarrow [B] = y = \frac{k_1 \cdot 0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Подставляем [B] в (3):

$$[C] = z = \int_0^t k_2 y dt = \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} \left(\int_0^t e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} dt \right) = \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} \times$$

$$\times \left(-\frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right) \Big|_0^t = a \left(1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$



[B] макс. через max. Найдём его уса.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_2 a}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0$$

$$\Downarrow$$

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}$$

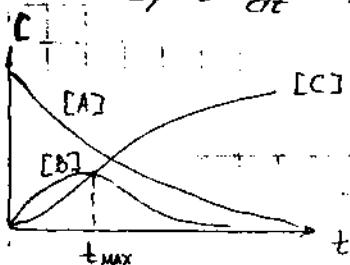
Логарифмируем и решаем относительно t:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

15) Принцип стационарности Боденштейна и его прим. к кинетике сложных реакций. Анализ области его применимости на примере двух последов. необратимых реакций I порядка.

Принцип стационарности (Боденштейн): Для р-ции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ если $k_2 \gg k_1$ и при $t > t_{\max}$ конц. промежуточного продукта B остается очень малой и постоянной в теч. всего времени протек. реакции, то можно считать, что выполняется условие:

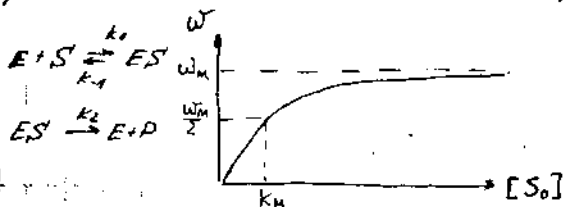
Строго $\frac{d[B]}{dt}$ только в $t = t_{\max}$ $\frac{d[B]}{dt} = 0$



Нельзя применять при $k_1 \geq k_2$
и $t < t_{\max}$

10) Принцип стационарности Боденштейна и его прим. к односубстратным гомогенным каталитическим р-ям ур-е Михаэлиса-Ментен и методы определения параметров этого ур-я.

Принцип стационарности (Боденштейн): для реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, если $k_2 \gg k_1$ и при $t \gg t_{max}$, конц. промежуточного продукта B остается очень малой и постоянной в течение всего времени протек. р-ции, то можно считать, что выполн. усл. $\frac{d[B]}{dt} = 0$



Пользуясь принципом стационарных конц.:

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

Обычно $[S]_0 \gg [E]_0$, поэтому $[ES]$ опр. из ур-я мол. баланса по ферменту: $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$[ES] = \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} ([E]_0 - [ES])$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}, \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{ - константа Михаэлиса}$$

Скорость образования прод. P равна $\omega = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$

При изучении нач. скорости, когда пренебрегают расходом субстрата, можно считать, что $[S] = [S]_0$

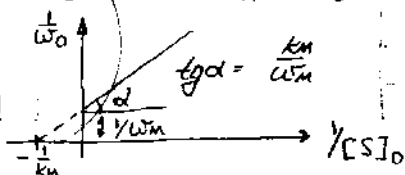
$$\omega_0 = \frac{\omega_m [S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad \omega_m \text{ - предельная скорость реакции: } \omega_m = k_2 [E]_0$$

$$\text{при } \omega_0 = \omega_m/2 \quad K_M = [S]_0$$

Определение кинетич. параметров по экспериментальным данным:

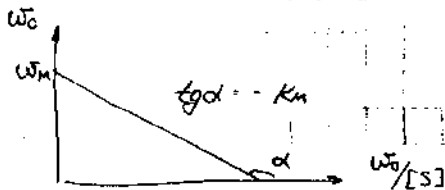
Метод Лайнуверера - Берка:

$$\frac{1}{\omega_0} = \frac{1}{\omega_m} + \frac{K_M}{\omega_m} \cdot \frac{1}{[S]_0}$$

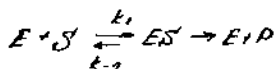


Метод Эди - Хорфсти:

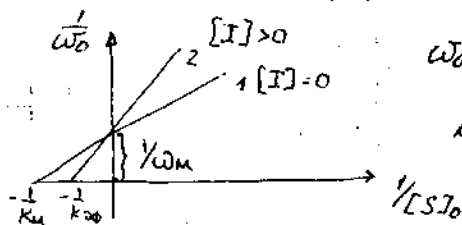
$$\omega_0 = \omega_m - K_M \omega_0 / [S]_0$$



17) Кинетика ферментативных р-ций с конкурентным ингибированием.
 Определение кинетических параметров из опытных данных.



Субстрат и ингибитор конкурируют за 1 и тот же акт. центр. фермента



$$v_{0,i} = \frac{v_m [S]_0}{K_{app} + [S]_0}$$

$$K_{app} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)$$

Вывод: $[E]_0 = [E] + [ES] + [EI] = [E] + [ES] + \frac{[E][I]}{K_I} \Rightarrow$

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

$$[ES] = [E]_0 - [E] + \frac{[E][I]}{K_I} \quad ; \quad [E] = \frac{[E]_0 - [ES]}{1 + \frac{[I]}{K_I}}$$

$$k_1 \frac{[E]_0 - [ES]}{1 + \frac{[I]}{K_I}} [S] - (k_{-1} + k_2) [ES] = 0$$

$$\frac{[E]_0 - [ES]}{1 + \frac{[I]}{K_I}} [S] = K_M [ES]$$

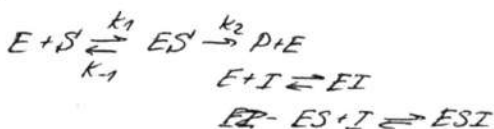
$$\frac{[E]_0 [S] - [ES][S]}{1 + \frac{[I]}{K_I}} - K_M [ES] = 0$$

$$[E]_0 [S] - [ES][S] - K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) [ES] = 0$$

$$[ES] \left([S] + K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) \right) = [E]_0 [S]$$

$$[ES] = \frac{[E]_0 \cdot [S]}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [S]}$$

18) Кинетика ферм. процессов на примере реакции неконкурентного ингибирования. Определение кинетических постоянных из опытных данных.



Ингибитор не конкурирует с субстратом за активный центр, т.к. присоед. к др. части белка с образ неактивных комплексов (EI, ESI), что приводит к сниж. активности фермента, но не изменяет его сродство к субстрату.

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]} = K' = \frac{[ES][I]}{[ESI]}$$

$$\omega = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] \neq$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [S][E] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] = 0 \Rightarrow [ES] = \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[E][S]}{K_M}$$

$$E_0 = E_0 + ES + EI + ESI \Rightarrow E_0 = E + ES + EI + ESI = E_0 - E_0 - EI - ESI =$$

$$= \frac{[ES]K_M}{[S_0]} + [E_0] - \frac{[E][I]}{K_I} - \frac{[ES][I]}{K'}$$

$$ES + \frac{[ES]K_M}{[S_0]} + \frac{[ES][I]}{K'} = [E_0] - \frac{[E][I]}{K_I}$$

$$ES \left(\frac{K_M}{[S_0]} + \frac{[I]}{K'} + 1 \right) = \frac{K_I [E_0] - [E][I]}{K_I}$$

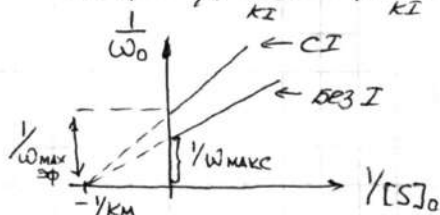
$$ES \cdot \left(\frac{K' K_M + [S_0][I] + K'[S_0]}{K'[S_0]} \right) = \frac{K_I [E_0] - [E][I]}{K_I}$$

$$ES = \frac{K_I [E_0] - [E][I]}{K' K_M [S_0] + K'[S_0]}$$

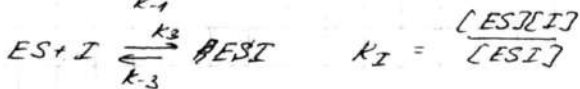
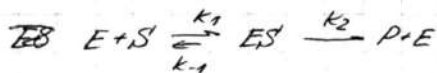
$$\Rightarrow \omega_0 = \frac{\omega_{\max \text{ эф.}} [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$$\omega_{\max \text{ эф.}} = \frac{\omega_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

$$\frac{1}{\omega_0} = \frac{1}{\omega_{\max \text{ эф.}}} + \frac{K_M}{\omega_{\max \text{ эф.}}} \cdot \frac{1}{[S]_0}$$



19) Кинетика ферментативных процессов р-ции на примере субстратного ингибирования



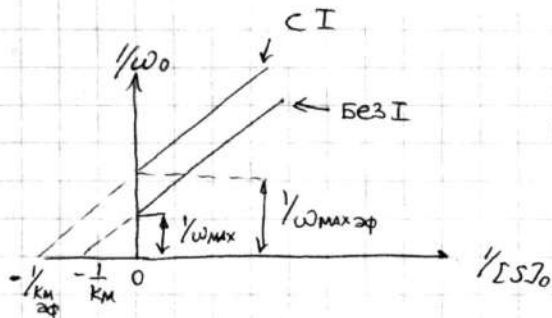
$$[E]_0 = [E] + [ES] + [SEI]$$

$$\frac{d[SEI]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_{-1}[ES] - k_3[ES][I] + k_{-3}[ESI]$$

$$\omega_0 = \frac{\omega_{\max \text{ эф}} [S]_0}{K_{M \text{ эф}} + [S]_0} \quad \text{где}$$

$$\omega_{\max \text{ эф}} = \frac{\omega_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

$$K_{M \text{ эф}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} = \frac{K_M (1 + \frac{[I]_0}{K_I})}{K_I}$$



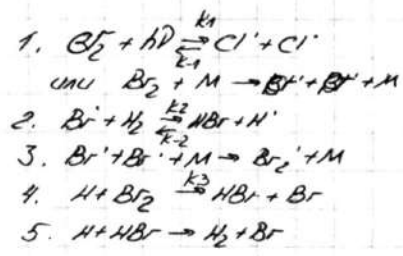
$$\frac{1}{\omega_0} = \frac{1}{\omega_{\max \text{ эф}}} + \frac{K_{M \text{ эф}}}{\omega_{\max \text{ эф}}} \cdot \frac{1}{K}$$

(20) Цепные реакции. Свободные радикалы. Методы их идентификации. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Скорость неразветвленной р-ции на примере образования HBr.

1. Зарождение цепи: - образование OH из валентно-мыслц. молекулы
2. Развитие:
 - а. Продолжение цепи - стадии, протекающие с образованием свободной валентности и сопровождающиеся расходом реагентов и образ. продуктов.
 - б. Разветвление цепи - стадии, приводящие к образованию из 1 оц нескольких: $H_2O_2 \rightarrow 2OH \cdot$
3. Орыв цепи - стадии, приводящие к гибели свободных R или AT .

Средняя длина цепи - это число полных звеньев (совокупность последов. элем. р-ций продолж. цепи, кот. приводит к регенерации активного центра, уже утв. в р-ции), приход. в среднем на 1 м. образ. в реакции зарожд. цепи.

$$D = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{v_2}{v_4} \leftarrow \text{скор. продолж.} \quad \leftarrow \text{скор. обрыва}$$



$$(1) + (2) + (4) \Rightarrow W = \frac{d[HBr]}{dt} = k_3 [H][Br_2] = \frac{k_2 (k_1/k_3)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + (k_2/k_3)[HBr][Br_2]}$$

21) Разветвленные цепные реакции. Особенности кинетики разветвленных цепных реакций. Полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения на примере взаимодействия O_2 с H_2 . Скорость реакции на нижнем пределе.

Стадии: зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи.

Кинетика: $\frac{dn}{dt} = U_0 - gn + fn = U_0 - (g-f)n = U_0 + \phi n$

← скорость зарождения
gn - скорость гибели ац, fn - скор образ ац врез разв.

Принцип квазистационарности (Семёнов): конц. всех ац., обходящих высокой реакционной способностью, можно считать квазистационарными, кроме того ац., чья конц. существенно возраст. в ходе процесса.

- 0) $H_2 + O_2 \xrightarrow{k_0} 2OH$
- 1) $OH + H_2 \xrightarrow{k_1} H_2O + H$
- 2) $H + O_2 \xrightarrow{k_2} OH + O$
- 3) $O + H_2 \xrightarrow{k_3} OH + H$
- 4) $H \xrightarrow{k_4} \frac{1}{2} H_2$
- 5) $H + O_2 + M \xrightarrow{k_5} HO_2 + M$

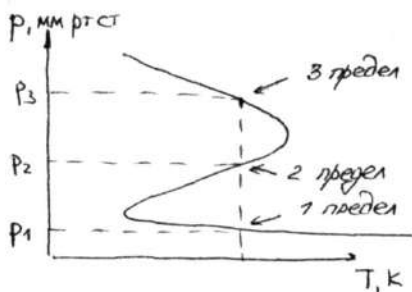
Критическое условие перехода от стационарного режима р-ции к нестационарному можно представить в виде ур-я:

$$k_4 + k_5 [O_2][M] - 2k_2 [O_2] = 0$$

$$\text{или } k_5 [O_2][M] - 2k_2 [O_2] + k_4 = 0$$

$$\text{Пусть } [M] = p; [O_2] = \alpha p$$

$$k_5 \alpha p^2 - 2k_2 \alpha p + k_4 = 0$$



а. при $p < p_1$ цепи неразвив. из-за обрыва на стенках $\Rightarrow g > f$

Нижний предел зависит от: состава смеси, д. сосуда, материала его стенок, молот от T

б. $p_1 < p < p_2$ - $g < f$

в. $p > p_2$ - обрыв цепей в V, скорость кот. $\sim p^2$, илии. предл. над разв. $\sim p \Rightarrow g > f$.

Рассмотрим кинетич. обл.: $p^2 - 2\alpha p + b^2 = 0$, $a = \frac{k_4}{k_5}$, $b^2 = \frac{k_4}{\alpha k_5}$

$$p_{1,2} = a \pm \sqrt{a^2 - b^2}$$

$$p_1 + p_2 = 2a$$

При низких p слагаемое p^2 может пренебречь.

$$\text{Тогда } p_1 \approx b^2/2a, p_2 = 2a - b^2/2a \approx 2a$$

Подст. выраж. b^2 и a в выраж. для p_1 и $p_2 \Rightarrow$

$\Rightarrow p_1 \downarrow$; $p_2 \uparrow$ с ростом T, что обусл. форму полуострова восплам.

В диф. обл. срыва цепей $k_4 = k_4^0 / \rho$ и для давления $p^3 \approx \rho^2 \cdot v_0^2 \cdot v$
 $v_0^2 \cdot k_4^0 / \rho k_5$

при $\rho < \rho_1$ можно пренебречь слагаемым $p^3 \Rightarrow \rho_1 = \frac{v_0}{\sqrt{v_0}} \cdot \text{const} \cdot e^{E_1 / 2v_0}$

22) кинетика и механизм разветвл. цепной реакции взаимодействия O_2 с H_2 в окрестности первого и второго пределов воспламенения. Метод квазистационарности Семёнова и его применение для вывода кинетич. ур-я. Скорость р-ции на 2 пределе.

- 0) $H_2 + O_2 \xrightarrow{k_0} 2OH$ зарождение
 1) $OH + H_2 \xrightarrow{k_1} H_2O + H$ продолжение
 2) $H + O_2 \xrightarrow{k_2} OH + O$
 3) $O + H_2 \xrightarrow{k_3} OH + H$ } разветвл.
 4) $H \xrightarrow{k_4} \frac{1}{2} H_2$ } линейный обрыв цепи на стенках (4) или
 5) $H + O_2 + M \xrightarrow{k_5} HO_2 + M$ } в объёме (5)

Удельная скорость обрыва равна: $g = k_4 + k_5 [O_2][M]$

Скорость разветвления: $\omega_p = k_2 [H][O_2] + k_3 [O][H_2]$

Принцип квазистационарности Семёнова:

квазистационарными считаются конц. всех окт. частиц, кроме OH , конц. которой в ходе р-ции резко ↑.

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 \quad \frac{d[OH]}{dt} = 0 \quad \frac{d[H]}{dt} \neq 0$$

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_2 [H][O_2] - k_3 [O][H_2] \Rightarrow \omega_{разв} = 2k_2 [H][O_2]$$

$$f = 2k_2 [O_2]$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \omega_0 + f_n - g_n$$

$$\Rightarrow \frac{d[H]}{dt} = \omega_0 + (2k_2 [O_2] - k_4 - k_5 [O_2][M]) [H]$$

В дифф. обл. обрыва цепей $k_4 = k_4^0/p$ и для давления

$$p^3 - 20p^2 + v_0^2 = 0$$

$$v_0^2 = k_4^0 / k_5$$

При больших p можно пренебречь v_0^2 и получить выражение:

$$p_2 = 20 = \text{const} \cdot e^{-(E_2 - E_5)/RT}$$

#(23) Кинетика реакции в неизотермических условиях:

- а) При заданном законе измен. T
- б) при заданном режиме тепловыделения и теплоотвода
- в) возможность стационарных режимов и тепловое взрыв.

а)
$$\frac{d[X_n]}{dt} = \sum_{s=1}^S \chi_{sn} \nu_s = f\{k_s[T(t)], [X_n]\}$$

Пусть обратимая реакция 1 порядка (используя гр. е. Аррениуса)

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0 - (k_{-1} + k_{-1})x = k_0[A]_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} - k_0'[B]_0 e^{-\frac{E'}{RT(t)}} - [k_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} + k_0' e^{-\frac{E'}{RT(t)}}]x = Q_0(t) - Q_1(t) \cdot x$$

$$x = \exp\left(-\int_0^t Q_1(u) du\right) \int_0^t Q_0(v) \exp\left(\int_0^v Q_1(u) du\right) dv$$

б) T(t) - неизвестно

1. Тепло в объ. по V: $\frac{dT}{dt} = \frac{dQ_{\Sigma}}{dt} \cdot \frac{1}{C}$ полная теплоёмкость системы
 сумм измен. кол-во теплоты в системе

Пусть $C = cV \cdot \rho$, $Q = -V \sum Q_i \nu_i - Q(T - T^0)S$ теплота отвод из сист
мощн. теплов. эфф.

$$\frac{dT}{dt} = -\left(\frac{\sum Q_i \nu_i}{\rho c} + \frac{\alpha(T - T^0) \cdot S}{\rho c} \cdot \frac{1}{V}\right)$$

т.к. $\nu_i = f(C)$, то для 1 порядка $\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT(t)}} (1 - x)$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c} [k_0 \cdot Q \cdot e^{-\frac{E}{RT(t)}} ([A]_0 - x) + \alpha(T - T^0) \frac{S}{V}]$$

2. Не перем. $\Rightarrow T(t, x)$ и теплопроводность

Вектор потока теплоты: $\vec{q} = -\lambda \text{grad} T$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial Q_{\Sigma}}{\partial t} = -\text{div} \vec{q} - \nu \varphi = \lambda \Delta T - \nu \varphi \leftarrow \text{вот тепло}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho c} \cdot \Delta T - \frac{Q \nu}{\rho c} \Rightarrow \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = D_{\text{eff}} \Delta T + \nu \quad (*)$$

б) Если в сист. идёт одна экзотерм. реакция, то $\nu = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\nu_0 Q \nu_0}{\rho c} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\alpha(T - T^{(0)})}{\rho \cdot c} \cdot \frac{S}{V} \Rightarrow \frac{dT}{dt} \neq 0, \text{ то } T \text{ и } \nu \neq \text{const}$$

теплов. взрыв. см

Условие теплового воспламенения: $\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{dT}{dt}\right)\right]_{T=T_0} > 0$

$$\frac{v_0 |Q|}{\rho c} \cdot e^{-\frac{E}{RT^0}} \cdot \frac{E}{R(T^0)^2} - \frac{\alpha}{\rho c} \cdot \frac{S}{V} > 0$$

Условие воспл.: $T^{(0)} > T_B$: $\frac{v_0 |Q| E V}{\alpha S R T_B^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_B}} = 1$
 темп. восплам. \uparrow

$$\ln \frac{v_0}{T_B} - \ln \frac{\alpha S R}{|Q| E V} = \frac{E}{RT_B}$$

Напр.: разл. ClO_2 : $v_0 = k_{II} [\text{Cl}_2\text{O}]^2 = \frac{k_{II} P^2}{(RT)^2}$

\downarrow

$$\ln \frac{P}{T_B} = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\alpha S R^3}{|Q| E k_{II} V} + \frac{E}{RT_B} \right)$$

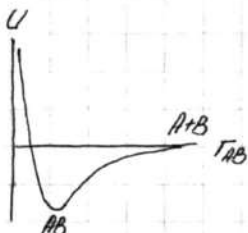
24) Потенциальная энергия двух взаимодействующих молекул.
 ПЭ для реакции двухатомной молекулы и атома. Путь реакции.
 "Истинная" и "опытная" энергия активации

Т.к. скорость движения $e^- \gg$ чем ядер \Rightarrow медл. изменение ядерной конфигурации, но простран. распред. e^- успевает подстроиться под нее.
 Поэтому:

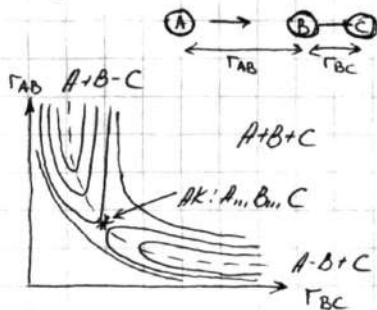
$$U = f(\Gamma_{ij})_{i,j}$$

\leftarrow межядерные расстояния
 набор Γ_{ij} однозначно опред. пространств. конф. ядер.

1. Любое столк. А и В



2. ПЭ для трёхатомной системы: $A + BC \rightarrow AB + C$



$$U = f(\Gamma_{AB}, \Gamma_{BC})$$

ПЭ, представленная в виде контурных сечений

Путь реакции - траектория фигуративной точки, которая проходит по дну долины реагентов через перевальную точку и по дну долины продуктов; соотв. т.п. изменению U .

Если спроец. п. реакции на $\Gamma_{AB}-\Gamma_{BC} \Rightarrow$ координата реакции.

"Истинная" энергия активации - так: $k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^{**}}{Q_{react}} \cdot e^{-E_0/RT}$

"Опытная" энергия акт. - по Арренусу: $k = A \cdot e^{-E_{on}/RT}$

"Истинная" $k = \text{const} \cdot T^n \cdot e^{-E_0/RT}$; $Q_{act} = \frac{Q^{**}}{V \cdot N_A}$; $Q_{act} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\pi I k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$

$\ln k = n \ln T - E_0/RT = -E_{on}/RT + \ln k^{**}$

$\frac{d \ln k}{dT} = n \cdot \frac{1}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_{on}}{RT^2} \Rightarrow \boxed{E_{on} = E_0 + nRT}$

$Q_{coll} = \frac{Z_{coll}}{Z} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{max}}{kT}}\right)^{-1}$

25) Теория соударений в применении к бимолекулярным р-циям. Достоинства и недостатки теории соударений.

Элементарная бимолекулярная реакция: $A + B \rightarrow P_1 + P_2$

Гипотеза ТАС: к хим. превращению молекулы, которые рассматриваются как упругие сферы, приводят только те столкновения, при которых E реакт. молекулы \gg сред. уровня E^* (энергия акт.)

3-и Больцмана: $\frac{N_i}{N} = e^{-\frac{E_i}{RT}}$ - доля молекул с эн. $> E_i \Rightarrow$

$\frac{z_{12}}{z_0} = e^{-\frac{E^*}{RT}}$ - доля столкновений, кот. приводят к реакции

$v_{01} \approx z_0 \cdot z_{12} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$ - для нек. р-ции

$v_{01} \ll z_0$ - для большинства реакций

Вводим поправочный множитель $P < 1$ (стерический фактор), кот. хор-ет вероятность протек. р-ции между частицами, энерг. кот. $\geq E^*$

по ТАС: $\omega = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = P z_0 = P z_{12} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$

Общее число столкновений, между мол. A и B в объ. $z_{12} = P_A P_B z_0$ числота об. столк.

$$z_0 = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right)^{1/2}$$

↑ эффект. диаметр столкновения молекулы (тип расст. между центр)

$$\Rightarrow \omega = P P_A P_B z_0 \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \Rightarrow k = P z_0 \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

$\omega = k P_A P_B$

Троуц-Льюис: $k = \pi P d_{12}^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$ - \forall молек.

$k = P d_{12}^2 \cdot \pi \left(\frac{8RT}{\pi} \cdot \frac{2}{M} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$ - для идент. молекула

В теории нельзя посчитать E^* , только $(E^* - E_{00})$

$$k = A T^{1/2} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E^*}{RT} = \ln A - \frac{E_0}{RT}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{E^*}{RT^2} = \frac{E_0}{RT^2} \Rightarrow \frac{1}{RT^2} (E_0 - E^*) = \frac{1}{T} \Rightarrow \boxed{E_0 - E^* = \frac{RT}{2}}$$

P нельзя рассчитать теоретически \Rightarrow

$$k = A \cdot e^{-E_0/RT}$$

$$k = P \cdot z_0 \cdot e^{-E^*/RT}$$

$$E_0 - E^* = \frac{RT}{2} \quad \Rightarrow \quad \frac{P \cdot z_0}{A} \cdot e^{\frac{1}{RT}(E_0 - E^*)} = 1$$

$$P = \frac{A}{z_0 \cdot e^{1/2}}$$

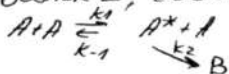
- Недостатки:
1. Не объясняет влияние p -ля, добавок инертных газов и др. факторов на скорость реакции.
 2. Служит, что превращение исх. реат. в продукты происходит мгновенно в момент столкн. акт. молекул.
 3. Протекание реакций в несколько стадий

26) Теория соударений в прил. к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана и сопоставление её результатов с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана. Уточнение Хиншельвуда.

Мономолекулярная р-ция - простой тип элементарной р-ции, в кот. мол-ла исх. в-ва превращается в продукт.

Линдеман:

1. Реагр. частлцы А не могут претерпевать мономолекулярные превращения до тех пор, пока они не приобретут путём столкновения избыток Е, достаточный для возбуждения.



2. Время жизни A^* достаточно для протекания мономолек р-ции. Линдеман предп., что $t \sim \frac{1}{p} \leftarrow$ давл. газа $\Rightarrow p \uparrow \Rightarrow k_2 \uparrow$

$$\begin{cases} k_1 (\text{моном}) = Z_0 \sigma_{ij} e^{-E^*/RT} / p \\ k_{-1} \approx Z_0 (-1); \text{ т.е. не зависит от } E, \text{ т.к. } A^* \rightarrow A \text{ при } \forall \text{ столкн.} \\ k_2 \sim E \end{cases}$$

Примен к $[A^*]$ принцип квазистационарных конц.:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_2 [A^*] - k_{-1} [A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{[A]k_{-1} + k_2}$$

$$W = \frac{d[B]}{dt} = k_2 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad \begin{array}{l} 1. p \downarrow: k_2 \ll k_{-1} [A] \Rightarrow n=1 \\ 2. p \uparrow: k_2 \gg k_{-1} [A] \Rightarrow V = k_1 [A]^2 \\ n=0 \end{array}$$

Недостатки Линдемана:

- $v_{\text{обл}} \gg v_{\text{расч.}} \Rightarrow p \gg 1 \Rightarrow$ против. физ. смыслу
- Отклонение экспер. кривой в $\frac{1}{k_2} - p$ для обл $< p$ от лин. зав.

Дополнения к Линдеману с молек. может окт. при столкн. с \forall мол.)

Добавляем: $A + B \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} A^* + B$, опять $[A^*]$ - прим. princ. квазистанц. конц.

$$\Rightarrow [A^*]_{\text{эф}} \Rightarrow W_{\text{эф}}$$

Хиншельвуд

Учёт внут. Е молекул в проц. активации:

- Молекулы - совокупность гарм. осцил.
- Накопл. необх E^* : за счёт пост., колеб. и мало вращ. ст. св.

⇒ доля молек. с недох. E^* с ↑ числа учит. внутр. степ. свободы

с учётом X :

- 1) $p \uparrow$ $E_0 - E^* = -fRT$
- 2) $p \downarrow$: $E_0 - E^* = (\frac{1}{2} - f)RT$

27) ТАК. Основные постулаты и область применимости. СВ-ВА АК.
Статистический расчёт k_c . Трансмиссионный коэффициент

ТАК (теория переходного состояния, т. абсолютных скоростей)

- ПОСТУЛАТЫ:
1. Молекулярная система, движ. по ППЭ в сторону продуктов и дост. седловой точки - не может вернуться обратно
 $X + YZ \rightleftharpoons X \dots Y \dots Z \rightarrow P$
 2. Движ. мол. сист. может быть описано в терминах класс. мех. без учёта квантовых эффектов
 3. Движение одназначическое, без перех. на др. ППЭ (в процессе непрерывно мен. раст. между ст., незав. от e^-)
 4. Конц. АК может быть выражена через тд константу равновесия.

ДОПУЩЕНИЯ:

1. Комплекс неустойчив динамически ($\tau \sim 10^{-13}c$), поэтому нельзя прим. к нему кр
2. Трансмиссионный коэфф. $\alpha \approx 1$, - доля ст. переход.

в продукты; - возможность несимметричного перехода.

3. Распределение М.Б.
4. Вероятность процесса - раст. между ст. непрерывно меняются, независимо от e^-
5. АК имеет на 1 колебательную степень свободы $<$, чем нормальная молекула (заменено на пост. движ. вдоль коорд. реакции)

$$k = \alpha \frac{k_B T}{h} \cdot k^* ; \text{ Частотный фактор: } \left[\frac{k_B T}{h} \right] = c^{-1}$$

СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ:

$$K_c = \frac{\prod_j \rho_j^{j_i}}{\prod_i \rho_i^{j_i}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r U^0}{RT}} ; c^0 = 1 \text{ моль/см}^3$$

$E_0^{\ddagger} = \Delta_r U$ - энергия акт. = теплов. эффект реакции при Δk

$$k = \alpha \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{XYZ}}{Q_{XY} \cdot Q_Z} \cdot e^{-\frac{E_0^{\ddagger}}{RT}} \quad [k] = \frac{\text{см}^3}{\text{с} \cdot \text{моль}}$$

$$Q_{\text{пост.}} = \frac{Q_{\text{пост}}}{N_A \cdot V} ; Q_{\text{пост.}} = \left(\frac{2\pi m \cdot T \cdot k_B}{N_A \cdot h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

$$Q_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2 \sigma}$$

$$Q_{\text{кол.}} = \prod_{j_{\text{кол.}}=1}^{j_{\text{кол.}}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}} \right)^{-1}$$

28) Термодинамический аспект так, Энтропия активации.
Связь между "опытной" и "истинной" энергиями активации для различных типов реакций

$$k = \alpha \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot k^*$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln k_c \Rightarrow k_c = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r S^{\circ}}{R}}$$

Для АК: $k_c^* = k_c = \frac{k_B T}{h} \cdot \alpha \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\circ}}{R}}$ ← Энтропия активации
[k] = см³/моль·с

т.к. $p = CRT$, то $k_p = k_c \cdot (RT)^{x-1}$

$$p^{\circ} = 1 \text{ атм} \Rightarrow k = \alpha \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_p^{\circ}}{R}} (RT)^{x-1}$$

$$p_{\text{тр}} = \frac{\Delta S_p^{\circ}}{R}$$

$$k = \alpha \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot (RT)^{x-1} \cdot e^x \cdot e^{-\frac{E_a}{R}} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

т.к. $E_a = \Delta H^{\circ} + xRT$

Энтропия активации: $\Delta S_c^{\circ} = \Delta S_p^{\circ} + (x-1)R \ln RT$

$$\Delta S_c^{\circ} = R [\ln k^* + (E_a/RT) - \ln(k_B T/h) - x]$$

$$\Delta S_p^{\circ} = R [\ln k + (E_a/RT) - \ln(k_B T/h) - x + (x-1) \ln RT]$$

Связь между E_0 и E_a

$$k = \text{const} \cdot T^n \cdot e^{-E_0/RT} = A \cdot e^{-E_0/RT}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = n \cdot \frac{1}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = E_0/RT^2 \Rightarrow E_0 = E_a + nRT$$

А + ВС = А... В... С → P : ЛИН. $\frac{T^{3/2} \cdot T \cdot T}{T^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot T} = T^{-1/2} \Rightarrow E_0 = E_a - \frac{RT}{2}$

НЕЛИН. $\frac{T^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot T}{T^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot T} = 1 \Rightarrow E_0 = E_a$

29) Так, и её применение к бимолекулярным реакциям.
Сопоставление с ТАС. Оценка P в p-циях различного типа.

Рассмотрим реакцию: $A+B \rightarrow (A...B) \rightarrow AB$

$$Q_{\text{пост},A}^3 = \frac{(2\pi m_A k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad Q_{\text{пост},B}^3 = \frac{(2\pi m_B k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

$$Q_{\text{пост},A...B}^3 = \frac{[2\pi(m_A+m_B)k_B T]^{3/2}}{h^3} \quad Q_{\text{вращ},A...B}^2 = \frac{8\pi^2 I^* k_B T}{h^2}$$

$$I^* = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot (r_A + r_B)^2$$

$$K = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{A...B}}{Q_A \cdot Q_B} \cdot e^{-E_0/RT} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{[2\pi(m_A+m_B)k_B T]^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 m_A m_B (r_A+r_B)^2 k_B T}{(m_A+m_B)h^2}}{(2\pi m_A k_B T)^{3/2} \cdot (2\pi m_B k_B T)^{3/2}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$= \pi (r_A+r_B)^2 \cdot \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu}\right)^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT} = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT}$$

$$\text{ТАС: } K = P d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT}$$

Стерич. фактор: 1) пусть A и B трехатомны: $A+B \rightarrow A...B \rightarrow P$

$$\frac{f_{\text{пост}}^3 \cdot f_{\text{вп}}^3 \cdot f_{\text{вон}}^3}{(f_{\text{пост}}^3 \cdot f_{\text{вп}}^3 \cdot f_{\text{вон}}^3)^2} = \frac{f_{\text{вон}}^5}{f_{\text{пост}}^3 \cdot f_{\text{вп}}^3}$$

Принимается, что $P=1$; $\frac{f_{\text{вп}}^2}{f_{\text{пост}}} \Rightarrow P = \frac{f_{\text{вон}}^5}{f_{\text{пост}}^3 \cdot f_{\text{вп}}^3} \cdot \frac{f_{\text{пост}}^3}{f_{\text{вп}}^2} = \left(\frac{f_{\text{вон}}}{f_{\text{вп}}}\right)^5 \approx 10^{-5} \cdot 10^{-10}$

2. $A+CD \rightarrow A...C...D \rightarrow P$

$$\frac{f_{\text{пост}}^3 \cdot f_{\text{вп}}^3 \cdot f_{\text{вон}}^2}{f_{\text{пост}}^3 \cdot f_{\text{пост}}^3 \cdot f_{\text{вп}}^2} = \frac{f_{\text{вон}}^2}{f_{\text{пост}}^3} \Rightarrow P = \frac{f_{\text{вон}}^2}{f_{\text{пост}}^3} \cdot \frac{f_{\text{пост}}^3}{f_{\text{вп}}^2} = \left(\frac{f_{\text{вон}}}{f_{\text{вп}}}\right)^2 \approx \left(\frac{1}{10}\right)^2$$

(30)

ТАК и её применение к мономолекулярным реакциям.
Область применимости полученных соотношений

Реакции типа: $A \rightleftharpoons A^* \rightarrow B + C$

Допущения: структура и другие св-ва A^* мало отлич. от A и исходной молекулы $\Rightarrow \approx \nu_{\text{пост}}$ и $\nu_{\text{врщ}}$, и всех частот колебания, за исключением ч. колеб. вдоль разрываемой связи, которое в быстрой осн. ур-я замен. в комплексе поступательным движением вдоль коорд. реакции

$$k = \alpha \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{A^*}}{Q_A} \cdot e^{-E_0/kT} = \alpha \frac{k_B T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \cdot e^{-E_0/kT}$$

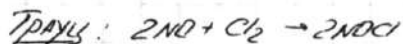
Для низких и умер. температур: $h\nu \gg kT \Rightarrow \exp(-h\nu/kT) \rightarrow 0$

$$k = \alpha \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-E_0/kT}$$

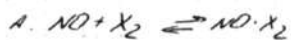
при высок. температурах, когда $h\nu \ll kT \Rightarrow \text{ряд}$

$$k = \alpha \cdot \nu \cdot e^{-E_0/kT}$$

31) Тримолекулярные реакции. Применение ТАС для описания тримолекулярных реакций с участием NO. ТАС в прим. к трим. р.



1. ТАС - Боденштейн.



$k = k_2 \cdot K_1$

↑ константа равн. 1 реакции

↑ $K_1 \downarrow > k_2 \uparrow \Rightarrow K_1 \downarrow$, но расчётная $\frac{k}{k_2}$ в 10^5 раз больше эксперим.

2. ТАК: Эйринг и Гершманович:

$Q = N \cdot \dots \cdot 0 \dots 0 \dots N = 0 \Rightarrow \frac{T \cdot T^{3/2} \cdot T^{3/2}}{T^2 \cdot T \cdot T^{3/2} \cdot T^{3/2}} = T^{-3,5}$

$k = A \cdot T^{-3,5} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$ без своб. вращения

Введём своб. вращение: + завис. $f_{кол} = f(T)$

$k = T^{-3} \cdot f(T) \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$

ТАК плохо, т.к. не учит. энтропийный множитель,

и $k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$ и $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \ll 1$

32) Кинетический изотопный эффект. Рассмотрение с точки зрения теории хим. кинетики.

Изотопный эффект: - влияние массы атома данного элемента, который входит в состав молекулы, на хим. св-ва в-ва

КИЭ - изменение константы скорости реакции при замене одного изотопы атомов другим

$$k^H = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{R \dots H \dots R'}}{Q_{RH} Q_{R'}} \cdot e^{-E_0^H/RT}$$

$$k^D = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{R \dots D \dots R'}}{Q_{RD} Q_{R'}} \cdot e^{-E_0^D/RT}$$

$$КИЭ = \frac{k^H}{k^D} = \frac{Q_{R \dots H \dots R'} \cdot Q_{RD}}{Q_{R \dots D \dots R'} \cdot Q_{RH}} \cdot e^{-(E_0^H - E_0^D)/RT} \approx \frac{Q_{RD}}{Q_{RH}} \cdot e^{-(E_0^H - E_0^D)/RT}$$

$$\frac{Q_{RD}}{Q_{RH}} \approx \frac{1 - e^{-h\nu_D^*/kT}}{1 - e^{-h\nu_H^*/kT}}$$

$$E_0^H = E_e^H + \frac{1}{2} h \nu_H^* - \frac{1}{2} h \nu_H \nu_D - \frac{1}{2} h \nu_H \approx E_e^H - \frac{1}{2} h \nu_H$$

$$E_0^D = E_e^D - \frac{1}{2} h \nu_D$$

$$E_0^H - E_0^D = \frac{1}{2} h (\nu_D - \nu_H)$$

$$КИЭ = \frac{1 - e^{-h\nu_D^*/kT}}{1 - e^{-h\nu_H^*/kT}} \cdot e^{h(\nu_D - \nu_H)/2}$$

т.к. $\frac{\nu_D}{\nu_H} \approx \left(\frac{M_H}{M_D}\right)^{1/2} = 0,71$

33) Общие особенности р-ции с метемической активацией

3. Механизм:
1. Под действием активирующей среды образуются активные частицы
 2. Акт част. взлом др. с др. или с др. молек. (похожи на терм. реакции, $E_a \rightarrow 0$)

Зависимость от T : $\omega \neq f(T)$

Концентрация акт. частиц $>$ конц., след. распред. м-б. при данной T , т.к. нет равновесия.

Окисл. реакц. $\Delta G > 0$, за счёт перевода к реаг. в-вом E (окс)

(34) Ф/х реакции. Законы поглощения света. Молекулярная экстинкция. Элементарные процессы. Ф/х окислительные частицы. СВ-во электронно-возбужд. молекул. Эксплексы и их СВ-ва. З-н фотохимич. эквивалентности Эйнштейна. Фотохимическое образование HBr

Фотохимические р-ции - р-ции протек. под действием света.

З-ны: 1. З-н Бугера-Ламберта-Бера: $I_z = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$ ↑ поглод. молек. экстинкция

2. З-н Гротгуса-Дрепера - только поглощ. свет может произвести хим. изменение среды

3. З-н Вонт-Гоффа: - кол-во Ф/х изменённого В-во ~ количеству поглощ. световой энергии. $-\frac{dc}{dt} = \text{const} \cdot I_0$

4. З-н Ф/х эквивалентности Эйнштейна - каждый поглощённый в первичном акте квант света вызыв. превращ. 1 молекулы.

Элементарные процессы: 1. Поглощение света: $AB + h\nu \rightarrow AB^*$

2. Диссоциация: $AB^* \xrightarrow{h\nu} A + B$

3. Ионизация: $AB^* \xrightarrow{h\nu} A^+ + B^-$

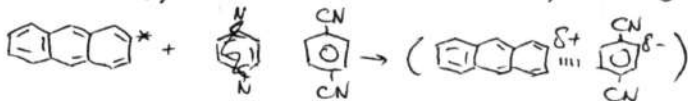
Вторичные: 4. Флуоресценция (без изм. мультиплетности) $AB^* \rightarrow AB + h\nu'$

5. Фосфоресценция:

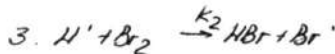
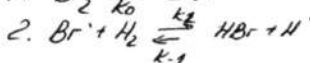
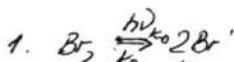
3. Деактивация: $A^* + A \rightarrow A + A$

Эксплекс - комплекс, устойчивый только в электронно-возб. сост.

пример:



Фотохимическое образование HBr:



$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1 [Br^*][H_2] - k_{-1} [HBr][H^*] + k_2 [Br_2][H^*] - k_2 [Br_2][Br^*]$$

т.к. k_2 - лим.

$$\frac{d[Br^*]}{dt} = 2k_0 I - k_1 [Br^*][H_2] + k_{-1} [HBr][H^*] + k_2 [H^*][Br_2] - 2k_0 [Br^*] = 0$$

$$W = \frac{k_2 (k_0/k_{-1})^{1/2} C_{H_2} \cdot I_0^{1/2}}{1 + (k_{-1}/k_2) C_{HBr}/C_{Br_2}}$$

$$\frac{d[H^*]}{dt} = k_1 [Br^*][H_2] - k_{-1} [HBr][H^*] - k_2 [H^*][Br_2] = 0$$

35) ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД. КИНЕТИКА ФХ РЕАКЦИЙ.
 Определение кинетических постоянных методом стационарных концентраций по схеме Фольмера-Штерна!

● ГЛАВНЫЙ ИСТОЧНИК АКТИВАЦИИ МОЛ-Л - СВЕТОВАЯ ЭНЕРГИЯ. ПОЭТОМУ ФОТОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМ МОЖЕТ БЫТЬ ТОЛЬКО СВЕТ, ПОГЛОЩ. ДОЛЖНЫМ В-ВОМ.

Законы:

1. ВОНТ-ГОФФ: количество фх изменённого в-ва \sim поглощ. энергии света
2. БУГЕР - ЛАМБЕРТ - БЕР:

$$\delta I = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\epsilon c l})$$

3. ЭЙНШТЕЙН: КАЖДЫЙ ПОГЛОЩЕННЫЙ КВАНТ СВЕТА ВЫЗЫВАЕТ ИЗМЕНЕНИЕ 1 МОЛЕКУЛЫ.

Если δN^* - число первичных актов, δI - полн. кол-во поглощ. энергии, $h\nu$ - величина кванта, то $\delta N^* = \delta I / h\nu$

Квантовый выход:

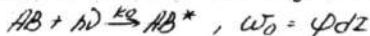
В общем случае эффективность фх реакции можно охарактеризовать нек. величиной $\varphi = \delta N / \delta N^*$ - квантовый выход. Представляет собой число прореаг. молекул на 1 поглощ. квант света.

Согласно зак. ЭЙНШТЕЙНА кв. выход должен быть равным 1. Но опыты показали, что вследствие протек. вторичных процессов, число прореаг. молекул не совпадает с числом фх актов. Фх процессы смг. из 1 процесса, протек. в рез. поглощ. света и из пр., которые идут без участия фх света

Общий кв. выход. $\varphi = \varphi_1 \cdot \varphi_2$

КИНЕТИКА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ (схема Штерна-Фольмера)

Пусть за начальным актом поглощ. света



Следуют три 1 процесса: 1. Флуоресценция: $AB^* \xrightarrow{k_1} AB + h\nu$, $k_1 = \frac{1}{\tau_{fl}}$

2. Деактивация: $AB^* + M \xrightarrow{k_2} AB + M$

3. Реакция распада: $AB^* \xrightarrow{k_3} A + B$

Пусть число квантов флуоресц. испуск. в 1 см^3 в 1 с $I_{fl} = k_1 [AB^*]$

● Тогда, если усл. стационар. применимы к рассм. объекту, получим

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = \varphi \delta I - [k_1 + k_3 + k_2 [M]] [AB^*] = 0$$

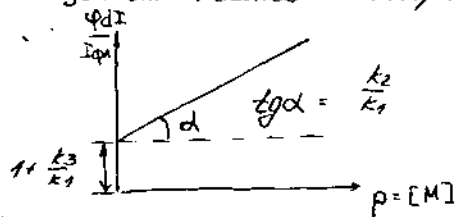
\Downarrow

$$[AB^*] = \frac{\varphi \delta I}{k_1 + k_3 + k_2 [M]}, \quad I_{fl} = \frac{k_1 \varphi \delta I}{k_1 + k_3 + k_2 [M]}$$

Заменяя [M] на p (давление тушителя газа) и деля φdI на $I_{\text{фл}}$:

$$\frac{\varphi dI}{I_{\text{фл}}} = 1 + \frac{k_3}{k_1} + \frac{k_2 p}{k_1}$$

Тушение - мера тушения флуоресценции равная отношению поглощенных квантов к циклу квантов, испуск. путем флуоресц.



Т.о. мех-м Штерна-Фольмера
можно определить:

$$\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_3}{k_1} \Rightarrow \frac{k_2}{k_3}$$

их можно исп. для вычисления I кв. вых

$$\frac{d[A]}{dt} = k_3 [AB^*] = \frac{k_3 \varphi dI}{k_1 + k_3 + k_2 [M]}$$

$$\varphi_1 = \frac{d[A]}{dt} / \varphi dI = \frac{1}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1} [M]} \leq 1$$

36) КОТАЛИЗ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОТ. ЯВЛЕНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ КОТ. ПРИМЕРЫ МЕХАНИЗМОВ КОТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИСПОЛЗУЕМАЯ В КОТАЛИЗЕ

КОТАЛИЗ - ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ ХИМ. РЕАКЦИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ В-В-КОТАЛИЗАТОРОВ, МНОГОКРАТНО ВСТУПАЮЩИХ В ПРОМЕЖ. ХИМ. ВОЗДЕЙСТВИЕ С УЧАСТНИКАМИ РЕАКЦИИ И ВОССТАНАВЛИВАЮТ ПОСЛЕ КАЖДОГО ЦИКЛА СВОЙ СОБСТВЕННЫЙ СОСТАВ.

КЛАССИФИКАЦИЯ:

- I. 1. ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ - ω В ПРИС. КОТ!
2. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ (ИНГИБИРОВАНИЕ)
- II. ПО ФАЗОВОМУ СОСТАВУ КОМПОНЕНТОВ:
 1. ГОМОГЕННЫЙ (ОСН, ПРОД И КОТ В 1 ФАЗЕ)
 2. ГЕТЕРОГЕННЫЙ (РЕАГ. СМЕСЬ В И КОТ - В РАЗНЫХ ФАЗАХ)
 3. ФЕРМЕТАЛИЧНЫЙ (МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЙ)
- III. НА ОСНОВЕ КЛАССИФИКАЦИИ, ПРИНЯТОЙ В КИНЕТИКЕ
 1. ГОМОГЕННЫЙ
 2. ГЕТЕРОГЕННЫЙ

АКТИВНОСТЬ - ЧИСЛО МОЛЕКУЛ, КОТОРЫЕ РЕАГИРУЮТ В ЕД. ВРЕМЕНИ НА 1 АКТИВНОМ ЦЕНТРЕ (НА ЕД. S, V, m)

ОТРАВЛЕНИЕ - CO - ПОРР S, Ni , но CO - КОТ Fe .

СЕЛЕКТИВНОЕ ОТРАВЛЕНИЕ: - ТОЛЬКО ДЛЯ ОДНОГО КОТ ПРОЦЕССА, НЕ ЗАТРАГИВАЯ ДРУГИЕ.

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ:

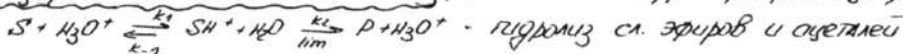
1. "ПЕРЕНОСНЫЙ" - КОТ ОСУЩ. ПЕРЕНОС СТ., МОЛЕКУЛ, e^- , ФРАГМЕНТА
2. "АКТИВАЦИОННЫЙ" - ВОЗЛИМ. С КОТ ПЕРЕХОДИТ МОНОРЕАКЦ. В-ВО В АКТ.
3. КООРДИНАЦИОННЫЙ - КОТ ОСУЩ. ПРЕВР. ВО ВНУТР. СФЕРЕ КОМПЛЕКСА.

ПОНЯТИЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА: В ХИМ. РЕАКЦИИ УЧАСТВ. НЕ ВСЯ ПОВЕРХНОСТЬ КОТ, А ТОЛЬКО НЕБОЛЬШАЯ ЕЕ ЧАСТЬ, СОСТ. АКТИВНЫЙ ЦЕНТР.

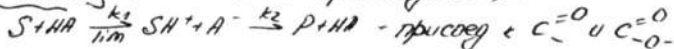
37) Механизмы кислотного и основного катализа. Механизм и кинетика р-ции специфического кислотного кот. Функция кислотности Томмета и ее использование в кинетич. ур-ях.

КЛАССИФИКАЦИЯ:

1. Специфический кислотный катализ (кот - к-та Аррениуса, т.е. H_3O^+)

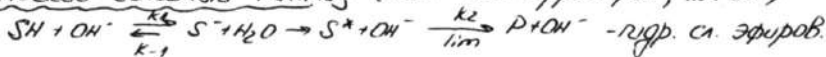


2. Общий кислотный катализ (кот - к-та Бренстеда (H⁺)):

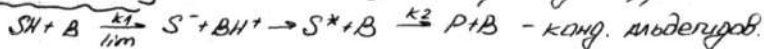


3. Электрофильный катализ (кот - к-ты Льюиса) р-ции Фриделя-Крафтса

4. Специфический основной катализ (кот - осн Аррениуса, т.е. OH^-)



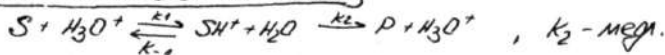
5. Общий осн. катализ (кот - основания Бренстеда (B))



6. Нуклеофильный катализ (кот - осн. Льюиса, доноры e^- пары)

гидролиз сл. эфира в прис. имидазола.

Специфический кислотный катализ



$$W_{кат} = k_2 \cdot C_{SH^+}$$

концентрацию окливного катиона SH^+ можно вычислить с помощью константы основности субстрата: $K_B = \alpha_{SH^+} \alpha_{H_2O} / \alpha_S \cdot \alpha_{H_3O^+}$

$$\frac{C_{SH^+}}{C_S} = K_B \cdot \alpha_{H_3O^+} f_S / \alpha_{H_2O} f_{SH^+} = K_B \cdot h_0 \leftarrow \text{кислотность среды}$$

$$\alpha_{H_2O} = 1$$

$$f_{SH^+} = f_S = 1$$

$$\alpha_{H_3O^+} = C_{H_3O^+}$$

Тогда $h_0 = C_{H_3O^+}$
 В разб. р-рах. В конц. р-рах: $pH = -\lg C_{H_3O^+}$
 В конц. р-рах: $-\lg h_0 = h_0$
 h_0 - функция кислотности Томмета.

$$C_{SH^+} = K_B \cdot h_0 C_S = K_B h_0 (C_S^0 - C_{SH^+})$$

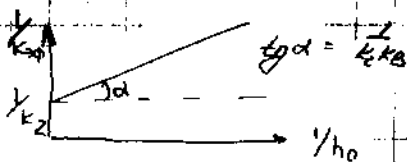
$$C_{SH^+} = K_B h_0 C_S^0 / (1 + K_B h_0)$$

$$C_{SH^+} + C_S = C_S^0$$

$$W_{\text{нат}} = \frac{k_2 k_B h_0}{1 + k_B h_0} C_S^0 = k_{\text{эф}} \cdot C_S^0$$

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 k_B h_0}{1 + k_B h_0} = \frac{k_2}{1 + \frac{1}{k_B h_0}}$$

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 k_B h_0}$$



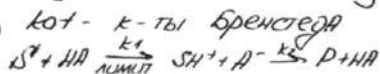
Из графика получаем, что если $k_B h_0 \ll 1$, то $k_{\text{эф}} = k_2 k_B h_0$

$$\lg k_{\text{эф}} = \lg k_2 k_B + \lg h_0 = \lg k_2 k_B - h_0$$

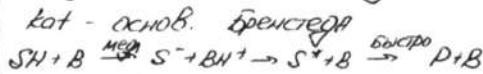
Если $k_B h_0 \gg 1$ $k_{\text{эф}} = k_2$

38) Механизм и кинетика реакции общего кислотного и общего основного катализа. Корреляционные соотношения. Уравнение Бренстеда.

Общий кислотный катализ



Общий основной катализ



В кинет. ур-ях необх. учитывать наряду с кат. влиянием кислоты (основания) также и кат. влияние H_3O^+ или OH^- самой H_2O

$$v_{кат} = (k_A \cdot C_{HA} + k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+} + k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}) C_S = k_{эф} \cdot C_S$$

При зад. значении pH $k_{эф}$ линейно зависит от C_A

Если значения pH меняются, то опред. зависимость $k_{эф}$ от $C_{H_3O^+}$ и

получ. из графиков отдельн. значения k_A , $k_{H_3O^+}$ и k_{H_2O}

Аналогично $v_{кат} = (k_{BS} + k_{OH^-} \cdot C_{OH^-} + k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}) C_{SH} = k_{эф} \cdot C_{SH}$

При заданном pH $k_{эф}$ линейно зависит от C_B . Если значение pH меняется, то опред. завис. $k_{эф}$ от C_{OH^-} и пол. из графиков k_B , k_{OH^-} , k_{H_2O}

Для общих кисл. и основного кат. Бренстедам были установлены корреляц. соотношения между конст. скорости и соотв. конст. ионизации $K_{a,i}$; катализ k -т и конст. осн. $K_{b,i}$ кат. оснований

Соотношения Бренстеда: $k_{k,i} = const \cdot K_{a,i}^\alpha$
 $k_{b,i} = const \cdot K_{b,i}^\beta$

Если $\alpha = 0,1$; катализатором явл. β -тель. Скорость реакции в этом случае мало зависит даже в β -рох относительно сильных k -т.

Если же $\alpha = 0,5$, то β -ции в буферных β -рох ускоряются, в осн. под действием недиссоциир. слабых k -т, т.е. именно случаи общего кисл. кат.

Если $\alpha = 1$, катализ действие буфера почти целиком опред. содерж. в нём H_3O^+ , т.е. случаи специфич. кислотного кат.

Аналогично для β

При постоянной энтропийной составляющей из соотношений

Бренстеда следует корреляция между E_0 и тепловым эффектом β -ции

$$E_0 = const + \alpha(\beta) \cdot \Delta H$$

39) Механизмы кислотно-основного катализа и классификация кислотно-основных процессов, кинетические уравнения кислотно-основных каталитических реакций различного типа.

В зависимости от природы катализатора различают несколько типов катализа.

1) Специфический кислотный катализ: кот-к-та Аррениуса, т.е. H_3O^+
 $S + H_3O^+ \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} SH^+ + H_2O \xrightarrow[k_{11m}]{k_2} P + H_3O^+$ - гидролиз сложных эфиров и оцетамидов.

2) Общий кислотный катализ: кот-к-ты Бренстеда (НВ)
 $S + HA \xrightleftharpoons[k_{11m}]{k_1} SH^+ + A^- \xrightarrow{k_2} P + HA$ - присоед. к $C=O$ и $C-O$.

3) Электрофильный катализ: кот-к-ты Льюиса (акцепторы e^-)
 р-ции Фриделя-Крафтса.

4) Специфический основной катализ - кот-основ. Аррениуса, т.е. OH^-
 $SH + OH^- \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} S^- + H_2O \rightarrow S^* + OH^- \xrightarrow[k_{11m}]{k_2} P + OH^-$ - гидр. слож. эфиров.

5) Общий основной катализ: кот-основ. Бренстеда (В)
 $SH + B \xrightleftharpoons[k_{11m}]{k_1} S^- + BH^+ \rightarrow S^* + B \xrightarrow{k_2} P + B$ - конд. имидергов.

6) Нуклеофильный катализ - кот-осн. Льюиса, т.е. доноры электр. пары.
 гидролиз сл. эфиров в прис. имидрола.

Кинетические уравнения кислотно-основных кот реакций различного типа.

Специфич. кислотный: $\bar{\omega} = \frac{k_2 k_B \cdot h_0}{1 + k_B \cdot h_0} \cdot C_S^0 = k_{эф} \cdot C_S^0$

($\bar{\omega}_{кот} = k_2 \cdot C_{SH^+}$), $\frac{C_{SH^+}}{C_S} = k_B \cdot h_0$)

Общий кислотный $\bar{\omega} = (k_A C_{HA} + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+} + k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}) C_S = k_{эф} \cdot C_S$

Основной катализ: $\bar{\omega} = (k_B \cdot C_B + k_{OH^-} \cdot C_{OH^-} + k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}) C_{SH} = k_{эф} \cdot C_{SH}$

40) Гетерогенный катализ. Особенности зависимости константы равновесия кинетической 3-й действия масс для реакций в адсорбционном слое. Кинетическая схема Лэнгмюра-Гиншельвуда и область ее применимости. Эффективная энергия активации.

Гетерогенными наз. реакции, участники которых и кат находятся в разных фазах.

Уравнение изотермы Лэнгмюра: $\Theta = \frac{\alpha}{\alpha + 1 + K \cdot P}$

α — степень заполнения поверхности
 $K \cdot P$ — константа адсорбционного равновесия

Если сорб. процесс происходит быстро, величины Θ_{A_i} и Θ_B (доля своб. поверхн.) можно выч. из ур-ий адсорбц. равновесия.

$$\Theta_{A_i} = \frac{V_{A_i} \cdot P_{A_i}}{1 + \sum V_{A_i} \cdot P_{A_i} + \sum V_{B_j} \cdot P_{B_j}}$$

$$\Theta = \frac{1}{1 + \sum V_{A_i} \cdot P_{A_i} + \sum V_{B_j} \cdot P_{B_j}} \quad V - \text{ сорб. коэфф.}$$

Если р-я прот. в 1 стадию, типа

то из ур-я $\dot{W} = \sum k_i \cdot \Theta_{A_i}^{D_i} + \dots + \Delta \pi (\text{своб. фаз. центры}) = \sum V_i' \cdot \Theta_{A_i}^{D_i}$ получаем

$$\dot{W} = k_i' \cdot \left(\frac{V_{A_i} \cdot P_{A_i}}{1 + \sum V_{A_i} \cdot P_{A_i} + \sum V_{B_j} \cdot P_{B_j}} \right)^{D_i} \cdot \left(\frac{1}{1 + \sum V_{A_i} \cdot P_{A_i} + \sum V_{B_j} \cdot P_{B_j}} \right)^{\Delta \pi}$$

В прост. случае, когда $P_{A_i} \rightarrow V_{A_i} P_{A_i}$, $\Delta \pi = 0$

получаем $\dot{W} = k \frac{V_{A_i} P_{A_i}}{1 + V_{A_i} P_{A_i} + V_{B_j} P_{B_j}}$

при слабой адсорбции продуктов р-ции ($V_{B_j} P_{B_j} \ll 1$) по мере ↑ сорбируемости исх. в-во А порядок р-ции по в-ву А ↓ от 1 до 0 ⇒ получаем

1. при $V_{A_i} P_{A_i} \ll 1$ $\dot{W} = k \cdot V_{A_i} \cdot P_{A_i}$
2. при $V_{A_i} P_{A_i} \sim 1$ $\dot{W} = k \cdot \frac{V_{A_i} \cdot P_{A_i}}{1 + V_{A_i} P_{A_i}}$

3. при $V_{A_i} P_{A_i} \gg 1$ $\dot{W} = k$

Эффект кож. энерг. акт. Екак ↑ при этом от $E_{act} - \lambda_A$ до E_{act} . при сред. сорб. прот. В, т.е. при знач. $V_{B_j} P_{B_j} \sim 1$

1. $P_{A_i} V_{A_i} \ll 1$ $\dot{W} = k \cdot \frac{V_{A_i}}{1 + V_{B_j} P_{B_j}}$
2. при $P_{A_i} V_{A_i} \sim 1$ $\dot{W} = k \cdot \frac{V_{A_i}}{1 + V_{B_j} P_{B_j} + V_{A_i} P_{A_i}}$
3. при $P_{A_i} V_{A_i} \gg 1$ $\dot{W} = k$

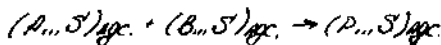
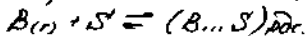
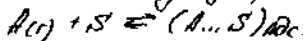
при сильн. адс. прод. р-ции В, когда $k_{врв} \gg 1 + k_{врв}$

$$\bar{\omega} = k \frac{k_{врв}}{k_{врв}}$$

Бимолекулярные реакции:

Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда. р-я протекает между 2^{ми} адс.

В-воми на сосед. центрах по схеме:



Если допуст., что оба В-во адс. на сусед. центрах, то степ. зап. пов-ти:

$$\theta_A = \frac{k_{аА}}{1 + k_{аА} + k_{аВ}} \quad \theta_B = \frac{k_{аВ}}{1 + k_{аА} + k_{аВ}}$$

при усл., что прод. р-ции адс. слабо, уравнение:

$$\bar{\omega} = k \theta_A \theta_B = \frac{k k_{аА} k_{аВ}}{(1 + k_{аА} + k_{аВ})^2}$$

Вырождение для $\bar{\omega}$ упрощ. при слабой адс. газов: $\bar{\omega} = k k_{аА} k_{аВ}$
(при малых значениях $k_{аА}$, $k_{аВ} \ll 1$, $k_{аВ} \ll 1$)

Если В-во А сильно адс. и В слабо и если усл. $k_{аА} \gg 1 + k_{аВ}$

$$\text{то } \bar{\omega} = \frac{k k_{аВ}}{k_{аА}} \frac{p_B}{p_A} = k_{каж} \frac{p_B}{p_A} \quad (\bar{\omega} \text{ при } \theta \text{ не сч. вытесн. В с пов-ти})$$

Примеры р-ции протекают по мех-му Л-Х: окисл. СО O₂ на Pt:

$$\bar{\omega} = k_{каж} \frac{p_{O_2}}{p_{CO}}$$

41) КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ С ДИФФУЗИОННЫМ ТОРМОЖЕНИЕМ.
 КИНЕТИЧЕСКАЯ И ДИФФУЗИОННАЯ ОБЛАСТИ. Внешняя и внутренняя диффузия.
 КИНЕТИКА Р-ЦИИ ВО ВНЕШНЕЙ ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ (МЕТОД РАВНОДУСТУПНОЙ
 ПОВЕРХНОСТИ)

Области:

1. Внешнекинетическая обл. (медл. стадия на пов. зерна)
2. Внешнедиффузионная - миллиметр - диффузия реал. из р-ра к повр. кот
3. Внутрьдиффузионная - миллиметр - дифф. от поврн. к внутр пов-ти пор.
4. Внутркинетическая - медл. стад. - реакц. на внутр пов-ти пор

При протекании хим. процесса происх. ↓ иск. в-в на поверхности кот
 и образование продуктов. Пополнение первых и удаление вторых
 происх. за счёт переноса в-во из V газа или жидк. фазы и обратно.
 Мех-м этого переноса - ДИФФУЗИОННЫЙ

$$\omega_{\text{дифф}} = \frac{dn}{dt} = -D \delta \frac{dc}{dx}$$

При установл. дифф: $\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\delta} = -\frac{C_0 - C_s}{\delta}$ и $\omega_{\text{дифф}} = \frac{D \delta}{\delta^2} (C_0 - C_s)$
 толщина диф. слоя у пов-ти кот, C_0 - объемы конц.

При внешнедиффузионном торможении (на неглубоких кот) ω р-ции завис.
 от $\omega_{\text{дифф}}$ потока реагир к пов-ти. Поэтому для р-ции I порядка,
 когда $\omega_s = k S C_s$ при стационарном состоянии получим:

$$\omega_s = \omega_{\text{дифф}} \text{ и } k S C_s = \frac{D \delta}{\delta^2} (C_0 - C_s)$$

Из этого соотн. $\Rightarrow C_s = \frac{1 + \frac{k \delta}{D}}{1 + \frac{k \delta}{D}} C_0$, $\omega_s = \frac{k S}{1 + \frac{k \delta}{D}} C_0$

При маленьком ЭН-и $\frac{k \delta}{D} \ll 1$ получ. $\omega_s = k S C_0$

При $\frac{k \delta}{D} \gg 1$ нах, что $\omega_s = \frac{D \delta}{\delta^2} C_0$

Первую предельную область, в кот. можно пренебречь влиянием
 макрокинет. ф-ров назыв. кинетической обл., вторую - внешнедиффузионной
 повыш T вызыв. значит ↑ ω в кинетической области ($k = \text{const} \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT}$)
 в то же время коэфф. дифф. слабее ($D \sim T^{1/2}$) зав. от T, в связи
 с чем темп. коэфф. скорости процесса во внешнедиф. обл.
 близок к ед.

Если в кинетич. обл. р-я может иметь разл. порядки, то во
 внешнедифф. обл. n порядок всегда равен
 кроме того, во внешнедифф. обл. обычно наблюдается сильный
 разогрев кот по отношению к окрж. его газу и достиg сотен градусов

42) КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВО ВНУТРЕННЕЙ ДИФFUЗИОННОЙ ОБЛАСТИ. НЕОБРАТИМАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ I ПОРЯДКА В ТАБЛЕТКЕ КАТ. ДИФFUЗИОННЫЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ РЕЖИ.

ЧЕТЫРЕ ОСНОВНЫЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОБЛ. В КАТ:

1. ВНЕШНЕКИНЕТИЧЕСКАЯ (медл. стадия на поверхности зерна)
2. ВНЕШНЕДИФFUЗИОННАЯ (лимитирует дифф. реагентов из р-ра к пов. кат)
3. ВНУТРИДИФFUЗИОННАЯ (медл. стадия - дифф. от пов-ти к внутр. пов-ти пор)
4. ВНУТРИКИНЕТИЧЕСКАЯ (медл. стадия - р-ция на внутр. поверхн. пор)

ТАБЛЕТКА:

Толщина $2l$ ($\leftarrow \begin{matrix} -e & 0 & e \end{matrix} \rightarrow$). Система изотермична. Предполагаем протекание необратимой р-ции I порядка.



Активные центры равномерно распредел. по V.

Равномерное приближение (Силы пов. \gg Силы кат)

Все функции зависят от X.

$A \xrightarrow{k} B$ - УЧЕТ ДИФFUЗИИ, КОНВЕКЦИЯ ОТСУТСТВУЕТ.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } j' + \omega = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc \leftarrow \text{локальная средняя конц. в кат}$$

эфф. коэфф. диффузии в пористом материале.

Крайевые усл. 1 рода:

конц. A во внешн. среде $c' = \text{const}$

на поверхн. - равновесие $c = c'$

$$c(x = \pm l) = c_s$$

Стационарный режим: $D \frac{d^2 c}{dx^2} = kc$

Упростим граничные усл. - рассмотрим только половину таблетки. Из соображения симм. - отсутств. перенос через плоскость симметрии

$$c = c_s, \quad x = \pm l$$

$$\frac{dc}{dx} = 0 \quad x = 0$$

Переходим к безразмерным величинам: $X = \frac{x}{l} \quad \theta = \frac{c}{c_s} \quad 0 \leq X \leq 1 \quad 0 \leq \theta \leq 1$

$$c = c_s \cdot \theta \Rightarrow D \frac{d^2 \theta}{dx^2} = k\theta$$

Доп. граничн. усл.

$$\theta = 1 \text{ или } X = 1$$

$$\frac{d\theta}{dX} = 0 \text{ или } X = 0$$

$$\frac{d\theta}{dX} = \frac{d\theta}{dX} \cdot \frac{dX}{dx} = \frac{1}{l} \cdot \frac{d\theta}{dX}$$

$$D \cdot \frac{d^2 \theta}{dX^2} = k\theta \text{ или } \frac{d^2 \theta}{dX^2} = \varphi^2 \cdot \theta$$

Параметр ТУМЕ: $\varphi^2 = \frac{k l^2}{D}$

Общее реш.: $\theta(x) = A_1 \cdot e^{\varphi x} + A_2 \cdot e^{-\varphi x}$

$$\text{из } \left. \frac{d\theta}{dx} \right|_{x=0} = 0 \Rightarrow A_2 = A_1 = \frac{1}{2} \Rightarrow \theta(x) = A \cdot \text{ch} \varphi x$$

$$\text{из } \theta|_{x=1} = 1 \Rightarrow A \cdot \frac{1}{\text{ch} \varphi} \Rightarrow \theta(x) = \frac{\text{ch} \varphi x}{\text{ch} \varphi}$$

$$\theta(0) = \frac{1}{\text{ch} \varphi} \Rightarrow \begin{array}{l} 1. \varphi \rightarrow 0 \quad \theta(0) \rightarrow 1 - \text{конт. режим} \\ 2. \varphi \rightarrow \infty \quad \theta(0) \rightarrow 0 \text{ режим в приповерхности} \end{array}$$

$$\varphi^2 = \frac{E/D}{1/k} = \frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau_{\text{р-ции}}}$$

МАЛЫЕ φ $\tau_{\text{р-ции}} \gg \tau_{\text{diff}}$ - медл. р-ция
БОЛЬШИЕ φ $\tau_{\text{р-ции}} \ll \tau_{\text{diff}}$ - быстр. р-ция

Вычисление $\omega_{\text{нбл}}$: $\omega_{\text{нбл}} = S \int_0^1 \omega(x) dx$

Также в стационарном режиме:

$$\omega_{\text{нбл}} = \int S \cdot S' = -SD \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=1} =$$

$$= -SD \frac{C_s}{E} \left. \frac{d\theta}{dx} \right|_{x=1} = -\frac{SD}{E} \cdot \varphi \cdot \text{th} \varphi \cdot C_s.$$

$$\text{Фактор эффективности: } \eta = \frac{\omega_{\text{нбл}}}{\omega_{\text{кин}}} = \frac{\text{th} \varphi}{\varphi}$$

при $\varphi \rightarrow 0 \quad \eta = 1$ (полное исп. кот)

Способы уменьшения φ :

1. $\downarrow E$
2. $\downarrow k$
3. $\uparrow D$

43) КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВО ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ
 КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ЛЮБОГО ПОРЯДКА В ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ ПЛАСТИНЕ.
 НАБЛЮДАЕМЫЕ СКОРОСТЬ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ.

ЧЕТЫРЕ ОСНОВНЫЕ МОНОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОБЛАСТИ В КОТ:

1. Внешнекинетическая (медл. стадия на поверхности зерн)
2. Внешнедиффузионная (лимитирует дифф. реагентов из р-ра к пов. кот)
3. Внутрьдиффузионная (медл. стадия - дифф. от пов-ти к внутр. пов. пор)
4. Внутркинетическая (медл. стадия - реакция на внутр. пов-ти пор)

ПЛОСТИНА: (n=1)

Ограничимся полубесконечной средой, одномерн. случаи, плоск. пов-ть.

$$D \frac{d^2C}{dx^2} - W(C) = 0 \quad (1)$$

$$C = C_s \quad x = 0 \quad (2)$$

$$C \rightarrow 0 \quad x \rightarrow \infty \quad (3)$$

$$\frac{dC}{dx} = U \quad \frac{d^2C}{dx^2} = \frac{dU}{dx} = U \frac{dU}{dC} = \frac{1}{2} \frac{d(U^2)}{dC}$$

$$\frac{D}{2} \cdot \frac{d(U^2)}{dC} = W(C)$$

$$\text{из (3)} \quad \frac{dC}{dx} \rightarrow 0$$

$$U \cdot \frac{dC}{dx} = -\sqrt{\frac{2}{D}} \sqrt{\int_0^{C_s} W(C) dC}$$

$$W_{\text{нагл}} = \int_0^{C_s} W(C) dC$$

$$J_s = -D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = -D \frac{dC}{dx} \Big|_{C=C_s} = \sqrt{2D} \int_0^{C_s} W(C) dC$$

Пример: $W(C) = -kC^n$

$$J_s = \sqrt{\frac{2kD}{n+1}} \cdot C_s^{(n+1)/2} \Rightarrow \frac{n+1}{2} - \text{кажущийся порядок}$$

144 Катализ металлами. Представления Сабатье, Тейлора. Теория мультиплетов Баландина. Принципы геометрического и энергетического соответствия

Катализ осуществляется Me переходных групп, а также Cu, Au, Ag.

Цз-за незавершенности d -орбитали \Rightarrow образование комплексов, близость др. возбужденных уровней, пром. хемосорбц. связи на поверхности.

Представления Сабатье: - образование промежуточных соединений на поверхности кот (временные, нестабильные). Нестабильные соединения затем разрушаются, образуя конечный продукт.

Ошибка: промеж. соедин. образуются в объеме, а не на поверхности.

Теория активных центров Тейлора - реагирует не вся поверхность, а только т.н. активные центры.

Док. во.: 1. Неоднор. поверхн. по кинеметрии поверхн. хемосорбции.

2. Титрование и отравление кот (напр.: Cu-гидр. C_2H_4).

CO-кат. Fe : пред. адс. 10 см^3 , а пом. подавл. реакции при $0,05 \text{ см}^3 \text{ CO}$, т.е. акт. центры - 0,5%

Мультиплетная теория Баландина:

Основные положения:

1. Активный центр кот состоит из нескольких адсорбц. центров.
2. Адс. центры расположены на поверхности в определенном порядке
3. Порядок в расположении адсорбционных центров соответствует геометрическому строению молекулы, претерпевающей превращение на поверхности кот
4. При адсорбции реагирующей молекулы на активном центре она деформируется, происходит перераспределение внутри молекулярных связей, что приводит к образованию тех молекул-продуктов реакции.

Мультиплетами были названы отдельные небольшие участки поверхности кот, состоящие из нескольких атомов или ионов, расположенных закономерно, в соответствии со строением крист. реш. кот.

Согласно принципу энергетического соответствия, оптимальный состав катализатора отвечает условию равенства энергии образования и разрушения мультиплетного комплекса.

① Электрохимические и химические способы осуществления ОВР
 Гальванический элемент, электролизёр, 3-ны электролиза, основные направления современных электрохимических производств.

Электрохимические реакции: - реакции, кот. идут под действием электрической энергии или приводят к выделению электр. энергии

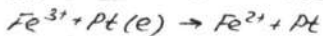
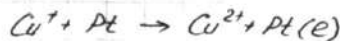
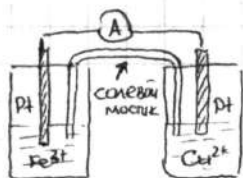
Химические способы: (недостатки):

1. Путь e^- очень мал
2. Ненаправленность e^- перехода
3. Ионы сталкиваются др. с др.

Электрохимические:

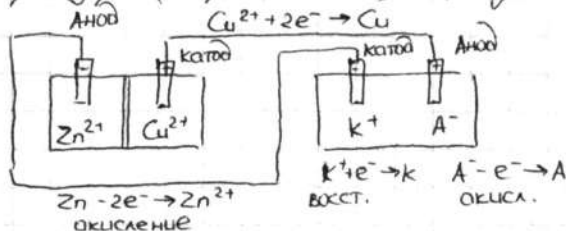
1. Электронный переход соверш. в 1 направлении
2. Путь $e^- \rightarrow \text{в}$
3. Ок и ред пространственно разделены.

Гальванический элемент (хим. источн. тока) - устройство, в котором самопроизвольно происходит выделение эл. тока.



Внешняя цель - то, что вне р-ра
 Внутр. цель - внутри + солевой мостик.

Электролизёр - (потребитель тока) - проходит под действием эл. тока.



Катод - эл-д, через кот. e^- приходят в г.э. или электролизёр.

Законы Фарадея: 1. кол-во выдел. или раств. при эл-зе в-во пропорц. кол-ву эл-во

2. Отношение кол-ва разл. в-в получ. при пропускании один кол-ва электричества ~ отнош. хим. эквив.

3. кол-во эл-во, прохожд. которого через р-р вызыв. получ. 1 эквив. в-ва - число Фарадея (F) - 96500 Кл

$$m = \left(\frac{M}{zF}\right) \cdot I \cdot t$$

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ

1. Электрохимическое фторирование
2. Реакция Кольбе
3. Электрофторирование - окисление
4. ЭЗ растворов
5. Хим. источники тока
6. Гальванотехника.

② Диссоциация электролитов, Теория Аррениуса. Основные положения и область применения. Недостатки теории Аррениуса и пути их устранения. Ионогены и ионофоры

Частичная или полная диссоциация электролита в р-ре происх. без наложения поля:

1. Осмолическое давление:

В разб. р-рах: $\pi = CRT$

В р-рах электролитов: $\pi = iCRT$, $i > 1 \Rightarrow$ общее число частиц в р-рах электролитов $>$ в р-рах неэлектролитов.

2. Давление пара над р-ром:

$\Delta p = \frac{p_0 M_0}{1000} \cdot C$
← давл. пара над чистым р-лем
 ← M чистого р-ля

$\Delta p_{р-ра} \gg \Delta p_{теор} \Rightarrow$ аналогично с π , т.е. введение $i > 1$

3. Криоскопические и эбулиоскопические изменения

$\Delta T_{зап} = \frac{RT_{пл}^2 M_0}{1000 \cdot \Delta H_{пл}} \cdot C$

аналогично $\Delta T_{теор} \ll \Delta T_{практ.}$

$\Delta T_{кип} = \frac{RT_{кип}^2 M_0}{1000 \Delta H_{пар}} \cdot C$

4. Тепловой эффект реакции нейтрализации - тепловой эффект р-ции нейтр. сильн. к-ты сильным основанием в разб р-рах практически не зависит от хим. природы к-ты и основания. ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$)

5. Полимеризм между каталитическим действием к-т и их электр-ть

Основные положения т. Аррениуса:

(1) при растворении молекулы неорганических и орг. солей, к-т и осн. диссоциируют на ионы.

(2) диссоциация молекул на ионы явл. неполной, т.е. лишь некоторая доля α (степень диссоциации) молекул э-та распадается на ионы.
 $i = 1 + \alpha(i-1)$

(3) к процессу электр. диссоц. применим 3-и действующих масс.

$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1-\alpha)}$

Недостатки

1. не учит. ион-дипольное взаимодействие (т.е. с диполями р-ля)
2. не учит. ион-ионное взаимодействие (т.е. частицы - ир, газ)

Электролиты:

Циофобры (NaCl) - "несущие ионы"

Ционогены (NaF) - потенциальные эи-ты.

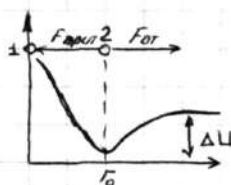
③ Энергия и тепловой эффект образования кристаллической решётки. Уравнения Борна. Цикл Борна.

Энергия кристаллической решётки - работа, кот. надо затратить для разрушения кристалла на ионы, бесконечно удаленные др от друга.

$$\Delta G = \Delta H - \Delta ST$$

← тепловой эффект крист. решётки.

Метод Борна:



Ум. 2 иона $z_1 e_0$ и $z_2 e_0$

$$F_{\text{прит}} = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$F_{\text{отт}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad B \text{ и } n - \text{const}, \quad n > 1$$

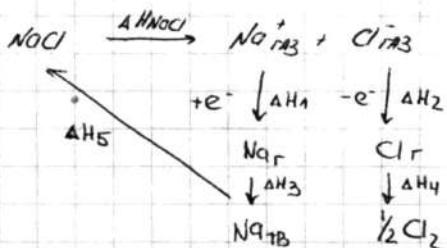
$$F = F_{\text{пр}} + F_{\text{отт}} = \frac{B}{r^{n+1}} - \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

т.к. $F = -\frac{dU}{dr} \Rightarrow \Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} F dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r} \right]_{r_0}^{\infty} + \frac{B}{n} \left[\frac{1}{r^n} \right]_{r_0}^{\infty} \Rightarrow \Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$

надо учесть, что есть некая решётка:

$$\Delta U = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right), \quad A - \text{константа Моделунга}$$

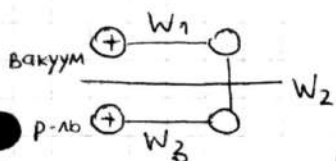
Цикл Борна:



④ Энергия и тепловой эффект сольватации. Расчёт энергии сольватации. Уравнение Борна - Бьеррума. Реальная и химическая энергия сольватации

Энергия сольватации - выигрыш энергии при переводе 1 моля ионов в р-р из вакуума

Метод Борна: - ионы - шарики радиуса r_i , r -ль - сплошная среда с ϵ



$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r^2} \Rightarrow \chi = \frac{q}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r^2} \text{ - напряжённость поля}$$

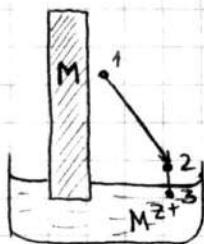
$$\varphi = - \int_{\infty}^{r_0} \frac{q}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r^2} dr = \frac{q}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r}$$

$$W_1 = - \frac{q^2}{8\pi \epsilon_0 r_i}, \quad W_3 = \frac{z_i^2 \cdot e_0^2}{8\pi \epsilon \epsilon_0 r_i}$$

$$-\Delta G = N_A \cdot \frac{z_i^2 \cdot e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p \text{ - тепловой эффект сольватации.}$$

$$-\Delta H_S = N_A \frac{z_i^2 \cdot e_0^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \left(\frac{d\epsilon}{dT} \right) \right) \text{ - ур Берна - Бьеррума.}$$



Цикл: испаряем 1 моль ат. Me ($\Delta G_{\text{субл}}$) \rightarrow

ионизируем эти атомы в точке 1 вблизи

поверхн. Me: $\Delta G_{\text{ион}} = zWe \leftarrow$ раб. вых e^- из Me

$M^{z+}: 1 \rightarrow 2: N_A z e_0 \cdot \Delta_M^p \psi = z F \Delta_M^p \psi$

Нуж реальная энергия сольватации M^{z+} ($\Delta G_S^{\text{ре}}$)

- энергетический эффект, соотв. внесению

иона Me^{z+} в р-р

Химическая энергия сольватации ($\Delta G_S^{\text{хим}}$) - изменение свободной энергии, обусловленное только взаимодействием ионов с диполями r -ля и отнесённое к 1 молю ионов

$$\Delta G_S^{\text{реал}} = \Delta G_S^{\text{хим}} + z_i F \chi \leftarrow \text{поверхностный потенциал.}$$

5) Активность, коэффициенты активности. Их средние значения и связь с соответствующими значениями отдельных ионов. Правило ионной силы!

Активность вводится через ур-е: $\mu = \mu^0 + RT \ln a$ ← активность ЭЛ-ТА
 стандартное значение хим. потенциала при $a=1$

Для равновесия: $M_0, A_0 \rightleftharpoons \nu_+ M^{z_+} + \nu_- M^{z_-}$

Связь активности ЭЛ-ТА с акт. отдельн. ионов: $a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$

коэфф. активности:

$a_{i,m} = \gamma_{i,m} \frac{m_i}{m^0}$ ← моляльность р-ра $a_{i,c} = f_c \cdot \frac{c_i}{c^0}$ ← молярность $a_{i,N} = f_i^{(N)} N_i$ ← молярная доля р-ств. в.в.

Рациональный коэффициент активности ($f_i^{(N)}$) характеризует изменение энергии Гиббса при переносе иона из идеального р-ра в реальный и выражается формулой: $f_i^{(N)} = \exp\left(\frac{\mu - \mu_{ид}}{RT}\right)$

Средняя активность - среднегеом. из активностей ионов, сост. исл. ЭЛ-Т.
 $a_{\pm} = a_{\pm}^{ид} = \sqrt{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}}$

Средний коэффициент активности: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

Ионная сила (хар-ка влияния всех присутствующих в р-ре ионов на коэффициент активности) - полусумма произведений концентраций каждого иона на квадрат его заряда

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i z_i^2)$$

Правило: величина γ_{\pm} для 1,1-валентного ЭЛ-ТА не зависит от природы ЭЛ-ТА и определяется только значением I.

6) Теория Дебая и Хюккеля. Вывод ур-ий для потенциала ионной сферы. Различные приближения при расчёте коэффициента активности. Современные представления о теории р-р-ов сильных электролитов.

ПРИБЛИЖЕНИЕ!

1. Молекулы р-р-о имеют точечные размеры
2. Распределение Максвелл - Больцмана
3. Сильные э-ты диссоциируют нацело
4. Р-р-о - сплошная среда с диэлектрической проницаемостью
5. Ионы взаимодействуют по 3-му закону Кулона.

Берётся 1 центральный ион - начало координат. В соответствии с 3-м законом Кулона и тепловым движением вокруг него находятся др ионы - сплошная атмосфера



Ур-е Пуассона: $\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$ ← плотность области заряда

Если локальная конц. n_i в объёме δV равна n_i , то заряд с учётом знака равен $z_i e_0$, то полный заряд в δV : $z = (\sum n_i z_i e_0) \delta V$

$$\rho = \sum z_i = \sum n_i z_i e_0$$

по М.-Б.: $n_i = n_{i0} \cdot \exp(-\frac{W}{kT})$, $W = z_i e_0 \varphi$ ← работа по созданию локальной конц. отличной от объёмной

$$n_i = n_{i0} \cdot \exp(-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}) \Rightarrow \rho = \sum z_i e_0 n_{i0} \cdot \exp(-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT})$$

$$\exp(-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}) \approx 1 - \frac{z_i e_0 \varphi}{kT} \Rightarrow \frac{z_i e_0 \varphi}{kT} \ll 1$$

$$\rho = \sum_i z_i n_{i0} e_0 (1 - \frac{z_i e_0 \varphi}{kT}) = \sum_i z_i n_{i0} e_0 - \sum_i \frac{z_i^2 n_{i0} e_0^2 \varphi}{kT}$$

= 0 - электронейтральность

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = \chi^2 \varphi, \quad \chi = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \cdot \sum (n_i z_i)^2}$$

Пусть $y = \varphi r \Rightarrow \varphi = \frac{y}{r} \Rightarrow \boxed{\frac{d^2 y}{dr^2} = \chi^2 y}$

$$y = A_1 e^{-\chi r} + A_2 e^{\chi r}$$

$$\rho = -\epsilon\epsilon_0 \frac{A_1 \chi^2 e^{-\chi r}}{r}$$

Для тонкой сферич. оболочки радиуса r и толщины δr :

$$dq = 4\pi r^2 \rho dr = -4\pi \epsilon_0 x^2 A_1 \cdot e^{-x} r dr$$

$$A_1 = \frac{z_1 \epsilon_0}{4\pi \epsilon_0 (1+x_0)} e^{-x_0} \xrightarrow{\sigma=0, \text{ т.к. ионы - точечные}} A_1 = \frac{z_1 \epsilon_0}{4\pi \epsilon_0} \Rightarrow \varphi = A_1 \cdot \frac{e^{-x}}{r} = \frac{z_1 \epsilon_0}{4\pi \epsilon_0 r} \cdot e^{-x}$$

σ -расст., до кот. могут сближаться ионы,

т.к. нас интересует потенциал только ионной атмосферы:

$$\varphi_0 = (\varphi - \varphi_i)_{r \rightarrow 0} = \frac{z_1 \epsilon_0}{4\pi \epsilon_0} \left(\frac{e^{-x} - 1}{r} \right)_{r \rightarrow 0} = - \frac{z_1 \epsilon_0}{4\pi \epsilon_0} x$$

$$\Delta U = \int \varphi dq = - \frac{z_1^2 \epsilon_0^2 x}{8\pi \epsilon_0}$$

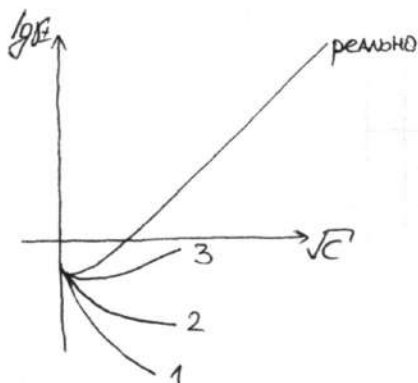
Различные приближения:

Средний коэф. сжимаемости: $\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{z_1 z_2}{z_1 z_2}} = 1$

1. Точечные размеры: $\lg \gamma_{\pm} = -0,5 \cdot |z_1 \cdot z_2| \cdot \sqrt{I}$
Ионная сила: $I = 0,5 \sqrt{c_1 \cdot z_1^2}$

2. Собственные размеры ионов: $\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,5 |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + 0,8 \sqrt{I}}$, σ -расст., до которого могут сближ. 2 иона.

3. $\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,5 |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + 0,8 \sqrt{I}} + cI$ - учит, что $\epsilon \neq \text{const}$



Современные представления:

- Теоретический подход основан на:
 - собств. разм. ионов
 - изм. φ в р-ре в зависимости от σ
 - изм. φ вблизи ионов
 - изм. коэф. несольватир. р-ля
 - изм. структуры р-ра
 - нелинейная диссоциация

2. Эмпирика: $\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + 0,8 \sqrt{I}} + cI + dI^2$

Харнед и Оуэн

7) Явления переноса в р-рах электролитов. Диффузионные явления, диффузионный потенциал. Ур-е Нернста - Эйнштейна

Неравновесные явл. Возникают:

1. Диффузия - возникает из-за $\text{grad } C_i$;

2. миграция - внутри эл. поля, кот. вызыв. попр. движ. заряж. частиц

1. Поток диффузии: $j_d = k_d \cdot C \cdot \text{grad } \mu_i$;

Первый з-н Фика: $j_d = -D_i \cdot \text{grad } C_i$;

коэфф. диффузии:

$$D_i = k_d RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln C_i} \right)$$

$$k_d = \frac{e_0^2}{2 h N_A} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

2. $j_m = -\frac{z_i}{|z_i|} U_i \cdot C \cdot \text{grad } \Psi$; U_i - эл. подвижность иона

$j' = j_d + j_m \Rightarrow$ в равновесии $j' = 0$; $j_m = -j_d$

$$-k_d C \text{grad } \mu_i = -\frac{z_i}{|z_i|} U_i C \text{grad } \Psi$$

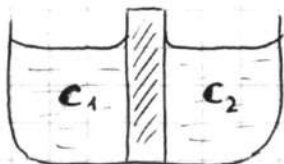
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + F z_i \Psi \Rightarrow \text{grad } \bar{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + F z_i \text{grad } \Psi = 0$$

$$\text{grad } \Psi = -\frac{\text{grad } \mu_i}{F z_i} \Rightarrow k_d = \frac{1}{F |z_i|} U_i$$

$$D_i = + \frac{RT U_i}{F |z_i|} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln C_i} \right)$$

$$C \rightarrow 0, f \rightarrow 1. D_i = D_i^0 \text{ и } U_i = U_i^0$$

3-й Нернста - Эйнштейна: $D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F} U_i^0 = \frac{kT}{|z_i|} U_i^0$



$$C_1 > C_2$$



Диффузионный потенциал ($\Delta \Psi_{\text{дифф}}$) - стационарная разность потенциалов, между р-рам с разной конц.

$$\Delta \Psi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

НОТОК УОНОВ:

$$J_1 = -D_1^0 \text{grad} C_1 - \frac{z_1 F}{RT} D_1^0 C_1 \text{grad} \varphi$$

$$J_2 = -D_2^0 \text{grad} C_2 + \frac{z_2 F}{RT} D_2^0 C_2 \text{grad} \varphi$$

$$\text{grad} \varphi = \frac{D_1^0 - D_2^0}{D_1^0 + D_2^0} \cdot \frac{RT}{z_1 F} \text{grad} \ln C$$

$$\text{grad} \varphi = - \frac{U_1^0 - U_2^0}{U_1^0 + U_2^0} \frac{RT}{z_1 F} \text{grad} \ln C$$

⇓

$$\Delta \varphi_{\text{гальв.}} = - \frac{RT}{z_1 F} \frac{U_1^0 - U_2^0}{U_1^0 + U_2^0} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

3) Удельная и эквивалентная электропроводность р-ров электролитов. Скорость движения ионов, числа переноса, подвижности. Формула Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффект.

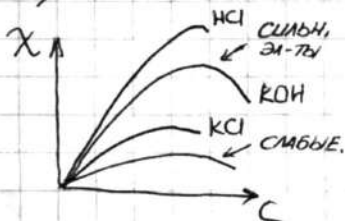
Электропроводность р-ра электролита обеспечивается за счёт потоков миграции ионов, присутствующих в р-ре

$$R_{p,ra} = \frac{\rho l}{S}, \quad \rho - \text{уд. сопрот.}, \quad l - \text{длина между эл-дами}$$

S - площадь электродов.

Удельная электропроводность: $\chi = \frac{1}{\rho}$; $[\chi] = \left[\frac{l}{RS} \right] = \left[\frac{cm}{m} \right]$

Характеризует электропроводность $\chi_{p,ra}$, заключённого между двумя // -ными эл-дами, имеющими $S \text{ м}^2$ и расположенными на расстоянии $l \text{ м}$ друг от друга.

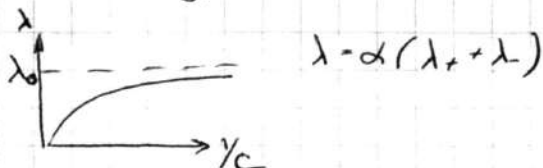


При $\uparrow C \uparrow \chi$ (т.к. \uparrow число ионов в р-ре) потом \downarrow (т.к. чем $> C$, тем сильнее ион-ионное в-е. \Rightarrow замедл. движ. ионов)

Эквивалентная эл.: $\lambda = \frac{\chi}{Cz_{+}v_{+}} = \frac{\chi}{Cz_{-}v_{-}}$ - ^{свободн.} электропроводн. $\chi_{p,ra}$, содерж. 1 экв расств. в-ва и нах между // электродами на расст. 1 м друг от друга

$$[\lambda] = \frac{cm}{m \cdot T/экв}, \quad cm = cm^{-1}$$

Чем $< C_{p,ra}$, тем $> S$ эл-ов покр. р-ром $\Rightarrow \downarrow$ ионов в V с его разведением \Rightarrow если бы потоки миграции не зав. от ион-ионного в-е, то $\lambda = const \forall C$



Закон Кольрауша: в р-ре электролита катион и анион переносят ток независимо друг от друга

$\lambda = \lambda_{+} + \lambda_{-}$ ← подвижность ионов.

Для нахождения λ_{\pm} отдельного иона нужно знать долю тока, переносим. этими ионами.

Число переноса (ϵ_i) - число г-эков иона, переносимого в напр. катода (или анода) при прохождении в р-ре 1ка эл-во)

$$\epsilon_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad ; \quad \epsilon_- = \frac{i_-}{i} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Два эффекта, тормозящих движ. ц. иона:

1. Электрофоретический эффект - связан с тем, что ц. ион движется не в неподвижной среде, а в потоке встречных ионов \Rightarrow его движ. замедлено.
2. Релаксационный эффект - с течением времени ион. атм. разруш. и ц. ион смещается, но на него действует возвращ. сила, что опять тормозит движение центр. иона.

⑨ Электрохимический потенциал и условие электрохимического равновесия на границе раздела фаз. Поверхностный, внешний и внутренний потенциалы, разности потенциалов, Гальвани и вольты, электродный потенциал. Уравнение Нернста

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i R \varphi \quad ; \quad \bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{T, p, z_i} \quad \begin{matrix} \text{если} \\ \text{есть поле} \end{matrix}$$

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + F \sum z_i \varphi dN_i$$

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha \quad - \alpha \text{ означает, что это внутренний потенциал фазы } \alpha$$

Потенциал складывается из электрохим. потенциала (μ_i) и внутреннего потенциала ($\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$)
 Внешн. \nearrow \longleftarrow поверхностный

Экспериментально можно определить работу переноса только реальных частиц поэтому в опытах измеряют разность эл. потенциалов, относ. к фазам α и β

$$\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) + (\varphi^\beta - \varphi^\alpha) z_i F$$

Электрически разность можно определить только между (-) в одн. по хим. составу фазах, когда $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

Гальвани-потенциал - разность внутр. потенциалов на гр. 2 фаз.
 $\Delta_\alpha^\beta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$ - нельзя измерить

Вольт-потенциал - р. внешних потенциалов - можно измерить
 $\Delta_M^{M_2} \psi = \psi^{M_2} - \psi^{M_1}$

Электродный потенциал - ЭДС эл.-хим. цепи, построенн. из станд. водородного эл.-да и эл.-да ок-ред полуреакции

Стандартный эл. потенциал $Pt, H_2 / HCl, p_r(z) / M_1 / Pt$

Относительный эл. потенциал - построен с помощью "разв." выбранного эл.-да сравнения.

Ур-е Нернста: $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \sum \frac{\sigma_{i,ox}}{\sigma_{i,red}}$

10) Типы электродов. Эл-ды сравнения (водородный, каломельный).
 Классификация электрохим. цепей: физические, химические, концентрационные, цепи с переносом и без переноса

I род: - восст. форма - Me, окисл. форма - прост. или комплексная соль M^{n+}

Потенциал зависит от катиона или аниона, которые сами участвуют в ОВР.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_m} \leftarrow \begin{array}{l} \text{активность потенциал} \\ \text{опред. иона в р-ре} \end{array}$$

II род: металл покрыт слоем его труднорастворимой соли. Р-р содержит анионы этой соли (или OH^-)

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{M^{z_1+}} = E^{0'} + \frac{RT \ln L_s}{z_1 \cdot \nu_1 F} - \frac{\nu_2 RT}{z_1 \cdot \nu_2 F} \ln a_{A^{z_2-}} =$$

$$= E^0 - \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{A^{z_2-}}$$

← станд. эл. пот. эл-да II рода.

Потенциал не зависит от аниона, не принимающего участие в ОВР.

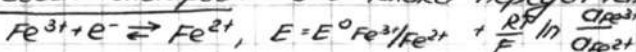
Хлорсеребряный: $HgCl + e^- \rightarrow Hg + Cl^-$

Каломельный: $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$; $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$

III род: металл находится в контакте с двумя труднораств. солями.

Потенциал определяет катион, который сам не принимает участие в ОВР.

Окисл. - восст. электрод: - не только передатчик e^-



Газовые эл-ды: инертный Me, к которому подв. з/х окт.

газ, молекулы газа сорбируются и на распад на ат., которые уч. в р-ции.

Водородный: $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$

$Fe, H_2 (p=1) / H_3O^+ (a_{H^+}=1) || H_3O^+ (a_{H^+}) / H_2 (p), Pt$

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

Классификация электрохимических цепей:

I. По источнику электрической энергии:

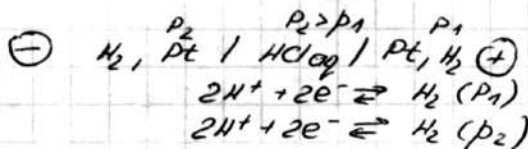
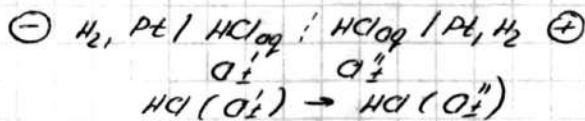
- Физические - различие в физ. сост. 2-х одинаковых по сост. эл-дов, погружённых в один и тот же р-р.
 - А) Амторгические цепи - менее стаб. амторг. модиф. обесп. менее устойчивое состояние эл-да.
 - Б) Гравитационные - больш. высота столба нр даёт большую потенциальную энергию по сравн с эл-ом с меньшей высотой
- Химические цепи - источник эл. энергии - своб. энергия хим. реакции, протек. в эл.х. ячейке.

II. По наличию или отсутствию границ раздела между р-рами:

- с переносом - $Cu | Zn | ZnSO_4 ; CuSO_4 | Cu$
(эл-т Даниэля - Якоби)

- без переноса : $Hg | K_2HgCl_4 | KCl | AgCl, Ag$
эл-т Вестона: $Pt | Cd(Hg), CdSO_4 | Hg_2SO_4, Hg | Pt$
 $Cd + Hg_2SO_4 = Cd^{2+} + SO_4^{2-} + 2Hg$

- концентрационные - обо эл-да идентичн как по хим., так и по физ. составу. Отлич. только конц. ок и ред



① Термодинамика гальванического эл-та. Применение ур-я Гибса - Гельмгольца. Измерение теплового эффекта и энтропии реакции методом ЭДС.

Гальванический эл-т - электрохимическая цепь в которых хим. реакции протекают самопроизвольно ($E > 0$)

при $p = \text{const}$: ур-е Гиббса - Гельмгольца:

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \frac{d(\Delta_r G)}{dT}$$

$$\downarrow \div nF$$

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}, \text{ т.к. } \Delta G = -nFE$$

$$\text{т.к. } \frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S', \text{ то } \frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF} \Rightarrow \Delta S = nF \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta H = \frac{1}{nF} nF \left(T \frac{dE}{dT} - E \right)$$

Температурный коэфф. ЭДС характеризует изменение энтропии в ходе соотв хим. р-ции, а величина ΔH - общий тепловой эффект р-ции при ее обратим протекании в усл. $p = \text{const}$.

