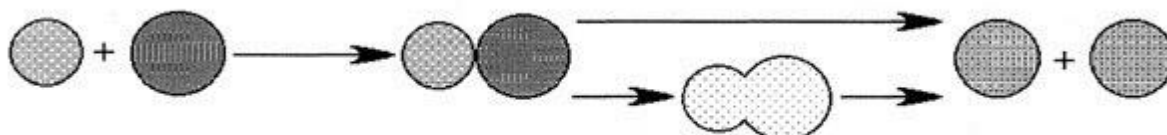
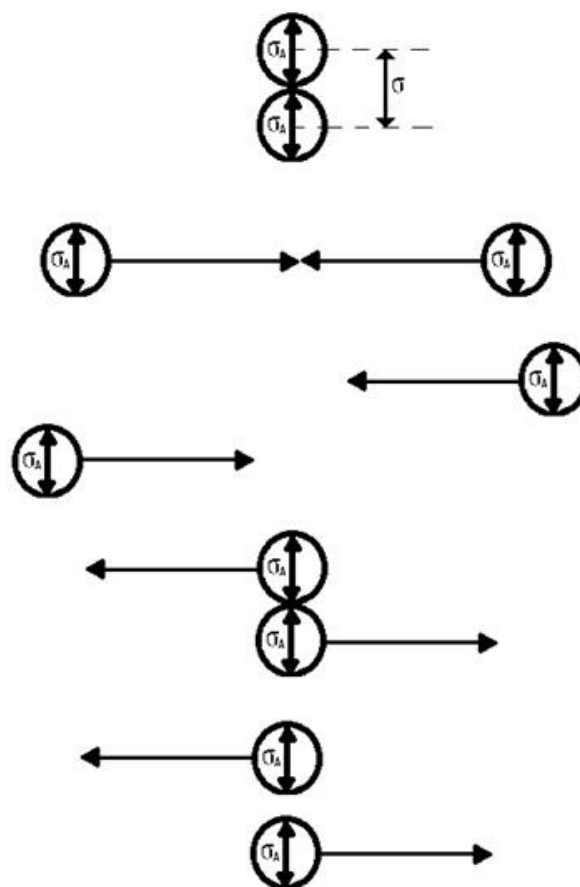


Л. Л. Макарова



Химическая кинетика и катализ



Ижевск 2019

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Удмуртский Государственный университет

Л. Л. Макарова

Химическая кинетика и катализ

учебно-методическое пособие

Ижевск 2019

УДК 544.4 (075.8)

ББК 24.542я73

М 152

Рецензент: кандидат химических наук, доцент Рылкина М. В.

Макарова Л. Л.

М 152 Химическая кинетика и катализ: Учебно-методическое пособие.
Ижевск: Изд. центр «Удмуртский университет», 2019. -144с.

Пособие подготовлено в соответствии с рабочей программой дисциплины «Физическая химия». Предназначено для студентов направления подготовки бакалавриата 04.03.01 Химия. Будет полезно также студентам других специальностей, изучающих курс «Физическая химия».

Раздел «Физической химии» «Химическая кинетика и катализ» изучается студентами в IV семестре.

В пособии достаточно полно изложены основные понятия и положения химической кинетики простых и сложных, фотохимических и цепных реакций. Рассмотрены теоретические представления химической кинетики в виде теории активных столкновений и теории активированного комплекса. В последней 4 главе представлены кинетические закономерности и механизм гомогенных и гетерогенных каталитических процессов. После каждой главы даны контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения.

УДК 544.4(075.8)

ББК 24.542я73

© Л. Л. Макарова, 2019

© Удмуртский Госуниверситет, 2019

Оглавление

| | |
|--|----|
| Глава 1 Основные положения и понятия химической кинетики | 6 |
| §1.1. Основные понятия химической кинетики: скорость реакции, порядок и молекулярность реакции, основной постулат кинетики | 6 |
| §1.2. Кинетическая классификация простых необратимых реакций, протекающих в статических условиях | 15 |
| 1.2.1. Необратимые реакции нулевого порядка | 16 |
| 1.2.2. Необратимые реакции первого порядка | 17 |
| 1.2.3. Необратимые реакции второго порядка | 19 |
| 1.2.4. Необратимые реакции третьего порядка | 21 |
| 1.2.5. Необратимые реакции n-го порядка | 22 |
| §1.3. Экспериментальные методы определения порядка реакции | 25 |
| 1.3.1. Метод подстановки | 25 |
| 1.3.2. Графический метод | 26 |
| 1.3.3. Метод по периоду полураспада – метод Оствальда-Нойенса | 27 |
| 1.3.4. Метод избытка (метод изолирования) | 29 |
| 1.3.5. Метод Вант-Гоффа | 30 |
| §1.4. Кинетическая классификация сложных реакций | 36 |
| 1.4.1. Обратимые реакции первого порядка | 36 |
| 1.4.2. Параллельные химические реакции | 38 |
| 1.4.3. Последовательные реакции | 40 |
| 1.4.4. Сопряженные реакции | 43 |
| 1.4.5. Реакции в потоке | 45 |
| Глава 2 Теоретические представления химической кинетики | 48 |
| §2.1. Влияние температуры на скорость химической реакции | 48 |
| §2.2. Теория активных столкновений | 56 |
| §2.3. Теория активированного комплекса, или теория переходного состояния | 65 |

| | |
|--|------------|
| §2.4. Теория мономолекулярных реакций | 74 |
| §2.5. О тримолекулярных реакциях | 82 |
| §2.6 Реакции в растворах. | 85 |
| §2.7. Солевые эффекты | 90 |
| Глава 3 Фотохимические и цепные реакции | 96 |
| §3.1. Фотохимические реакции | 96 |
| §3.2. Цепные реакции | 101 |
| Глава 4 Катализ | 105 |
| §4.1. Основные понятия о катализе | 105 |
| §4.2. Свойства катализаторов | 113 |
| 4.2.1. Специфичность | 113 |
| 4.2.2. Универсальность | 113 |
| 4.2.3. Избирательность или селективность | 113 |
| 4.2.4. Соотношение Бренстеда-Поляни | 115 |
| §4.3. Гомогенный катализ | 118 |
| 4.3.1. Кинетические закономерности, механизм | 118 |
| 4.3.2. О кислотно-основном катализе | 125 |
| 4.3.3. Автокаталитические реакции | 127 |
| §4.4. Гетерогенный катализ | 130 |
| 4.4.1. Мультиплетная теория Баландина | 135 |
| Список литературы | 143 |

Глава 1 Основные положения и понятия химической кинетики

§1.1. Основные понятия химической кинетики: химические реакции, порядок и молекулярность, основной постулат кинетики

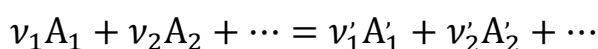
Химической кинетикой называется раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, в зависимости от различных факторов (концентрации, температуры, давления и т.д.), то есть **химическая кинетика** - это учение о скорости химических реакций. Если термодинамика решает вопрос о возможности или невозможности протекания процессов, не говоря об их скорости, то химическая кинетика решает вопрос, в каком направлении и с какой скоростью пойдет данный возможный процесс.

Изучение кинетики реакций представляет собой большой интерес, как с теоретической стороны, так и с практической. Зная основные особенности кинетики той или иной реакции, можно судить о механизме этой реакции, то есть решать вопрос, через какие стадии, с образованием каких промежуточных продуктов протекает реакция. В свою очередь знание механизма и зависимости скорости реакции от различных факторов дает возможность управлять ходом химического процесса. В технологии это очень важно, так как от скорости процесса зависит производительность оборудования, реакторов, то есть количество вырабатываемой продукции в единицу времени. Кроме того, от внешних условий зависит соотношение продуктов, если протекающая реакция дает несколько направлений с различными конечными веществами. Иначе говоря, от знания кинетики последовательных и параллельных стадий химического процесса зависит качество выпускаемого продукта, его чистота.

В производственных процессах важно знать, с какой скоростью и по какому направлению будет протекать химическая реакция, как нужно изменить условия протекания реакции, чтобы направить ее в нужном направлении с нужной скоростью.

Имеется несколько определений понятия скорости химической реакции.

Скоростью химической реакции называется количество вещества, вступающего в химическую реакцию в единицу времени. Количественно наиболее удобно характеризовать скорость изменением концентрации в единицу времени, или более строгое определение скорости химической реакции - изменение числа молекул данного сорта в единицу времени. Предположим, что рассматривается реакция



Очевидно, что совершенно безразлично, что взять за основу при определении скорости реакции: концентрацию исходных веществ A_1 или A_2 , либо конечных A'_1 и A'_2 , так как в соответствии с химическим уравнением в ходе

реакции количества A_1 и A_2 будут уменьшаться, а A'_1 и A'_2 возрастать строго соответственно. Кроме того, безразлично, взять ли для выражения скорости оба вещества или только одно из них. Это связано с тем, что при реакции на каждые ν_1 молекул вещества A_1 , вступивших в реакцию, приходится строго ν_2 молекул вещества A_2 , или на каждые ν_1 молекул A_1 образуется ν'_1 молекул A'_1 (или ν'_2 молекул A'_2). Схематично это можно представить на рисунке 1.

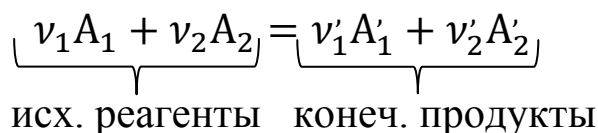
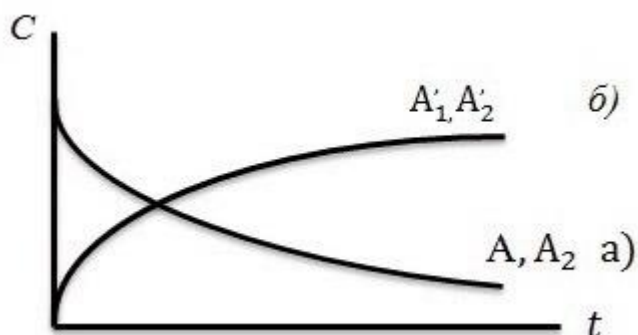
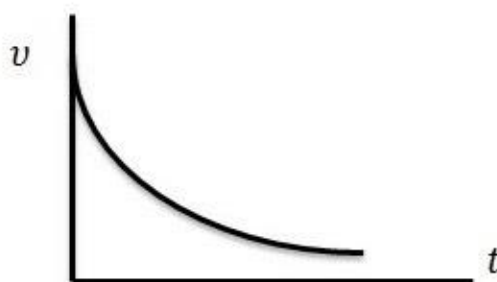


Рис. 1. График зависимости концентрации исходных (а) и конечных (б) веществ от времени



Из этой схемы видно, что по мере расходования веществ скорость реакции в общем случае уменьшается и при полном исчезновении одного из них (исходных) становится равной нулю (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость скорости реакции от времени



Отсюда следует, что скорость реакции будет разной в зависимости от того, к какому промежутку времени ее относят.

В соответствии с определением, среднюю скорость химической реакции можно записать следующим выражением в промежутки времени от t_1 до t_2 :

$$\bar{v} = \frac{C_2^{\text{кон}} - C_1^{\text{кон}}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C^{\text{кон}}}{\Delta t}, \text{ или } \bar{v} = -\frac{C_2^{\text{нач}} - C_1^{\text{нач}}}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C^{\text{нач}}}{\Delta t}.$$

Если же отнести эти изменения концентраций к бесконечно малым изменениям концентрации (dc) и бесконечно малым промежуткам времени (dt), то получим истинную скорость реакции:

$$v = -\frac{dc^{\text{нач}}}{dt} = \frac{dc^{\text{кон}}}{dt}.$$

Для характеристики реакции лучше всего оперировать истинными скоростями. Скорость реакции всегда считается величиной положительной, поэтому, когда измеряется убыль концентрации начальных веществ, она берется со знаком минус, как это видно из уравнения.

Из определения скорости химической реакции (скорость химической реакции – это количество молекул, реагирующих в единицу времени) и из ее математического выражения видно, что скорость – это первая производная концентрации по времени. Поэтому, построив график зависимости концентрации от времени, и проведя касательные можно найти истинную скорость химической реакции.

Если взять одно и то же количество молекул реагирующих веществ, но содержащихся в разных объёмах, то, очевидно, что, хотя число реагирующих частиц будет одинаковым, но концентрации их будут разными.

Поэтому для сопоставления скоростей различных реакций число реагирующих молекул (или число молей) относят к единице объёма.

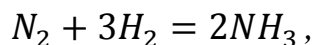
Поэтому, обозначив n число молей вещества, вступивших в реакцию, выражения для скорости необходимо записать так:

$$v = -\frac{dn^{\text{нач}}}{dt \cdot V} = \frac{dn^{\text{кон}}}{dt \cdot V} \text{ где } V - \text{объем, или с учетом, что } \frac{n}{V} = C,$$

$$v = -\frac{dc^{\text{нач}}}{dt} = \frac{dc^{\text{кон}}}{dt}.$$

Но последнее выражение верно в том случае, когда объём реакционной системы в ходе реакции не изменяется. Последнее уравнение применяют для описания реакций в растворах.

Следует отметить, что численное значение скорости химической реакции будет иметь разное значение в зависимости от способа ее измерения. Если рассмотреть реакцию:



то видно, что скорость образования аммиака вдвое больше, чем скорость исчезновения азота, а скорость исчезновения азота втрое меньше скорости исчезновения водорода.

Следовательно, скорость, измерения по убыли концентрации азота, не равна скорости, измеренной по убыли концентрации водорода. Чтобы избежать подобной неоднозначности, были введены два понятия:

1. Скорость реакции по данному веществу:

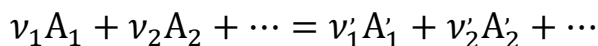
$$v_i = \frac{dn_i}{V \cdot dt} \quad \left(\frac{dn_{H_2}}{V dt} \neq \frac{dn_{N_2}}{V dt} \right)$$

2. Скорость реакции в целом (или просто скорость реакции)

$$v = \pm \frac{dn_i}{v_i V \cdot dt} = - \frac{dn_{N_2}}{V \cdot dt} = - \frac{dn_{H_2}}{3V \cdot dt} = \frac{dn_{NH_3}}{2V \cdot dt},$$

где v_i – стехиометрический коэффициент реакции.

Для общей реакции



$$v = - \frac{dn_{A_1}}{v_1 V \cdot dt} = - \frac{dn_{A_2}}{v_2 V \cdot dt} = \dots = \frac{dn_{A'_1}}{v'_1 V \cdot dt} = \frac{dn_{A'_2}}{v'_2 V \cdot dt}$$

Выражение $\frac{dn_i}{v_i}$ называется химической переменной χ , или пробегом реакции. Тогда скорость реакции можно записать $v = \frac{d\chi}{dt}$.

Какие же условия определяют возможность протекания реакции? Для простоты рассуждений будем рассматривать реакцию в газовой фазе. Очевидно, что необходимым условием взаимодействия между молекулами исходных веществ является их взаимное столкновение, то есть сближение до такого расстояния, при котором электроны и атомы одной молекулы попадают в сферу действия электрических полей, возбуждаемых другими молекулами.

Понятно, что не каждое столкновение приводит к такому взаимодействию. Число столкновений между молекулами в газах очень велико (до 10 млрд./сек), а скорость химических реакций примерно в 1 миллион раз меньше. Иначе говоря, только какая-то доля столкновений приводит к химическим взаимодействиям. Независимо от того, какие именно столкновения приводят к химическому взаимодействию (этот вопрос мы рассмотрим позднее) можно сделать вывод о том, что, чем больше будет при данных внешних условиях столкновений, то есть больше число случаев взаимодействия между молекулами, а значит и больше скорость химической реакции.

С другой стороны, очевидно, что, чем больше число молекул, то есть чем выше их концентрация, тем чаще они сталкиваются, тем выше скорость реакции. Опыт показывает, что чаще всего для гомогенных реакций при постоянных температуре и объёме скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в некоторых степенях (n_i), (которые в простейшем случае равны коэффициентам перед этими веществами в химическом уравнении):

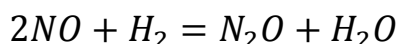
$$v = k[A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2}.$$

Это правило определяет влияние концентраций на скорость реакции и является **основным постулатом** химической кинетики, которое является следствием закона действующих масс, связывающим константу равновесия с

концентрациями исходных веществ и конечных продуктов. В то же время уравнение выражения зависимости скорости химической реакции от различных факторов, например, от концентрации реагирующих веществ называют **кинетическим уравнением химической реакции**.

Для многих газовых реакций основной постулат является строгим, а показатели степени при концентрации в уравнении совпадают с коэффициентами в уравнении химической реакции.

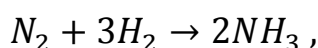
Например, для реакции:



$$v = kC_{NO}^2 C_{H_2} .$$

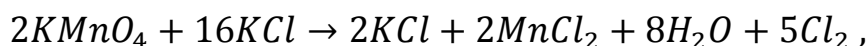
Показатели степени, в которых концентрация данного вещества входит в кинетическое уравнение, называют **порядком реакции**. Константу k в этом уравнении называют константой скорости реакции. Смысл ее виден из уравнения: если принять, что концентрации всех реагирующих веществ равны единице, тогда $v = k$, то есть k – это скорость реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ, то есть это удельная скорость химической реакции.

Химическую реакцию, как известно, принято записывать в форме **стехиометрического уравнения**. Последнее представляет собой простейшее отношение числа молекул реагентов и продуктов и является количественным соотношением между исходными реагентами и продуктами. Нельзя считать, что стехиометрическое уравнение обязательно отражает механизм молекулярного процесса. Так, например, уравнение химической реакции для производства аммиака имеет вид:



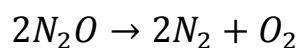
но это вовсе не означает, что три молекулы водорода и одна молекула азота одновременно сталкиваясь, дают две молекулы аммиака.

Уравнение реакции

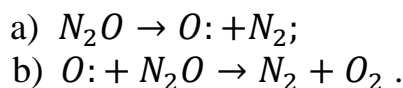


очень мало говорит о ее механизме, но является стехиометрическим, так как дает количественное соотношение веществ. Стехиометрические коэффициенты веществ часто не совпадают с порядком реакции, порядок реакции всегда определяют экспериментально.

Для многих реакций стехиометрическое уравнение создает впечатление, что реакция намного проще, чем в действительности. Так, термическое разложение оксида азота



происходит в две стадии:

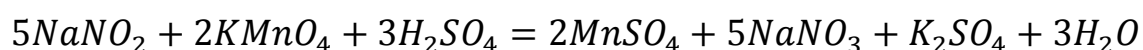


В этом простом случае сумма двух элементарных процессов составляет стехиометрическое уравнение. Многие другие процессы гораздо сложнее, и алгебраическая сумма элементарных процессов так запутана, что не дает стехиометрического уравнения.

Химические реакции в зависимости от особенностей их кинетики классифицируют по признаку *молекулярности* и по признаку *порядка реакции*.

Молекулярность реакции – это число молекул, одновременным взаимодействием между которыми и определяется акт химического превращения. Строго говоря, понятие о молекулярности приложимо только к элементарным реакциям, протекающим в одну стадию.

По молекулярности реакции делятся на одномолекулярные (мономолекулярные), бимолекулярные (двухмолекулярные) и тримолекулярные (трехмолекулярные). Вообще говоря, можно сказать и о более высокой молекулярности реакции, но одновременные столкновения уже трех молекул, тем более разного сорта, редки, а четырех и более не встречаются. В тех случаях, когда по уравнению реакции в ней одновременно участвует большое число молекул, то такая реакция осуществляется стадийно с участием небольшого числа частиц. В сложных многостадийных реакциях можно говорить только о молекулярности стадии. Например, реакция



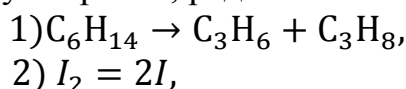
должна была бы быть десятимолекулярной, однако, одновременное столкновение десяти молекул разного сорта маловероятно, и поэтому более вероятно, что реакция протекает по стадиям, в которых участвуют по две-три частицы.

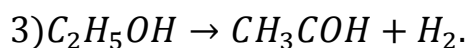
Даже такая, казалось бы, простая реакция $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

не трёхмолекулярна, а протекает в несколько стадий.

Рассмотрим примеры реакций разной молекулярности:

1. Мономолекулярные реакции – это такие, в которых в химическом акте участвует только одна молекула (изомеризация, диссоциация, внутримолекулярная перегруппировка, радиоактивный распад); Например,

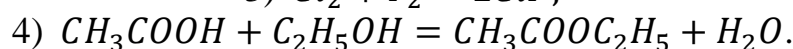
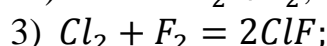
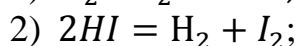
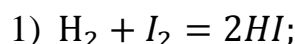




Скорость мономолекулярной реакции $v = \frac{dC}{dt} = kC$, тогда размерность $k = \frac{dC}{dt \cdot C} [t^{-1}]$,

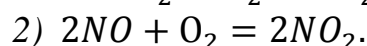
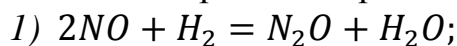
то есть константа скорости мономолекулярной реакции не зависит от концентрации вещества и имеет размерность сек^{-1} , мин^{-1} и т.п.

2. Бимолекулярные реакции - это такие, химический акт в которых совершается при столкновении одновременно двух молекул (одинаковых или различных); Например,



Скорость бимолекулярной реакции $v = kC_1C_2$, так как $v = \frac{dC_1}{dt} = \frac{dC_2}{dt}$, то можно записать $\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2$; если $C_1 = C_2$, $\frac{dC}{dt} = kC^2$; $k = \frac{dC}{dt \cdot C^2}$, размерность $k[t^{-1}][C^{-1}]$.

3. Тримолекулярные реакции - это такие, химический акт в которых совершается при столкновении одновременно трёх молекул; Например:



Скорость тримолекулярной реакции

$$v = \frac{dC}{dt} = kC_1C_2C_3 = kC_1^2C_2 = kC^3,$$

$$[k] = [t^{-1}][C^{-2}].$$

В общем, случае размерность константы скорости $k = [t^{-1}][C^{-(m-1)}]$, где m – молекулярность.

Написанные уравнения скорости реакции разных молекулярностей отвечают кинетическим уравнениям в дифференциальной форме.

Порядок реакции определяется только экспериментальным путём, так как для большинства реакций стехиометрический коэффициент не равен порядку реакции.

Порядок реакции n - величина формальная. Он может быть положительным, отрицательным, дробным. Порядок реакции нельзя предсказать.

Например для реакции, $H_2 + I_2 = 2HI$

$$v = k[H_2][I_2].$$

$$n_{(H_2)} = 1, n_{(I_2)} = 1, n_{(общ)} = 2.$$

Для, казалось бы, аналогичной реакции $H_2 + Br_2 = 2HBr$ опытным путём найдено такое кинетическое уравнение:

$$v = k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}(k_2 + [HBr][Br]^{-1}).$$

Это кинетическое уравнение говорит о сложном механизме, представленном рядом элементарных актов:

- a) $Br_2 = 2Br,$
- b) $H_2 + Br = HBr + H,$
- c) $H + Br_2 = HBr + Br,$
- d) $H + HBr = H_2 + Br,$
- e) $Br + Br = Br_2.$

Таким образом, определение порядка реакции следующее. Порядок реакции – это показатель степени при концентрации каждого вещества в основном постулате кинетики. Общий порядок реакции равен сумме частных порядков (по каждому исходному веществу)

Под «*псевдопорядком*» подразумевается кажущийся порядок реакции, формально получающийся во всех случаях, когда концентрации одного или нескольких веществ сохраняются постоянными вследствие либо большого избытка по отношению к концентрации других веществ, либо их постоянства.

Например,
 $v = k[A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2}, n = n_1 + n_2,$
 где n_1 и n_2 – частные порядки реакции, n – общий порядок.

$$\text{Если } [A_2] \gg [A_1], [A_2]^{n_2} = const, \text{ то } v = k^*[A_1]^{n_1} \quad (k^* = const)$$

где n_1 – псевдопорядок.

Например, реакция инверсии сахарозы:

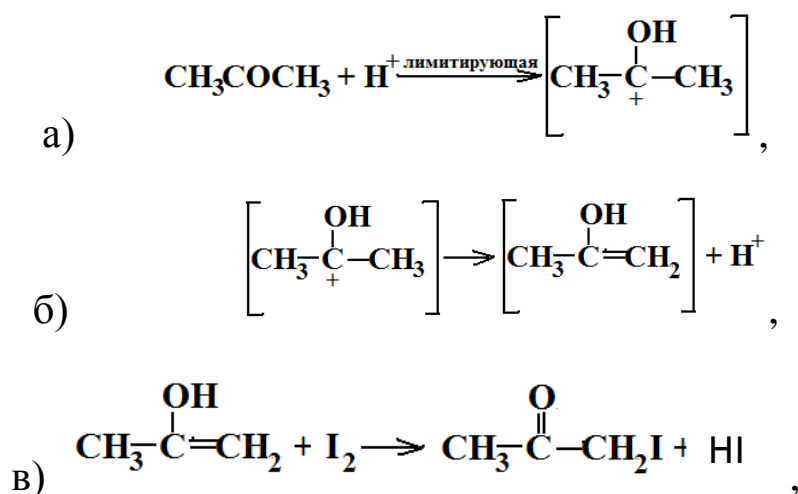


$$v = k[\text{сахароза}][H_2O]_{\text{избыток}},$$

тогда $v = k'[\text{сах}],$ получается реакция псевдо 1 – го порядка.

Порядок реакции зависит от механизма реакции, поэтому факторы, влияющие на механизм (температура, катализатор, концентрация) будут влиять и на порядок. Например, реакция йодирования ацетона протекает по первому порядку, так как скорость реакции определяется первой стадией енолизации

ацетона, то есть зависит только от концентрации ацетона. Представим механизм этой реакции.



при небольших концентрациях I_2 скорости обеих стадий соизмеримы, и реакция становится второго порядка. Изменение порядка не всегда связано с изменением механизма реакции.

Из определения скорости реакции следует, что она имеет размерность $\{[\text{концентрация}][\text{время}]^{-1}\}$.

В химической кинетике концентрацию чаще всего выражают в моль/л или молекул/см³, а время в сек. Отсюда следует $\{v\} = \{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{с}^{-1}\}$, $\{\text{молек} \cdot \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}\}$.

Вопросы для самопроверки

- 1) Что называется химической кинетикой? Что она изучает?
- 2) Что называется формальной химической кинетикой?
- 3) Какие вещества называются исходными, конечными, промежуточными?
- 4) Что называется химической реакцией?
- 5) Какие реакции называются главными (основными)? А какие побочными?
- 6) Дать определение скорости химической реакции.
- 7) Какие из следующих факторов влияют на скорость реакции: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, катализатор, растворитель, температура?
- 8) В каких случаях скорость реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени?
- 9) Имеет ли размерность, и какую константа скорости реакции?
- 10) Что называется кинетическим уравнением химической реакции?
- 11) Графическим выражением какой зависимости является кинетическая кривая?

- 12) Какие из следующих факторов влияют на константу скорости химической реакции: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, катализатор, растворитель, температура?
- 13) Что называется порядком химической реакции, молекулярностью?
- 14) Физический смысл константы, молекулярности и порядка реакции.

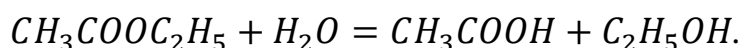
§1.2. Кинетическая классификация простых необратимых реакций, протекающих в статических условиях

Простые необратимые реакции – это реакции, скорость которых выражается степенной функцией и целыми показателями степени при концентрации исходных веществ в основном постулате кинетики. Статистические условия – это такие условия, когда реакция проводится в замкнутом объёме без направленного потока вещества.

Вследствие многостадийности и сложности большинства химических реакций, только в отдельных случаях молекулярность реакции будет говорить о механизме процесса, о количестве частиц, участвующих в элементарном акте. Поэтому для характеристики кинетики изучаемых экспериментально реакций вводится еще один признак – порядок реакции. Этот признак более формальный, чем молекулярность, но более достоверно позволяющий судить о механизме реакции в случае сложных и многостадийных процессов. Что такое порядок реакции мы уже установили при анализе математического выражения основного постулата кинетики: **порядок реакции по данному веществу** – это число равное показателю степени, в котором концентрация данного вещества входит в кинетическое уравнение $v = kC_1^{n_1}C_2^{n_2}$. Порядок различают по какому-либо одному из веществ и порядок реакции по всем веществам. В последнем случае он равен сумме показателей степеней – это порядок реакции в целом. Таким образом, порядок реакции = это понятие принципиально отличное от молекулярности.

Для установления тонкого механизма химических реакций считали, что молекулярность и порядок реакции совпадают между собой. Действительно, из разнообразных примеров можно увидеть, что мономолекулярные реакции – это реакции первого порядка, бимолекулярные – второго, тримолекулярные – третьего. Однако, это не всегда так, и реакция может быть первого порядка, но не мономолекулярной, а бимолекулярной.

Например: омыление эфира в избытке воды, когда $C_{H_2O} = const$.



Это реакция бимолекулярная первого порядка. Скорость этой реакции зависит только от концентрации эфира, и эта реакция является реакцией первого порядка, тогда, как точно установлено, что она – бимолекулярная.

Таким образом, молекулярность и порядок совпадают только для простых реакций и не являются понятиями идентичными.

Порядок реакции характеризует формально-кинетическую зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, а **молекулярность** – элементарный механизм простых реакций или отдельных стадий сложных реакций.

По порядку реакции делятся на реакции нулевого, первого, второго, третьего порядков, более высоких порядков реакции встречаются редко. Бывают реакции дробных порядков и отрицательных порядков (это реакции при гетерогенном катализе с адсорбционной стадией).

Рассмотрим кинетику необратимых простых односторонних реакций разных порядков.

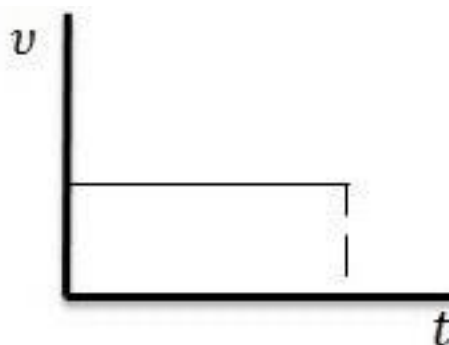
1.2.1. Необратимые реакции нулевого порядка

Из уравнения основного постулата кинетики видно, что

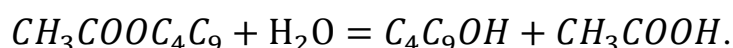
$$v = kC_A^0 C_B^0 = k,$$

то есть скорость реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ и равна константе скорости, то есть является величиной постоянной.

Рис.3. График зависимости скорости реакции v от времени t для необратимых реакций нулевого порядка



Пример такой реакции – омыление уксусно-бутилового эфира в H_2O :



Этот эфир не растворим в воде, и его слой плавает на поверхности воды. Поэтому в слое воды концентрация эфира постоянна и не зависит от общего его количества в системе, почему и получается нулевой порядок по эфиру. Нулевой порядок по воде получается потому, что воды в избытке, и ее концентрация практически не уменьшается в ходе реакции.

$$v = kC_1^0 C_2^0, \quad -\frac{dC}{dt} = k, \quad -dC = kdt,$$

После интегрирования $C = -kt + const$,

при $t = 0$ $const = C_0$, где C_0 – исходная концентрация.

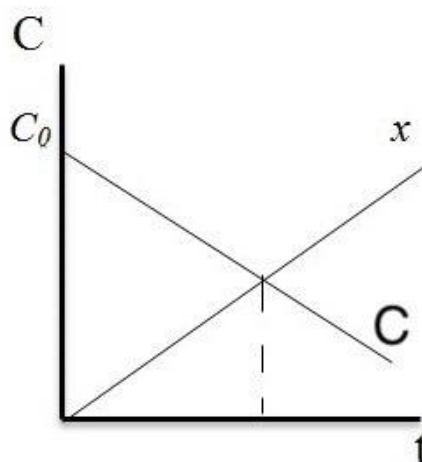
$$C = -kt + C_0, \quad C_0 - C = kt, \quad k = \frac{C_0 - C}{t}. \quad (1)$$

Если $C_0 - C = x$, где x – количество прореагировавшего вещества, то $x = kt$, или $k = \frac{x}{t}$. **Время, в течение которого половина вещества прореагирует, называется временем полураспада $\tau_{1/2}$**

или периодом полураспада. Найдем $\tau_{1/2}$, $C = \frac{C_0}{2}$, или $\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$ (2)

Размерность константы $k = \frac{dC}{dt} = [t^{-1}, C^1]$.

Рис.4. Графическая зависимость концентрации C от времени t для необратимой реакции нулевого порядка



1.2.2. Необратимые реакции первого порядка

Например, $CH_3 - O - CH_3 \rightarrow CH_4 + CO + H_2$.

Запишем кинетическое уравнение: $-\frac{dC}{dt} = kC$ (3)

Разделим переменные $-\frac{dC}{C} = kdt$.

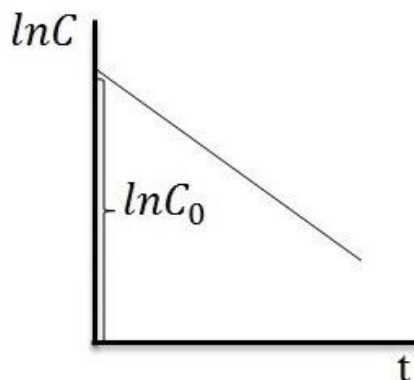
Интегрируем: $\int -\frac{dC}{C} = \int kdt$ $\ln C = -kt + B$ (4),

B – постоянная интегрирования, при $t = 0$ $B = \ln C_0$. Из уравнения (4) находим $\ln C - \ln C_0 = -kt$. Построим график прямолинейной зависимости текущей концентрации от времени (рис. 5)

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (5).$$

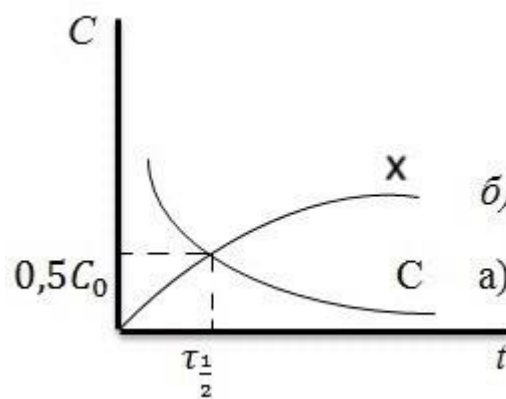
Потенцируя уравнение (5), находим $\frac{C}{C_0} = e^{-kt}$, или $C = C_0 e^{-kt}$ (6).

Рис.5. Зависимость логарифма концентрации $\ln C$ от времени t для необратимой реакции первого порядка



Это уравнение показывает, что концентрация исходного вещества экспоненциально убывает с течением времени реакции.

Рис.6.а) Зависимость текущей концентрации C от времени t для необратимой реакции 1-го порядка;
б) зависимость количества прореагировавшего вещества x от t

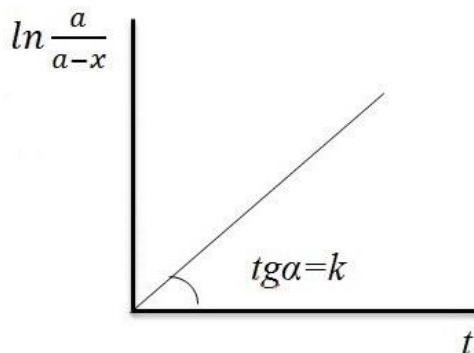


При этом $C=0$ при $t=\infty$, то есть практически реакции первого порядка не доходят до конца. Окончанием их считают момент, когда исходный продукт аналитически не находят в системе.

Если обозначим $C_0 = a$ вещества А, а к моменту времени t прореагировало x , то $C = a - x$. Тогда

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}; \quad \ln \frac{a-x}{a} = -kt; \quad \ln \frac{a}{a-x} = kt.$$

Рис.7. График зависимости $\ln \frac{a}{a-x}$ от времени



Важной характеристикой реакции первого порядка является время (или период) полураспада $\tau_{1/2}$. $\ln \frac{C}{C_0} = -kt$ при периоде полураспада $\tau_{1/2}$

$$C = \frac{1}{2} C_0, \text{ то есть } \ln \frac{C_0}{2C_0} = -k\tau_{1/2},$$

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,6932}{\tau_{1/2}} \quad (7).$$

Отсюда видно, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность t^{-1} , то есть ту же, что и мономолекулярные реакции. Кроме того, видно, что константа k обратно пропорциональна времени полураспада.

Можно время полураспада выразить через константу скорости $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (8).

Видно, что, так как в это время выражение не входит концентрация, то время полураспада $\tau_{1/2}$ не зависит от того, какое количество исходного вещества взято. Независимо от количества исходного вещества половина его превратится в продукт реакции за один и тот же промежуток времени.

Это становится понятным, если учесть, что в реакциях первого порядка превращение молекул самопроизвольно, спонтанно и практически не зависит от количества исходного вещества, то есть присутствия других молекул вещества. Так как размерность константы необратимой реакции первого порядка: $k = \left[\frac{1}{t} \right]$, то часто величину $\frac{1}{k}$ называют временем жизни молекул.

1.2.3. Необратимые реакции второго порядка

Реакции второго порядка в газовой фазе встречаются довольно часто, в растворах – реже.

Например:

1. $H_2 + I_2 = 2HI$,
2. $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$,
3. $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$.

Вывод уравнения кинетики реакции второго порядка проведем для случая, когда концентрации исходных веществ равны между собой, то есть $C_{0,1} = C_{0,2} = C_0$; при этом $v = -\frac{dC}{dt}, v = kC^2, -\frac{dC}{dt} = kC^2$ (9),

разделим переменные в уравнении (9): $-\frac{dC}{C^2} = kdt$

и проинтегрируем, получим $\frac{1}{C} = kt + B$ (10), где B – постоянная интегрирования.

Определим постоянную интегрирования B , задаваясь концентрацией C по времени t , так как при $t = 0$ $C = C_0$, то $B = \frac{1}{C_0}$,

подставим постоянную интегрирования B в уравнение (10) и получим:

$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}, \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt, \quad \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = kt.$$

Отсюда: $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$, то есть размерность константы скорости реакции второго порядка $k = [t^{-1}][C^{-1}]$.

Пусть $C_0 = a$, к времени t прореагировало x , тогда $C = a - x$.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{a - a + x}{a(a - x)}, \quad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a - x)}.$$

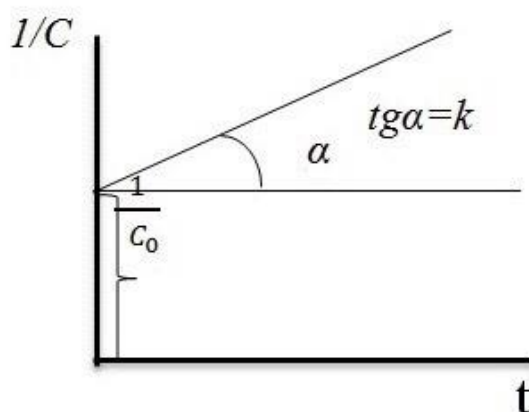
Найдем период полураспада $\tau_{\frac{1}{2}}$.

Отнесем полученное выражение для константы скорости реакции второго порядка k к моменту времени, когда израсходована половина исходного вещества, то есть примем $C = \frac{1}{2}C_0$.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - \frac{C_0}{2}}{C_0 \cdot \frac{C_0}{2}} = \frac{1}{t} \cdot \frac{\frac{C_0}{2}}{\frac{C_0 \cdot C_0}{2}} = \frac{1}{t \cdot C_0},$$

То есть константа $k = \frac{1}{\tau_{\frac{1}{2}} \cdot C_0}$ или $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot C_0}$.

Рис.8. График зависимости
Обратной концентрации $1/C$
от времени t для необратимой
реакции второго порядка



Можно видеть, что в отличие от реакции первого порядка, период полураспада зависит от концентрации реагирующих веществ, он обратно пропорционален ей.

Далее рассмотрим второй случай, когда в реакции второго порядка $A+B=C$ исходные концентрации веществ A и B не равны.

Пусть $C_{0A} = a$, $C_{0B} = b$, к времени t x прореагировало А и В, тогда, текущая концентрация $C_a = a - x$, $C_b = b - x$, а скорость реакции $v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$.

Преобразуем уравнение к виду удобному для интегрирования:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt; \quad \frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \cdot \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right).$$

Проинтегрируем, разделив левую часть на два интеграла:

$$\int \frac{dx}{(a-b)(b-x)} - \int \frac{dx}{(a-b)(a-x)} = k \int dt.$$

$$\frac{1}{a-b} [-\ln(b-x) + \ln(a-x)] = kt + const,$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = kt + const,$$

Найдем const: при $t = 0$, $x = 0$, отсюда следует $const = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$,

Тогда $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = kt + \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$,

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

1.2.4. Необратимые реакции третьего порядка

Встречаются значительно реже, чем первого и второго порядка.

Например, $N_2O + O_2 + Cl_2 = NOCl_2 + NO_2$.

Если для такой реакции принять, что $C_{0,1} = C_{0,2} = C_{0,3} = C_0$,

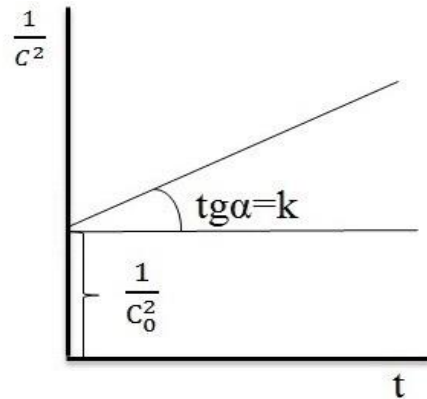
$$v = -\frac{dc}{dt}, \text{ то запишем } -\frac{dC}{dt} = kC^3,$$

разделим переменные $-\frac{dC}{C^3} = kdt$, интегрируем: $\frac{1}{2C^2} = kt + B$.

определяем постоянную интегрирования В, задаваясь, что при $t = 0$ $C = C_0$, $\frac{1}{2C_0^2} = B$, с учетом значения В получаем

$$\frac{1}{2C^2} - \frac{1}{2C_0^2} = kt, \quad \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 \cdot C^2} = kt, \quad k = \frac{1}{2t} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 \cdot C^2}.$$

Рис.9. Зависимость обратной концентрации $\frac{1}{C^2}$ от времени t для необратимой реакции третьего порядка



Видно, что размерность константы скорости третьего порядка $k = [t^{-1}][C^{-2}]$.

Найдем период полураспада для реакции третьего порядка, то есть $\tau_{\frac{1}{2}}$, когда $C = \frac{C_0}{2}$.

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 \cdot C^2} = \frac{1}{2k} \cdot \frac{C_0^2 - \frac{C_0^2}{4}}{C_0^2 \cdot \frac{C_0^2}{4}} = \frac{1}{2k} \cdot \frac{\frac{3}{4} \cdot C_0^2}{\frac{C_0^2}{4}}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k} \cdot \frac{3}{C_0^2}$$

1.2.5. Необратимые реакции n-го порядка

Для реакции n-го порядка, при условии, что если для такой реакции принять, что концентрации равны $C_{0,1} = C_{0,2} = C_{0,3} = C_{0,n}$

Запишем $v = -\frac{dC}{dt} = kC^n$, то $-\frac{dC}{C^n} = kdt$, $\int \frac{dC}{C^n} = \frac{1}{C^{n-1}} \cdot \frac{1}{n-1} + B$

$$\frac{1}{(n-1)C^{n-1}} = kt + B.$$

Определяем постоянную интегрирования B , задаваясь, что при $t = 0$ $C = C_0$, $B = \frac{1}{(n-1)C_0^{n-1}}$, и с учетом значения B получаем

$$\frac{1}{(n-1)C^{n-1}} - \frac{1}{(n-1)C_0^{n-1}} = kt, \quad \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{(n-1)C_0^{n-1} \cdot C^{n-1}} = kt,$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} \cdot C^{n-1} (n-1)}.$$

Размерность константы n-го порядка $[k] = [t^{-1}][C^{-(n-1)}]$.

Определим период полураспада $\tau_{\frac{1}{2}}$, при котором $C = \frac{C_0}{2}$.

$$\begin{aligned} \tau_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{C_0^{n-1} - \left(\frac{C_0}{2}\right)^{n-1}}{C_0^{n-1} \cdot \left(\frac{C_0}{2}\right)^{n-1}} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{C_0^{n-1} - \frac{C_0^{n-1}}{2^{n-1}}}{C_0^{n-1} \cdot \frac{C_0^{n-1}}{2^{n-1}}} = \\ &= \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{\frac{2^{n-1} \cdot C_0^{n-1} - C_0^{n-1}}{2^{n-1}}}{\frac{C_0^{2(n-1)}}{2^{n-1}}} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{C_0^{n-1}(2^{n-1} - 1)}{2^{n-1}} \cdot \frac{2^{n-1}}{C_0^{2(n-1)}} = \\ &= \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}. \end{aligned}$$

Таким образом, время полураспада обратно пропорционально количеству исходного вещества в степени на единицу меньше, чем порядок реакции.

Подведем итог классификаций реакций по их порядку:

Кинетические параметры простых необратимых реакций

разного порядка:

Порядок 0

Кинетическое уравнение: $v = k_0$

Уравнение периода полураспада: $\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$

Константа скорости: $k_0 = \frac{C_0 - C}{t}$

Размерность константы скорости: $[t^{-1}, C^1]$.

Порядок 1

Кинетическое уравнение: $v = k_1 C_A$

Уравнение периода полураспада: $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$

Константа скорости: $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$

Размерность константы скорости: $[t^{-1}]$

Порядок 2

Кинетическое уравнение: $v = k_2 C^2$ $v = k_2 C_A C_B$

Уравнение периода полураспада: $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}$

$$\text{Константа скорости: } k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$$

$$\text{Размерность константы скорости: } [t^{-1}][C^{-1}]$$

Порядок 3

$$\text{Кинетическое уравнение: } v = k_3 C^3$$

$$\text{Уравнение периода полураспада: } \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k} \cdot \frac{3}{C_0^2}$$

$$\text{Константа скорости: } k_3 = \frac{1}{2t} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 \cdot C^2}$$

$$\text{Размерность константы скорости } [t^{-1}][C^{-2}]$$

Порядок n

$$\text{Кинетическое уравнение: } v = k_n C^n$$

$$\text{Уравнение периода полураспада: } \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}$$

$$\text{Константа скорости: } k_n = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} \cdot C^{n-1}(n-1)}$$

$$\text{Размерность константы скорости: } [t^{-1}][C^{-(n-1)}]$$

§1.3. Экспериментальные методы определения порядка реакции

- I. **Интегральные методы** основаны на интегральной форме кинетических уравнений.

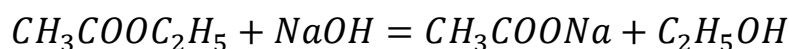
1.3.1. Метод подстановки

По уравнению химической реакции сначала предполагают какой-либо порядок. Потом, проводя кинетическое исследование $C \sim t$, в выбранное кинетическое уравнение того или другого порядка подставляют экспериментальные данные и рассчитывают по ним константы скорости. Если рассчитываемая константа при подстановке данных в уравнение предполагаемого порядка получается постоянной, то порядок этой реакции выбран правильно.

Например, имеются следующие экспериментальные данные по реакции омыления уксусно-этилового эфира водным раствором щелочи.

Таблица 1

Омыление уксусно-этилового эфира водным раствором NaOH



| | | | | | | |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|
| t, мин | 0 | 5 | 15 | 25 | 35 | 55 |
| Сэфира, ммоль/л | 16 | 10 | 6 | 4 | 3 | 2 |

Такие реакции могут быть и псевдопервого порядка, если концентрация NaOH очень велика, а могут быть и второго порядка. Определим порядок реакции по приведенным экспериментальным данным, то есть рассчитаем, k_I и k_{II} . Пример №1

Таблица 2

Определения порядка реакций по экспериментальным данным

| № опыта | t, мин | C, ммоль/л | Расчет по уравнению 1 порядка $k_I = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C}$ [мин] ⁻¹ | Расчет по уравнению 2 порядка $k_{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}$ [мин] ⁻¹ (моль/л) ⁻¹ |
|---------|--------|------------|---|---|
| | 0 | 16 | - | - |
| 1) | 5 | 10 | 0,094 | 0,0075 |
| 2) | 15 | 6 | 0,066 | 0,0070 |
| 3) | 25 | 4 | 0,055 | 0,0075 |
| 4) | 35 | 3 | 0,046 | 0,0076 |
| 5) | 55 | 2 | 0,039 | 0,0076 |
| | | | k_I – не постоянна, поэтому первый поряд- | $k_{ср.} = 0,0074$ k_{II} – почти постоянная, Реакция второго по- |

| | | | | |
|--|--|--|---------------|-------|
| | | | док отклоняем | рядка |
|--|--|--|---------------|-------|

1.3.2. Графический метод

Уравнение кинетики реакции первого порядка можно записать как $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ или $\ln \frac{c_0}{c} = kt$, откуда следует, что между $\lg c$ и временем t должна быть линейная связь (или $\lg \frac{c}{c_0}$, $\lg \frac{c_0}{c}$ и t).

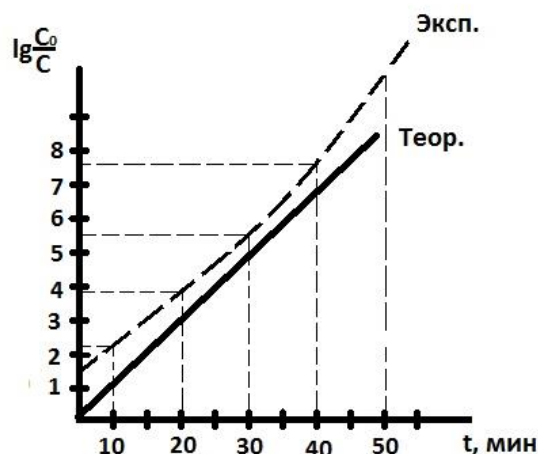


Рис.10. Графики зависимости между

$\lg \frac{c_0}{c}$ и временем t для реакции первого порядка

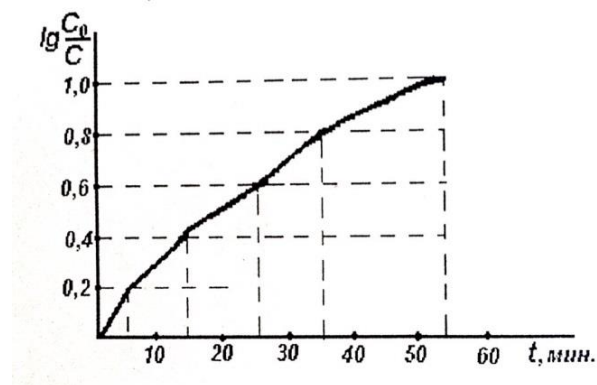
Уравнение кинетики реакции второго порядка можно записать как: $\frac{c_0-c}{c_0c} = kt$, или $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$, $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$, то есть между $\frac{1}{c}$ и временем t должна быть линейная связь. Для построения графиков по экспериментальным данным, приведенным выше (табл.) рассчитываем величины $\frac{1}{c}$ и $\lg \frac{c_0}{c}$:

| № опыта | $\frac{1}{c}$ | $\lg \frac{c_0}{c}$ |
|---------|---------------|---------------------|
| | - | - |
| 1) | 0,10 | 1,6 |
| 2) | 0,16 | 2,7 |
| 3) | 0,25 | 4,0 |
| 4) | 0,33 | 5,3 |
| 5) | 0,55 | 8 |

Методом подстановки мы определили, что рассмотренная реакция гидролиза эфира щелочью – реакция второго порядка, проверим это другим методом – графическим.

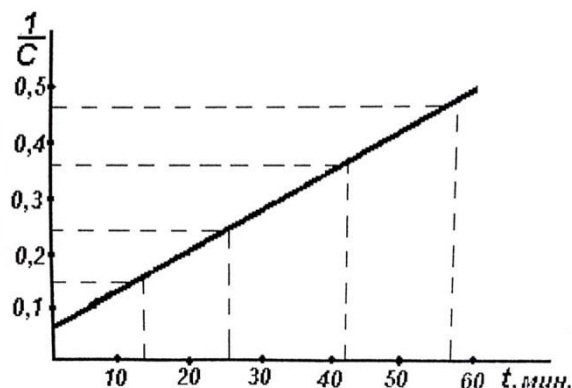
Рис.11. График зависимости между $\lg \frac{C_0}{C}$ и временем t для реакции

гидролиза эфира щелочью



В координатах первого порядка прямой не получается, то есть порядок не первый.

Рис.12. График зависимости между $\frac{1}{C}$ и временем t для реакции гидролиза эфира щелочью

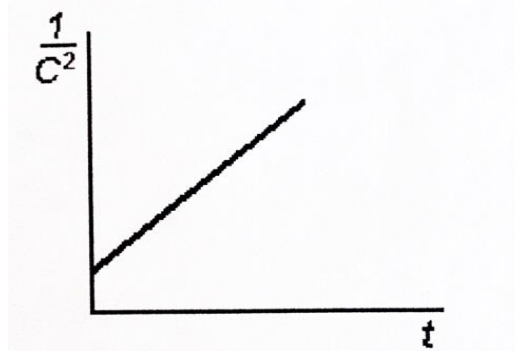


Получилась прямая, значит порядок реакции – второй.

Рис.13. График зависимости между

$\frac{1}{C^2}$ и временем t для реакции

третьего порядка



Для реакции третьего порядка $\left(\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + kt\right)$, линейной должна быть связь между $\frac{1}{C^2}$ и временем t .

1.3.3. Метод по периоду полураспада – метод Оствальда-Нойенса

Для реакции n -го порядка найдено, что период полураспада:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}$$

а) Если реакции провести при двух исходных концентрациях $C_{0,1}$ и $C_{0,2}$, то отношение времен полураспада для этих случаев будет:

$$\frac{\tau'_{\frac{1}{2}}}{\tau''_{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{1}{k} \cdot \frac{2^{n-1}-1}{C_{0,1}^{n-1}}}{\frac{1}{k} \cdot \frac{2^{n-1}-1}{C_{0,2}^{n-1}}} = \frac{C_{0,2}^{n-1}}{C_{0,1}^{n-1}} = \left(\frac{C_{0,2}}{C_{0,1}}\right)^{n-1}.$$

Прологарифмируем:

$$\lg \frac{\tau'_{\frac{1}{2}}}{\tau''_{\frac{1}{2}}} = (n-1) \lg \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}}; \quad (n-1) = \frac{\lg \frac{\tau'_{\frac{1}{2}}}{\tau''_{\frac{1}{2}}}}{\lg \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}}};$$

$$n = \frac{\lg \frac{\tau'_{\frac{1}{2}}}{\tau''_{\frac{1}{2}}}}{\lg \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}}} + 1 \quad \text{Уравнение Оствальда – Нойенса.}$$

Подставляя значения для периода полураспада $\tau_{\frac{1}{2}}$ и концентрацию C_0 можно найти порядок реакции. Такой расчет требует знания экспериментального определения периода полураспада $\tau_{\frac{1}{2}}$.

б) Для упрощения можно определить порядок реакции n путем графического построения экспериментальных данных в координатах $\lg \tau_{\frac{1}{2}} - \lg C$.

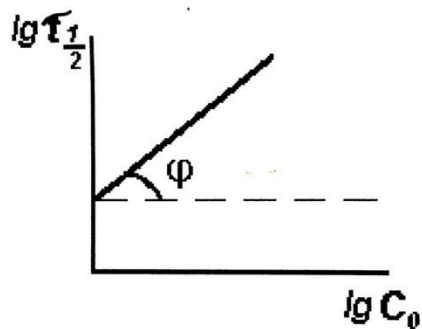
$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1}-1}{C_0^{n-1}}, \quad \lg \tau_{\frac{1}{2}} = \lg \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} - (n-1) \lg C_0.$$

$$\lg \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} = \text{const}$$

$$\ln \tau_{\frac{1}{2}} = \ln \text{const} - (n-1) \ln C_0 \quad \text{или} \quad \ln \tau_{\frac{1}{2}} = \ln \text{const} + (1-n) \ln C_0,$$

$$\text{то есть} \quad \lg \tau_{\frac{1}{2}} = \lg \text{const} + (1-n) \lg C_0.$$

Рис.14. График зависимости в координатах $\lg \tau_{\frac{1}{2}} - \lg C_0$ для определения порядка реакции



$$\operatorname{tg} \varphi = n - 1,$$

Определяют период полураспада $\tau_{\frac{1}{2}}$ при разных концентрациях C_0 и строят график. Затем по тангенсу угла наклона прямой определяют порядок реакции.

$$1 - n = \operatorname{tg} \varphi,$$

$$n = 1 - \operatorname{tg} \varphi.$$

1.3.4. Метод избытка (метод изолирования)

Для определения порядка реакции таким методом все вещества, кроме одного, берут в избытке. Реакцию проводят два раза при разных исходных концентрациях интересующего нас вещества, порядок по которому определяется. Тогда записываем два уравнения скорости реакции:

$$1) \frac{dC_{0,1}}{dt} = -kC_{0,1}^n, \quad 2) \frac{dC_{0,2}}{dt} = -kC_{0,2}^n.$$

Разделим эти уравнения друг на друга

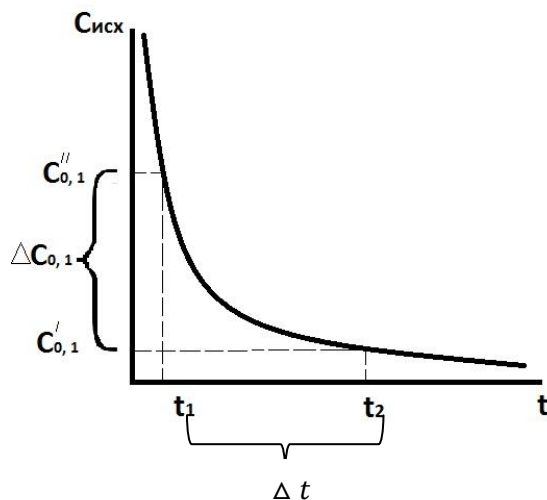
$$\frac{1) \frac{dC_{0,1}}{dt}}{2) \frac{dC_{0,2}}{dt}} = \left(\frac{C_{0,1}}{C_{0,2}} \right)^n.$$

Логарифмируем и решаем относительно n :

$$\lg \frac{dC_{0,1}}{dt} - \lg \frac{dC_{0,2}}{dt} = n(\lg C_{0,1} - \lg C_{0,2}),$$

пользуясь конечными разностями, запишем:

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta C_{0,1}}{\Delta t} - \lg \frac{\Delta C_{0,2}}{\Delta t}}{\lg C_{0,1} - \lg C_{0,2}}.$$



Так определяют частный порядок по веществу, за изменением концентрации которого наблюдают.

По этому уравнению определяется частный порядок по данному веществу, которого было в недостатке.

1. **Дифференциальные методы**, основанные на анализе суммарного кинетического уравнения.

1.3.5. Метод Вант-Гоффа

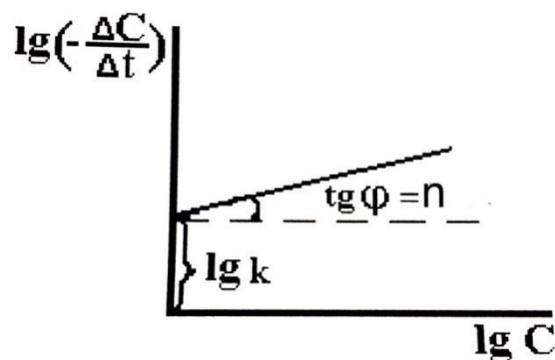
Можно использовать еще один прием. Общее кинетическое уравнение $-\frac{dC}{dt} = kC^n$ прологарифмируем:

$$\lg\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \lg k + n \lg C.$$

Это уравнение прямой в координатах $\lg\left(-\frac{dC}{dt}\right) \sim \lg C$. Можно взять конечные разности $-\frac{\Delta C}{\Delta t}$.

Рис.15. График зависимости

$\lg\left(-\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)$ от $\lg C$ для определения порядка реакции



Из графика найдем n как тангенс угла наклона, $\lg k$ – отрезок на оси ординат. Порядок реакции может быть и дробным. Выражение $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ определяют графически по дифференцированной кинетической кривой.

Мы рассмотрели пять экспериментальных методов определения порядка реакции.

Их делят на 2 группы:

интегральные методы

дифференциальные методы

| | |
|-------------------------|------------------|
| Метод подстановки | Метод Вант-Гоффа |
| Графический | |
| Метод Оствальда-Нойенса | |
| Метод избытка | |

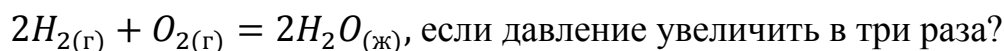
Выбирают любой подходящий метод, лучше 2 метода, чтобы подтвердить полученный порядок.

Вопросы для самопроверки

1. Какие из следующих факторов влияют на скорость реакции: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, катализатор, растворитель, температура?
2. В каких случаях скорость реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени?
3. Какие из следующих факторов влияют на константу скорости химической реакции: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, катализатор, растворитель, температура?
4. Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции?
5. Выведите выражение для периода полупревращения (полураспада) исходных веществ для реакции третьего порядка, если исходные концентрации реагирующих веществ одинаковы.
6. Выведите для реакции n-го порядка кинетическое уравнение и период полураспада.
7. Укажите размерность константы скорости реакции второго порядка.
8. Какая из односторонних реакций заканчивается быстрее при одинаковых исходных концентрациях и одинаковых константах скорости: реакция первого, второго или третьего порядка?
9. Одинаковы ли порядки реакций: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ $Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$
Напишите механизмы этих реакций.

Примеры решения задач

Задача 1. Как изменится скорость реакции, идущей по уравнению



Решение: Если обозначить концентрации: $[H_2] = C_1$, $[O_2] = C_2$, то применяя основной постулат кинетики, находим скорость реакции v_1 при начальном давлении P_1 .

$$v_1 = kC_1^2 \cdot C_2.$$

При увеличении давления в три раза концентрация реагирующих газов увеличивается во столько же раз: $[H_2] = 3C_1$, $[O_2] = 3C_2$.

$$v_2 = k(3C_1)^2 \cdot (3C_2) = 9 \cdot 3 \cdot kC_1^2 \cdot C_2,$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{27kC_1^2 \cdot C_2}{kC_1^2 \cdot C_2} = 27.$$

Ответ: скорость возрастет в 27 раз.

Задача 2. При изменении начальной концентрации реагента А в простой реакции $A \rightarrow B$, $C_{0,1} = 0,51 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ до $C_{0,2} = 1,03 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ период по-

лупреврашения при 25°C снизится со 150 до 75. Каковы порядок реакции и константа скорости?

Решение: Подстановка величин $C_{0,1}$ и $C_{0,2}$ и $\tau_{\frac{1}{2}}$ в уравнение

$$\frac{\tau'_{\frac{1}{2}}}{\tau''_{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{C_{0,2}}{C_{0,1}}\right)^{n-1} \quad \text{дает} \quad \frac{150}{75} = \left(\frac{1,03}{0,51}\right)^{n-1}$$

$$\lg \frac{\tau'_{\frac{1}{2}}}{\tau''_{\frac{1}{2}}} = (n-1) \lg \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}}$$

$$\lg \frac{150}{75} = (n-1) \lg \frac{1,03}{0,51}$$

$$\lg 2 = (n-1) \lg 2 \quad (n-1) = \lg 2 / \lg 2 \quad n = 1 + 1 = 2$$

Так как это реакция второго порядка и константа скорости определяется из уравнения:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kC_0} \quad k = \frac{1}{\tau_{\frac{1}{2}}C_0}$$

$$\text{то } k = \frac{1}{0,51 \cdot 150} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Ответ: порядок реакции второй;

$$k = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Задача 3. При изучении разложения глюкозы в водном растворе

(глюкоза + H₂O → продукты) были получены следующие результаты:

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| концентрация глюкозы ммоль · дм ⁻³ . | 56,0 | 55,3 | 54,2 | 52,5 | 49,0 |
| время, мин | 0 | 45 | 120 | 240 | 480 |

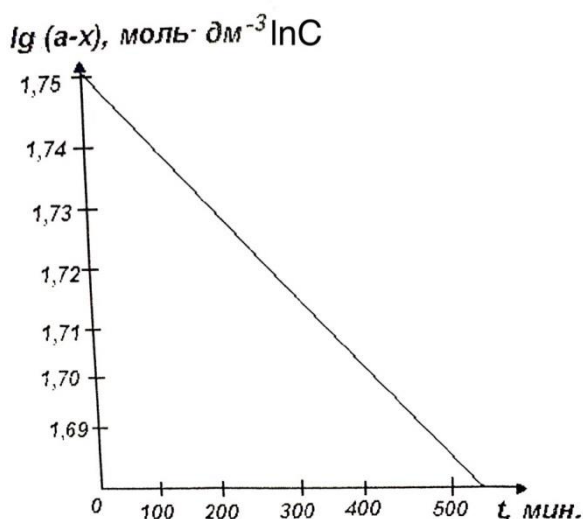
Доказать, что это реакция первого порядка, и рассчитать константу скорости процесса и время полупреврашения глюкозы в условиях опыта.

Решение:

Прямолинейная зависимость для реакции первого порядка $\lg(a-x)$ от t (распада глюкозы в водном растворе)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = ?$$

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

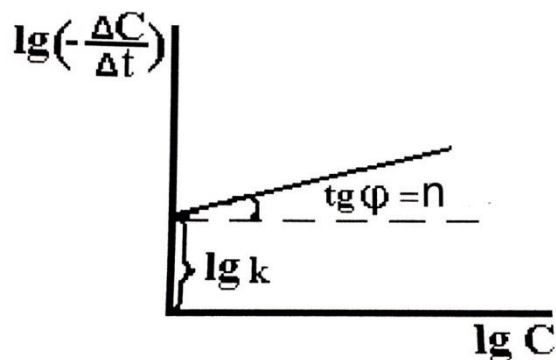


Согласно приведенным выше данным, $a = 56,0$ ммоль \cdot дм $^{-3}$ и концентрации глюкозы, соответствующие значениям $a-x$ в уравнении:

$$\lg(a-x) = \lg a - \frac{kt}{2,303}, \text{ следующие:}$$

| | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\lg(a-x)$ | 1,748 | 1,743 | 1,734 | 1,719 | 1,690 |
| время, мин. | 0 | 45 | 120 | 240 | 480 |

Зависимость $\lg(a-x)$ от времени приведена на рисунке. Так как график представляет собой прямую, реакция имеет первый порядок:



$$\text{tg угла наклона} = \frac{k}{2,303} = -1,18 \cdot$$

$$10^{-4} \text{ мин}^{-1}, k = 2,72 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

В соответствии с уравнением

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{1,18 \cdot 10^{-4}} \text{ мин} = 5,87 \cdot 10^3 \text{ мин}.$$

$$\text{Ответ: } \tau_{\frac{1}{2}} = 5,87 \cdot 10^3 \text{ мин}; k = 2,72 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Два реагента А и В участвуют в бимолекулярной реакции. Ниже приведены концентрации А в разные моменты времени при постоянной температуре 17°C:

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| [А] · 10 ⁻⁴ , моль · дм ⁻³ | 10,0 | 7,94 | 6,31 | 5,01 | 3,98 |
| время, мин | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |

Начальная концентрация [В] = 2,5 моль · дм⁻³. Вычислить константу скорости второго порядка ($C_{0,1} \neq C_{0,2}$).

Ответ: ($k = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 (\text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1})$)

2. При разложении аммиака на нагретой поверхности вольфрама получены следующие результаты:

| | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|
| нач. давление, мм.рт.ст | 65 | 105 | 150 | 185 |
| время полупревращения, сек. | 290 | 460 | 670 | 820 |

Определить порядок реакции, вычислить константу скорости реакции.

Ответ: ($k=0,113$, нулевой)

3. Для гидролиза сахара в водном растворе при 23°C были получены следующие данные:

| | | | | |
|--|---|-------|-------|-------|
| время, мин. | 0 | 60 | 130 | 180 |
| концентрация сахара, моль · дм ⁻³ | 1 | 0,807 | 0,630 | 0,531 |

Показать, что это реакция первого порядка, и вычислить константу скорости гидролиза.

($k = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$).

4. Сопоставьте константы скоростей двух реакций первого порядка k_1 и k_2 , если период полупревращения первой реакции в пять раз больше, чем второй.

Ответ: ($5k_1 = k_2$)

5. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 1 до 3 моль/л период полупревращения уменьшается с 3 часов до 20 минут. Каков порядок этой реакции и чему равна константа скорости?

Ответ: (Третий, $k = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2$).

6. Реакция $A + B \rightarrow C$ второго порядка. Если исходные концентрации равны, то за 500 сек. реакция проходит на 20% . За какое время она пройдет на 60%.

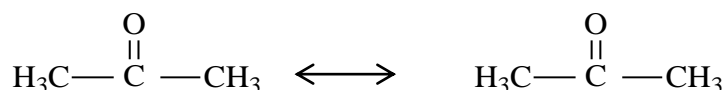
Ответ: (3000сек.)

§1.4. Кинетическая классификация сложных реакций

1.4.1. Обратимые реакции первого порядка

В тех случаях, когда скорости прямого и обратного процессов соизмеримы, расчет кинетики реакции усложняется. Примеры обратимых реакций первого порядка:

1) Энолизация кетонов:



2) Изомеризация: $\text{NH}_4\text{CNS} \leftrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CS}$

роданид аммония тиомочевина

В общем случае $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}$

где k_1 – константа скорости прямой реакции;

k_2 – константа скорости обратной реакции.

Поскольку реакция протекает одновременно в двух противоположных направлениях, то скорость равна разности скоростей противоположных процессов, каждый из которых – реакция первого порядка. Допустим, что вначале имеется только вещество А с концентрацией «а», а вещество В отсутствует, то есть его концентрация равна нулю. По истечении времени t концентрация А уменьшится на x , а концентрация В станет равной x , при этом скорости прямой и обратной реакции соответственно равны следующим выражениям:

$$v_1 = k_1(a - x) \quad ; \quad v_2 = k_2x \quad .$$

Суммарная скорость, например, скорость накопления вещества выразится так:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x \quad (11).$$

В состоянии равновесия $v_1 = v_2$, то есть $\frac{dx}{dt} = 0$. В момент достижения равновесия концентрацию x примем x_e .

$$k_1(a - x_e) - k_2x_e = 0, \quad k_2 = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e}.$$

Полученное выражение подставим в уравнение (11):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)}{x_e}x = \frac{k_1x_e(a-x) - k_1(a-x_e)x}{x_e} = \\ &= \frac{k_1x_ea - k_1x_ex - k_1xa + k_1x_ex}{x_e} = \frac{k_1a}{x_e}(x_e - x), \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{k_1a}{x_e}(x_e - x), \quad \frac{dx}{x_e-x} = \frac{a}{x_e}k_1dt. \end{aligned}$$

Интегрируем от $t = 0$ до времени t и соответственно от концентрации $x = 0$ до x .

$$\int \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1a}{x_e} \int dt, \quad -\ln(x_e - x) = \frac{k_1a}{x_e}t + B,$$

при $t = 0$ $x = 0$, $-\ln x_e = B$,

$$-\ln(x_e - x) + \ln x_e = \frac{k_1a}{x_e}t, \quad \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1a}{x_e}t,$$

$$k_1 = \frac{x_e}{a \cdot t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}.$$

Таким образом, если знать концентрацию x_e , то есть равновесную концентрацию реагирующего вещества, то можно найти константу k_1 , определив текущую концентрацию x в какой-то момент времени t . Зная же константу равновесия реакции $k = \frac{k_1}{k_2}$, можно найти и константу k_2 . Знание констант k_1 и k_2 и текущих концентраций вещества А и В позволяет рассчитывать скорости v_1 и v_2 , а значит и скорость всего процесса.

При выводе формулы для константы k_1 мы предположили, что прямой и обратный процессы идут независимо один от другого. Это общее правило, применяемое в кинетике, называют принципом независимости прямой и обратной реакции.

Принцип независимости или принцип сосуществования прямой и обратной реакций: *если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них независима от остальных*. Этот принцип подтвержден экспериментально.

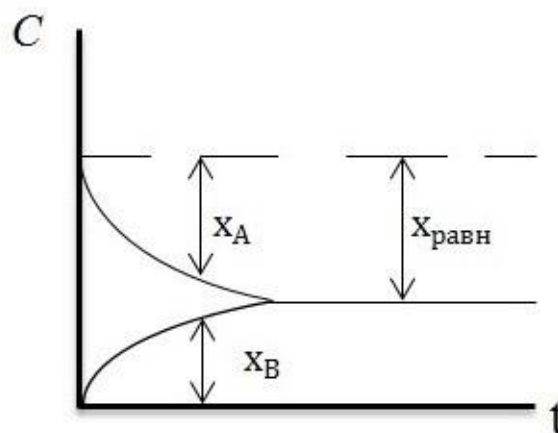
Для двусторонних реакций второго порядка $A+B \leftrightarrow C+D$

$$v_1 = k_1 C_A C_B, \quad v_2 = k_2 C_C C_D,$$

Получаются более сложные уравнения. Интегрирование их приводит к уравнениям, аналогичным для обратимых реакций первого порядка. Для расчета константы k_1 необходимо также знать константу равновесия $k_{\text{равн}}$, а также равновесные концентрации реагирующих веществ.

Кинетические кривые для обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ приведены на рис.10.

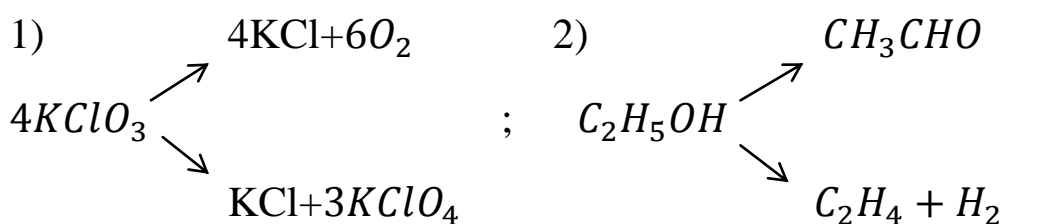
Рис.16. Зависимость концентрации C от времени t для двусторонних реакций первого порядка



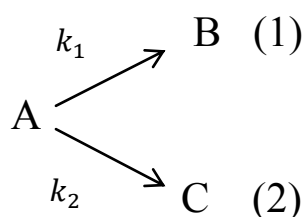
1.4.2. Параллельные химические реакции

Параллельные химические реакции – это такие процессы, в которых исходные химические вещества претерпевают химические превращения одновременно в нескольких направлениях. Иначе: **параллельные химические реакции** – это процесс получения из одних исходных веществ разных продуктов по двум или нескольким одновременно протекающим реакциям.

Например:



Рассмотрим параллельную химическую реакцию, отдельными стадиями которой являются необратимые (односторонние) реакции первого порядка (или мономолекулярные).



Обозначим:

a - число моль вещества A в момент времени $t = 0$;

x - число моль вещества A , прореагировавшего к моменту времени t .

Отсюда $a - x$ – текущее число моль вещества A к моменту времени t . Тогда, согласно принципу независимости одновременного протекания различных реакций, можно записать

$$\text{для реакции (1)} \quad \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x),$$

$$\text{для реакции (2)} \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x),$$

где x_1 -количество моль A_1 , прореагировавшего по первому пути,

x_2 -количество моль A_2 , прореагировавшему по второму пути.

Общее количество исчезнувшего вещества A равно сумме убылей по первому и второму пути $x = x_1 + x_2$, тогда $dx = dx_1 + dx_2$, или

$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt}$, то есть скорость общего превращения A равна сумме скоростей параллельных процессов.

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x); \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x);$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x); \quad k(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x); \quad k = k_1 + k_2,$$

то есть константа скорости общей реакции равна сумме констант скоростей параллельных процессов. Найдем сумму констант путем математических преобразований:

$$\int \frac{dx}{a - x} = \int (k_1 + k_2) dt; \quad -\ln(a - x) = (k_1 + k_2)t + B$$

$$\text{При } t = 0 \quad x = 0; \quad B = -\ln a; \quad \ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2)t;$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (12).$$

Делим почленно $\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$ на $\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x)$,

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}; \quad \int dx_1 = \int dx_2 \frac{k_1}{k_2}, \quad x_1 = x_2 \frac{k_1}{k_2} + i$$

Поскольку обе реакции начинаются одновременно, то при $x_1 = 0$

$$x_2 = 0 \text{ и } i = 0, \text{ то есть } \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}, k_1 = \frac{x_1}{x_2} k_2 \text{ (13).}$$

Таким образом, зная a , определив экспериментально x_1 и x_2 к моменту времени t , можно решить уравнения (12) и (13) относительно k_1 и k_2 .

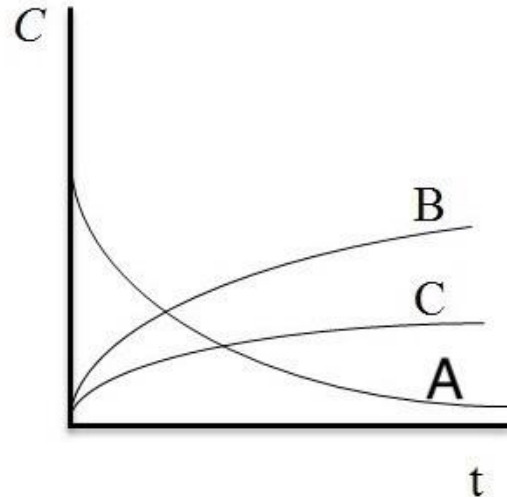
Рис.17. График изменения концентрации исходного вещества

A и продуктов B и C во времени

для параллельных реакций:

B – главное направление,

C – побочная реакция

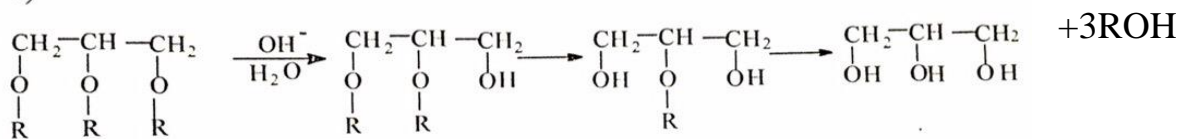


1.4.3. Последовательные реакции

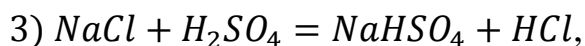
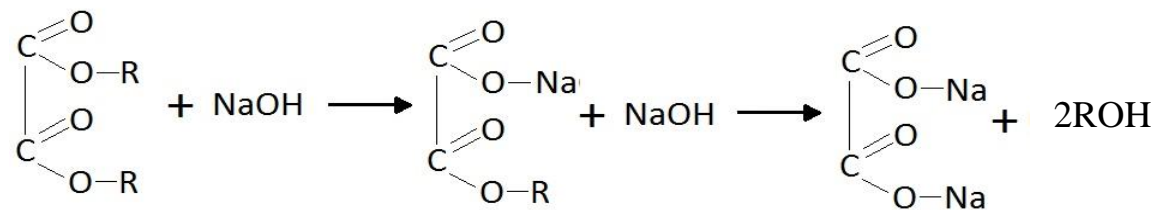
Последовательные реакции - это реакции с промежуточными стадиями, то есть это реакции, где промежуточные продукты подвергаются дальнейшим превращениям, давая другие продукты. Большинство химических реакций протекает через образование промежуточных продуктов, то есть являются последовательными, однако, выделить и установить эти продукты и стадии не всегда возможно.

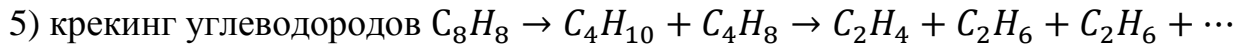
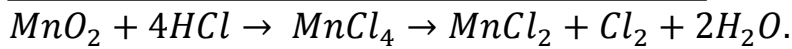
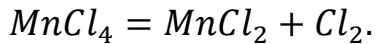
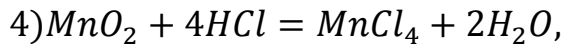
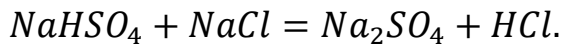
Примеры последовательных реакций:

1)

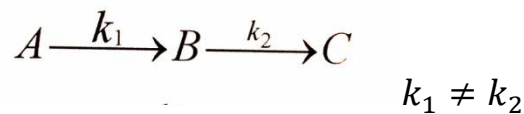


2)





Рассмотрим кинетику последовательной необратимой реакции, промежуточные стадии которой мономолекулярны



Скорость исчезновения А: $-\frac{dA}{dt} = k_1 A$. (14)

Скорость появления В – это разность скоростей его образования из вещества А ($k_1 A$) и его превращения в вещество С ($k_2 B$):

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B. \quad (15)$$

Поскольку вещество С появляется только из вещества В, то скорость его появления

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B, \quad (16)$$

так как $A + B + C = A_0$, то есть сумма их в ходе реакции остается постоянной, то

$$\frac{dA}{dt} + \frac{dB}{dt} + \frac{dC}{dt} = 0 \quad (17)$$

Интегрируем уравнение (11):

$$\int \frac{dA}{A} = -k_1 \int dt,$$

$$\ln A = -k_1 t + const, \quad const = \ln A_0,$$

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_1 t \quad A = A_0 e^{-k_1 t} \quad (18)$$

Подставим уравнение (18) в уравнение (15):

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B \text{ – это дифференциальное уравнение Лейбница.}$$

$$\text{Его решение дает: } B = A_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (19)$$

Таким образом к моменту времени t можно определить концентрацию вещества A из уравнения (18), вещества B из уравнения (19), а далее рассчитать концентрацию вещества C :

$$A + B + C = A_0, C = A_0 - A - B.$$

$$C = A_0 - A_0 e^{-k_1 t} - A_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = A_0 \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right].$$

Если $k_1 \ll k_2$, то все члены с константой k_1 исчезают и остаются с константой k_2 , то есть накопление вещества C определяется из константы k_2 и, наоборот.

Таким образом, зная константы k_1 и k_2 можно найти в любой момент времени A_i, B_i, C_i , или, наоборот, зная концентрации веществ $[A], [B], [C]$ к данному времени t , можно найти k_1 и k_2 .

Полученные уравнения для вещества A, B и C описываются следующими кривыми:

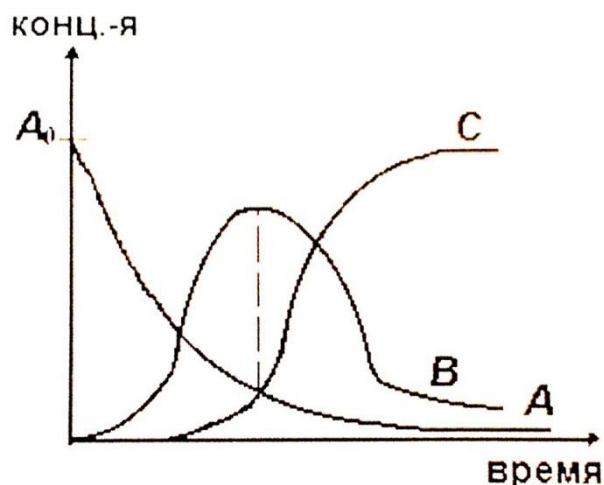


Рис.18. Зависимость концентрации веществ A, B и C от времени протекания последовательной реакции

Кривая B имеет максимум, при котором получается наибольшее количество вещества B . Максимум зависит не от абсолютной скорости обеих реакций, а от их отношения. Чем больше $\frac{k_2}{k_1}$, тем выше максимум и тем ближе он к началу координат.

Кривая C имеет точку перегиба, совпадающую с максимумом кривой B . Это указывает на то, что вещество C образуется с начальным ускорением. Расчеты показали, что при малых значениях $\frac{k_1}{k_2}$ кривая C вначале совпадает с осью, то есть вещество C а начальный момент времени обнаружить нельзя. Этот период называется **периодом индукции**.

Если $k_1 < k_2$, то через достаточно большой промежуток времени t будет $e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}$. Тогда $B = A_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$.

Так как $A_0 e^{-k_1 t} = A$, то $B = A \frac{k_1}{k_2 - k_1}$ или $\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$, то есть $\frac{B}{A} = const$.

Соотношение концентраций A и B постоянное. Такой процесс называется **переходным равновесием**.

Если $k_1 \ll k_2$, то $\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_{1/2}''}{\tau_{1/2}'}$,

так как k_1 в знаменателе можно пренебречь, а $\tau_{1/2}'$ и $\tau_{1/2}''$ - это соответствующие периоды полураспада.

Такой процесс называется **вековым равновесием**.

Кроме того, при $k_1 \ll k_2$ $C = A_0 \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right]$.

Выражением $\frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ можно пренебречь, тогда $C = A_0 (1 - e^{-k_1 t})$.

Следовательно, такая реакция протекает как реакция первого порядка, только в начале реакции скорость отклоняется от скорости, описываемой для простой мономолекулярной реакции первого порядка, и кинетику последовательных реакций можно описывать уравнением первого порядка, не учитывая начального периода.

1.4.4. Сопряженные реакции

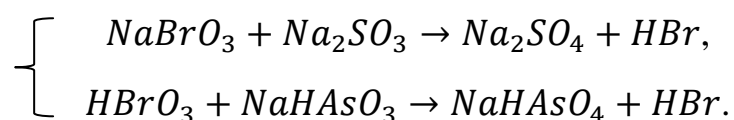
Если в системе одновременно протекает несколько реакций, причем протекание некоторых из них возможно только при протекании других реакций, идущих самостоятельно, то такие реакции называются **сопряженными**.

Примеры:

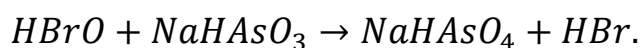
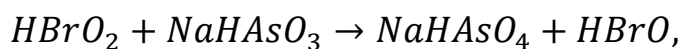
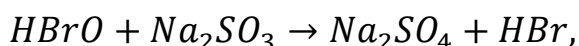
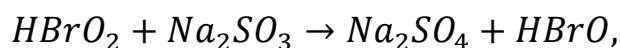
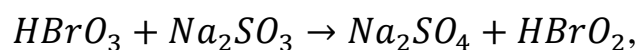
I. $HBrO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + HBrO_2$ - реакция идет самопроизвольно.

$HBrO_3 + NaHAsO_3$ - реакция не идет сама по себе, но термодинамически разрешена.

Но в смеси эта реакция идет:



Механизм протекания этих сопряженных реакций:



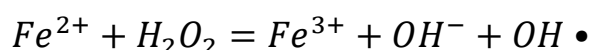
сама $HBrO_3$ не окисляет $NaHAsO_3$.

II. $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}$ – реакция идет самопроизвольно.

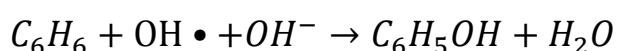
$C_6H_6 + H_2O_2 \rightarrow C_6H_5OH$ – реакция не идет самопроизвольно.

Но если оба процесса проводить совместно, то бензол можно окислить перекисью водорода.

Причина этого в том, что H_2O_2 легко окисляет Fe^{2+} и Fe^{3+} с образованием в качестве промежуточного соединения радикалов $OH\cdot$:



Радикалы $OH\cdot$ способны действовать на бензол, окисляя его в фенол:



Вещество, участвующее в обеих реакциях, называют **актором** (H_2O_2).

Вещество, необходимое для возбуждения не идущей самопроизвольно реакции, называют **индуктором** (Fe^{2+}).

Вещество, вовлекаемое в реакцию под действием индуктора, называют **акцептором** (C_6H_6).

Сопряженные реакции возможны только в том случае, если промежуточные вещества первой реакции являются исходными для второй.

Для сопряженных реакций характерен фактор индукции:

$$J = \frac{\text{убыль исходного продукта}}{\text{убыль промежуточного продукта}} = \frac{\Delta C_{\text{акцептора}}}{\Delta C_{\text{индуктора}}}.$$

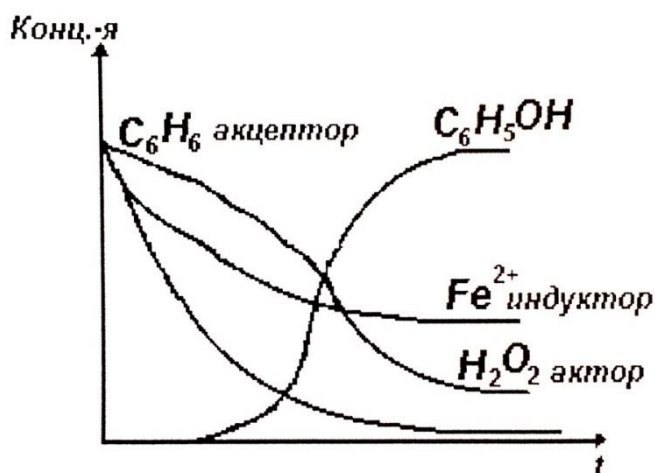
При протекании сопряженных реакций возможны следующие случаи:

1) Если промежуточный продукт в ходе реакции регенерируется нацело, то $\Delta C_{\text{инд.}} = 0$ и $J \rightarrow \infty$. Такому фактору индукции соответствуют каталитические и стационарные неразветвленные цепные реакции.

2) Если в ходе реакции $\Delta C_{\text{инд.}}$ убывает, то есть $\Delta C_{\text{инд.}} < 0$, то процесс идет с самозатуханием.

3) Если в ходе реакции $\Delta C_{\text{инд.}}$ возрастает, то наблюдается самоиндукция или самоускорение (разветвленные цепные процессы).

Рис.19. Кинетические кривые участников сопряженных реакций (пример II)



1.4.5. Реакции в потоке

Закономерности, рассмотренные нами ранее, относятся к случаям протекания реакций в статистических условиях, то есть в сосудах с постоянным объемом. Однако в промышленности чаще всего используют условия, когда поток реагирующих веществ пропускают через реакционный сосуд, называемый **реактором**. Этот реактор может быть пустым и служить просто объемом, в котором поддерживается заданная температура, но может быть заполнен и катализатором. В том случае, когда в ходе реакции реагирующие вещества претерпевают перемещение в реакторе в определенном направлении, то реакция протекает в **потоке**.

В лабораторных условиях реакции в потоке проводят тогда, когда изучают низкие давления и концентрации, а также при исследовании очень быстрых реакций.

Если в ходе процесса в потоке происходит перемешивание, то для расчета скорости образования и выхода продукта реакции из реактора необходимо учитывать гидродинамику потока. Если при этом концентрации во всех участках реактора выравнены, то это проточный реактор **идеального смешения**.

Если же в ходе реакции ее участники не перемешиваются в реакторе, то такой реактор (или режим) называют режимом **идеального вытеснения**.

Реальные процессы осуществляются в режимах, средних между этими крайними случаями, но чаще в режиме вытеснения.

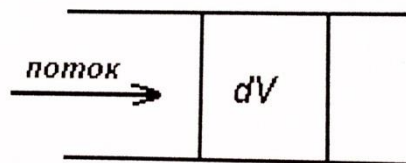
Рассмотрим реакцию первого порядка, протекающую в режиме идеального вытеснения.

Рис.20. Схема протекания

необратимой реакции

первого порядка в режиме

идеального вытеснения



Скорость потока U – (л/сек.).

Скорость реакции примем $-\frac{dc}{dt} = kC$.

Число моль, реагирующих в выделенном объеме dV будет $kCdV$, и

$$-\frac{dc}{dt} = kCdV.$$

Через некоторое время в реакции установятся стационарные условия, то есть отсутствие изменений концентрации реагентов в выбранном объеме dV .

Условия стационарности:

1. Число моль реагентов, входящих в объем dV за время dt , равно $UCdt$.
2. Число моль, выходящих из этого объема за время dt , $U(C - dc)dt$,

где dc – уменьшение концентрации реагента за счет химической реакции.

3. Число моль, исчезнувших за счет химической реакции за время dt , равно $-\frac{dc}{dt} = kC$, $dC = -kCdt$, а в объеме dV , $dC = -kCdt dV$.

Скорость входа молекул в объем dV равна скорости их выхода из объема плюс скорость расхода на химическую реакцию, или количество моль реагента, вошедших в dV за время dt , равно сумме количеств моль реагента, покинувших dV за счет движения потока и исчезнувших из dV за счет химической реакции, то есть

$$UCdt = U(C - dc)dt - kCdVdt,$$

$$UCdt = UCdt - UdCdt - kCdVdt,$$

$$UdCdt = -kCdVdt,$$

$$\frac{dC}{C} = \frac{k}{U} dV.$$

Интегрируем это выражение по всему объему реактора V_0 . В начале реактора $V = 0$ и $C = C_{исх.}$, в конце реактора $V = V_0$ и $C = C_{кон.}$.

$$\int_{C_{\text{исх.}}}^{C_{\text{кон.}}} \frac{dC}{C} = -\frac{k}{U} \int_0^{V_0} dV; \quad \ln \frac{C_{\text{кон.}}}{C_{\text{исх.}}} = -\frac{k}{U} V_0;$$

$$\frac{C_{\text{кон.}}}{C_{\text{исх.}}} = e^{-\frac{kV_0}{U}}; \quad C_{\text{кон.}} = C_{\text{исх.}} e^{-\frac{kV_0}{U}}.$$

Это уравнение аналогично уравнению первого порядка в статических условиях $C_{\text{кон.}} = C_{\text{исх.}} e^{-kt}$.

Величина $\frac{V_0}{U}$ имеет размерность, и смысл времени: ее называют **временем контакта** для данной реакции. Оно выражает среднее время, за которое молекулы проходят через реактор, или то среднее время, которое молекула находится в реакторе.

Было принято, что в ходе реакции объем системы не изменится. Очевидно, что изменение объема приводит к изменению скорости потока, что неизбежно повлияет на скорость реакции.

В случае **идеального смешения** концентрация сохранится постоянной вдоль всего реактора. Количество вещества, вошедшего в реактор $UC_{\text{исх.}}$, количества вышедшего $UC_{\text{кон.}}$.

Разность между этими количествами, отнесенная к объему реактора V_0 , и есть скорость реакции

$$\vartheta = \frac{UC_{\text{исх.}} - UC_{\text{кон.}}}{V_0}.$$

Величины имеют размерности: $[U] - \text{л/сек.};$

$$[C] - \text{моль/л}; [UC] - \text{моль/сек.}; \quad v = \left[\frac{UC}{V_0} \right] \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек.}}$$

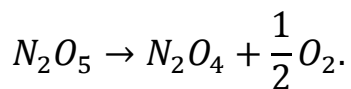
Глава 2

Теоретические представления химической кинетики

§2.1 Влияние температуры на скорость химической реакции

С повышением температуры скорость химических реакций в общем случае возрастает. Только в отдельных редких случаях для сложных многостадийных реакций скорость химических реакций либо не увеличивается, либо даже падает.

В качестве примера рассмотрим данные для реакции разложения:



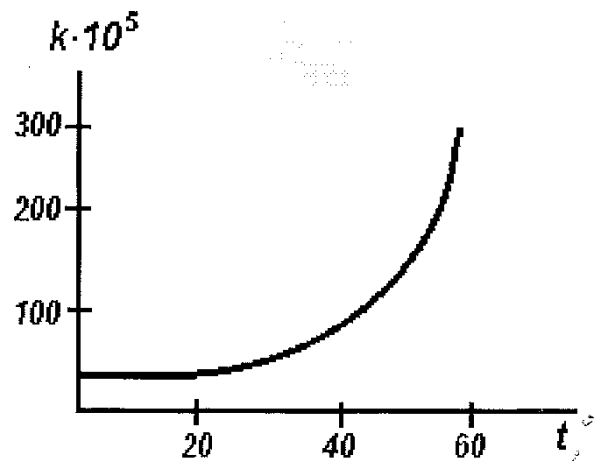
Эта реакция мономолекулярная. Размерность константы скорости t^{-1} .

Таблица 3

Экспериментальные данные для реакции разложения N_2O_5

| $t, C.$ | 0 | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 |
|----------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| $k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}.$ | 0,08 | 3,46 | 13,5 | 49,5 | 150 | 487 |

Рис.21. Зависимость константы скорости от температуры для реакции разложения N_2O_5



Для характеристики влияния температуры на скорость химических реакций Вант-Гофф ввел температурный коэффициент скорости реакции γ , который является отношением константы скорости химической реакции при температуре $T + 10^\circ$, к константе скорости при температуре T то есть

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4 \text{ раза}.$$

Имеющиеся экспериментальные данные показали, что в среднем температурный коэффициент $\gamma = 2 \div 4$. Из приведенного выше примера видно, что при повышении температуры на десять градусов, константа скорости возрас-

тает примерно в три раза. При повышении температуры на $10^\circ \cdot n$, скорость реакции возрастает в γ^n раз, то есть общая формула:

$$\frac{k_{T+10^\circ \cdot n}}{k_T} = \gamma^n.$$

Правило Вант-Гоффа было установлено при изучении довольно простых реакций при температурах, не сильно отличных от комнатной. Поскольку оно чисто эмпирическое, и никакого объяснения причин влияния температуры на скорость реакции не дает, этим правилом почти не пользуются.

Более обоснованную зависимость константы скорости химической реакции от температуры можно получить на основе уравнения Аррениуса, полученного из уравнения изобары или изохоры химических реакций.

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (20)$$

где k_p – константа равновесия химической реакции, ΔH – изменение энтальпии при химической реакции.

Известно, что константа равновесия $k_p = \frac{k_1}{k_2}$,

где k_1, k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций.

$$\ln k_p = \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

Тогда уравнение (20) перепишем так:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k_1 - d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (21)$$

Запишем, что изменение энтальпии в ходе реакции ΔH (то есть тепловой эффект реакции) есть разность двух величин, имеющих размерность энергии:

$$\Delta H = E_1 - E_2. \quad (22)$$

Тогда уравнение (21) запишем в виде:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2},$$

или, принимая, что с точностью до постоянной B левая и правая части попарно равны друг другу, можно записать:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B, \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B.$$

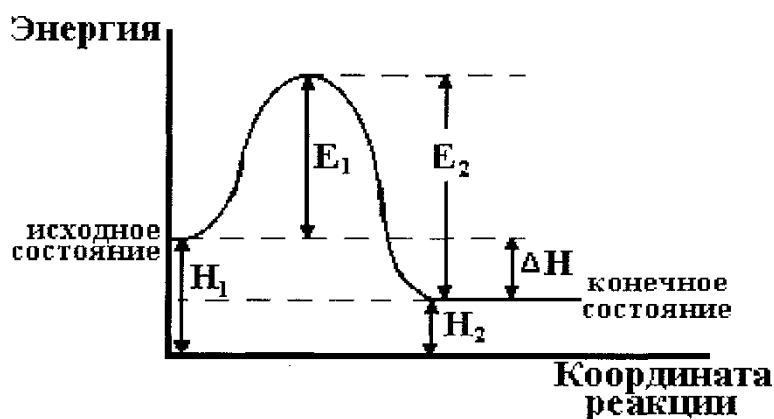
Экспериментально подтверждено, что постоянная $B = 0$. В связи с этим зависимость константы скорости химической реакции от температуры запишем:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} - \text{уравнение Аррениуса.} \quad (23)$$

Величину E называют энергией активации. Эта величина имеет смысл того избытка энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию при данной температуре.

Связь $E_{\text{акт.}}$ с ΔH иллюстрируется с помощью энергетических кривых химических реакций:

Рис.22. Кривая изменения энергии в ходе экзотермической реакции



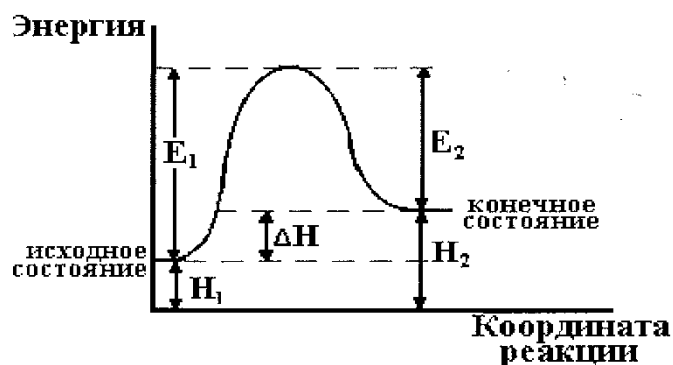
H_1 - запас внутренней энергии (энтальпия) исходных веществ;

H_2 - запас внутренней энергии (энтальпия) конечных веществ.

Однако, поскольку не все молекулы вступают в химическую реакцию, а только обладающие повышенным запасом энергии, то вводится понятие об **энергетическом барьере** химической реакции, то есть необходимости исходным молекулам, прежде чем превратиться в продукты реакции, преодолеть активационный барьер. Для реакции перехода из состояния I в состояние II, то есть для прямой химической реакции это будет энергия E_1 . Для обратной химической реакции этот барьер будет E_2 . Отсюда видно, что $\Delta H = E_2 - E_1$ или $-\Delta H = E_1 - E_2$, то есть, действительно, изменение энтальпии ΔH есть разность двух энергетических величин. Для эндотермической реакции диаграмма будет несколько другой:

Рис.23. Кривая изменения энергии в ходе эндотермической реакции

$$\Delta H = E_1 - E_2 = H_2 - H_1 > 0$$



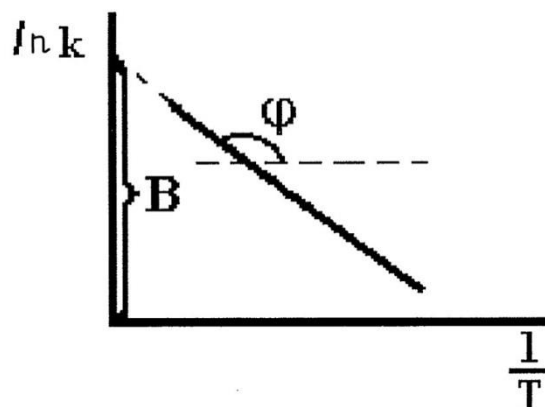
Можно видеть, что для обоих случаев $E_1 = E_2 \pm \Delta H$, то есть энергия активации прямой реакции есть алгебраическая сумма энергии активации обратной реакции и ее энтальпии.

Рассмотрим уравнение Аррениуса с точки зрения возможности расчета энергии активации.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}; \quad d \ln k = \frac{E}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Интегрируем, при условии, что энергия постоянна $\ln k = -\frac{E}{RT} + B$, где B – постоянная интегрирования.

Рис.24. График зависимости логарифма константы $\ln k$ от обратной температуры $\frac{1}{T}$



Видно, что на графике зависимость $\ln k$ от обратной температуры $\frac{1}{T}$ должна быть прямолинейна. При этом отрезок, отсекаемый на оси ординат равен постоянной B , а тангенс угла $\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{R}$.

Таким образом, построив прямолинейную зависимость $\ln k - \frac{1}{T}$ можно найти энергию активации. Обозначим $B = \ln k_0$,

$$\text{тогда } \ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0, \quad \ln \frac{k}{k_0} = -\frac{E}{RT};$$

$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ – уравнение Аррениуса в интегральной форме.

Видно, что константа скорости химической реакции состоит из двух сомножителей - экспоненциального, в который входят энергия активации и температура, и предэкспоненциального. При данном значении константы k_0 , скорость химической реакции тем выше, чем меньше энергия активации, то есть при меньшем энергетическом барьере реакция способна протекать быстрее.

Уравнение $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ можно проинтегрировать в определенных

пределах температур: от T_1 - до T_2 :

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \frac{E}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2};$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right),$$

где k_2 – константа скорости реакции при T_2 , k_1 при T_1 .

$$E = \frac{2,3R \lg \frac{k_2}{k_1} T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}.$$

Например, рассчитаем энергию активации для реакции $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$

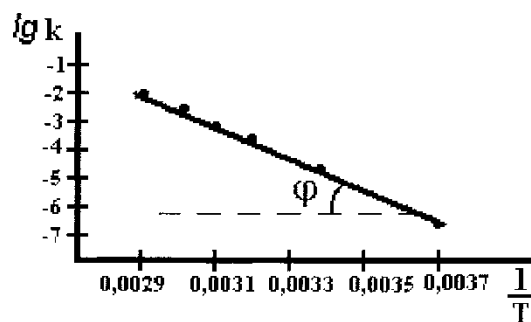
Таблица 4

Данные для реакции разложения N_2O_5

| T, К | 273 | 298 | 308 | 318 | 328 | 338 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\frac{1}{T}$ | 0,0037 | 0,0034 | 0,0032 | 0,0031 | 0,0030 | 0,0029 |
| $k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$ | 0,07 | 3,46 | 13,5 | 49,5 | 150 | 487 |
| $\lg k$ | -6,1 | -4,46 | -3,87 | -3,30 | -2,87 | -2,31 |

Рис.25. График зависимости $\lg k$ от

обратной температуры $\frac{1}{T}$ для реакции разложения N_2O_5



$$E = \frac{2,3 \cdot 1,98(\lg k_{298} - \lg k_{273}) \cdot 298 \cdot 273}{298 - 273} = \frac{4,57 \cdot 1,55 \cdot 80000}{25} \approx 24000 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

Другим путем энергию активации можно рассчитать по приведенному графику $E = R \cdot \text{tg} \varphi$.

Вопросы для самопроверки

- 1) Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции?
- 2) Как экспериментально определить истинный порядок реакции по данному компоненту?
- 3) Что называется энергией активации реакции?
- 4) Представьте энергетические диаграммы для эндотермических и экзотермических реакций.
- 5) Что называется энергетическим барьером?
- 6) От каких факторов зависит константа скорости реакции?
- 7) Запишите уравнение Аррениуса в интегральной форме
- 8) Какую размерность имеет предэкспоненциальный множитель?

- 9) Какой минимум экспериментальных данных необходим для расчета энергии активации реакции?
- 10) Выведите формулу для расчета энергии активации.
- 11) Как определить энергию активации графическим методом?

Примеры решения задач

Пример 1. Как возрастает скорость реакции при повышении температуры с 20 до 100°C, если температурный коэффициент скорости реакции равен двум.

Решение: Пользуясь уравнением $v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$, находим

$$v_{100^\circ} = v_{20^\circ} \cdot 2^{\frac{100-20}{10}} = v_{20^\circ} \cdot 2^8 = v_{20^\circ} \cdot 256,$$

то есть скорость реакции возрастает в 256 раз.

Ответ: в 256 раз.

Пример 2. Реакция газообразного аммиака с диоксидом азота на начальной стадии следует кинетике второго порядка. Вычислить энергию активации и предэкспоненциальный множитель из значений констант скорости, равной при 600К 0,385 дм³·моль⁻¹·с⁻¹ и при 716К 16,0 дм³·моль⁻¹·с⁻¹.

Решение: Подстановка в уравнение $lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{акт}}{2,303 \cdot R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$

даёт $lg \left(\frac{16,0}{0,385} \right) = \frac{E_{акт}}{2,303 \cdot 8,314} \left(\frac{716 - 600}{716 \cdot 600} \right),$

откуда $E_{акт} = \frac{1,619 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 716 \cdot 600}{116} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 114,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$

Подстановка значения константы k при температуре 716К в уравнение

$$lgk = lgk_0 - \frac{E_{акт.}}{2,303RT} \text{ даёт}$$

$$lg(16,0 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) = lgk_0 - \frac{114800}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 716}$$

$$k_0 = 3,8 \cdot 10^9 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Ответ: $E_{акт} = 114,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$

$$k_0 = 3,8 \cdot 10^9 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Задачи для самостоятельного решения

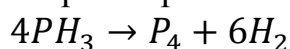
1. При 25°C некоторая реакция заканчивается за 2,5 часа. Принимая температурный коэффициент равным 3, рассчитать, при какой температуре реакция закончится в продолжение 20 минут.

Ответ: $t = 46,2^\circ\text{C}$.

2. Константа скорости реакции разложения соли при 15°C равна $9,3 \cdot 10^{-3}$, а при 45°C она равна $5,3 \cdot 10^{-2}$. Определить энергию активации и константу скорости реакции разложения соли при 35°C.

Ответ: $E_{акт} = 11600 \text{ кДж} / \text{моль}$.

3. Зависимость константы скорости разложения фосфина



от температуры выражается уравнением

$$\lg k = -\frac{18963}{T} + 2 \lg T + 12,130.$$

Рассчитайте энергию активации этой реакции при 800К.

Ответ: $E_{акт} = 376 \text{ кДж} / \text{моль}$.

4. Определите энергию активации реакции, для которой при повышении температуры от 295 до 305К скорость реакции удваивается.

Ответ: $E_{акт} = 51,8 \text{ кДж} / \text{моль}$.

5. При 90°C некоторая реакция заканчивается в 16 минут. Принимаемый температурный коэффициент реакции равен 2,5; вычислить, через сколько минут закончится реакция при 140°C и при 60°C.

Ответ: 0,164 и 250 мин.

6. В некоторой реакции константа скорости при 35°C в два раза больше, чем при 25°C. Вычислить энергию активации.

Ответ: $E_{акт} = 52,9 \text{ кДж} / \text{моль}$.

7. Константа скорости разложения диоксида азота при 592К равна $5,22 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, при 627К соответствует $17,0 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислить энергию активации.

Ответ: $E_{акт} = 1041 \text{ кДж} / \text{моль}$.

8. При одной и той же концентрации реагирующих веществ скорость реакции при 303К вдвое выше, чем при 293К. Вычислите величину производной $\frac{d \ln k}{dT}$ при 300К.

Ответ: $0,0683 \text{ град}^{-1}$.

9. Уравнения Аррениуса для скоростей разложения дибутилртути и диэтилртути следующие:

$$k_{c^{-1}} = 10^{15,2} \cdot \exp\left(-\frac{193 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}{RT}\right)$$

$$k_{c^{-1}} = 10^{14,1} \cdot \exp\left(-\frac{180 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}{RT}\right)$$

Найти температуру, при которой константы скорости равны.

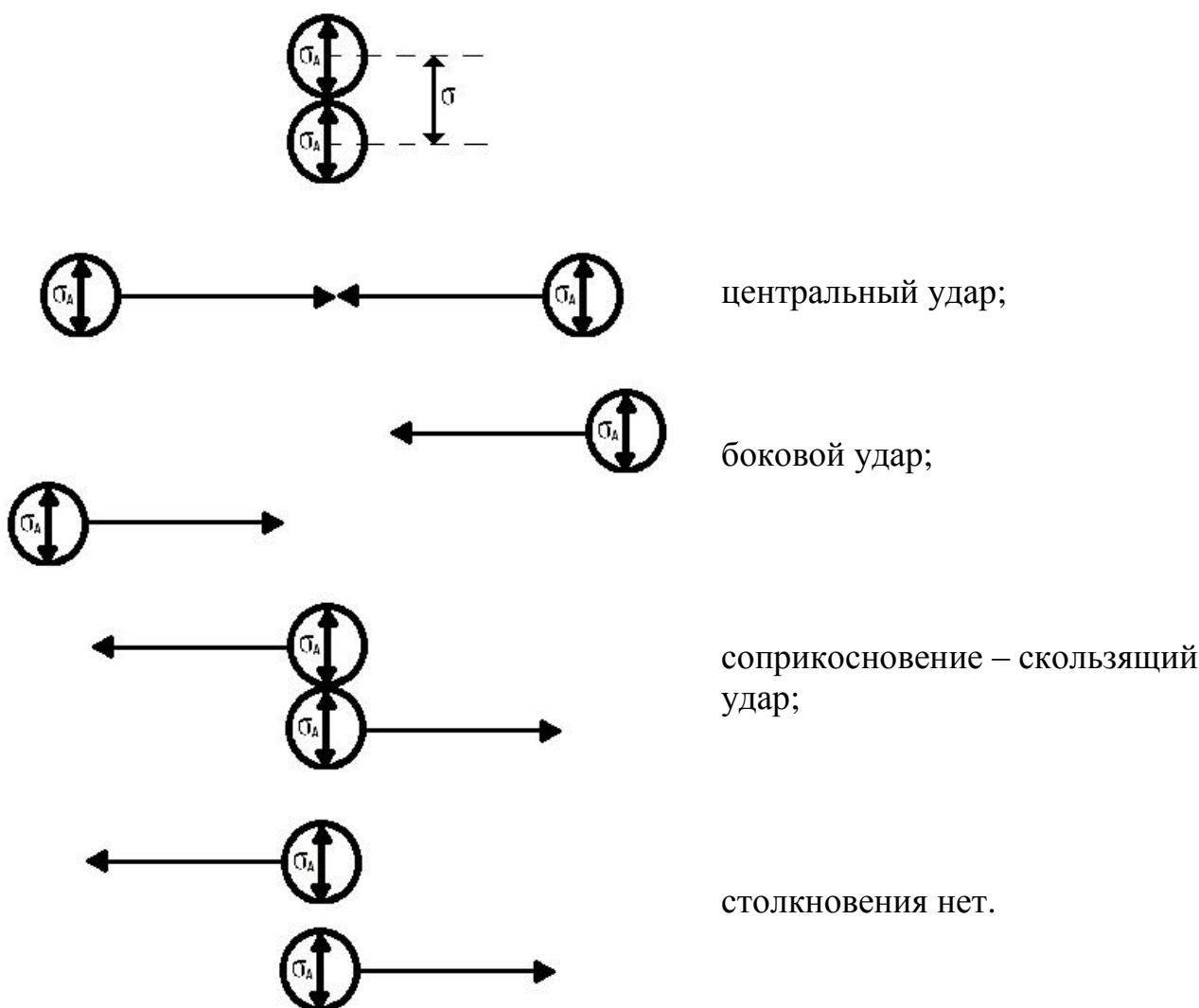
Ответ: $T = 617\text{K}$

§2.2. Теория активных столкновений

Задачи теорий химической кинетики: теоретический расчет константы скорости химической реакции, энергии активации, предэкспоненциального множителя, или, исходя из минимума экспериментальных данных, предсказание этих величин.

Предположение о том, что для осуществления акта химического взаимодействия между молекулами им необходимо столкнуться, является очевидным. Однако нужно установить, что понимается под столкновением в химической кинетике.

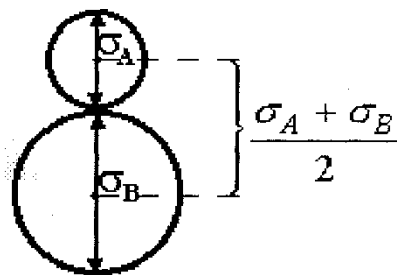
Предположим, что мы рассматриваем бимолекулярную реакцию, в которой исходными веществами являются одинаковые молекулы: $A + A \rightarrow B$. Примем упрощенно, что столкновение будет происходить подобно тому, как оно происходило бы между упругими шарами одинакового диаметра. Предположим, что прямыми или косвенными измерениями найден диаметр сталкивающихся шаров - молекул σ_A . Тогда модель столкновения будет такой:



Если условно принять, что одна из молекул, столкновения с которой нас интересуют, неподвижна, то, очевидно, что за одну секунду с ней столкнутся все молекулы, центры движения которых находятся внутри цилиндра с радиусом σ .

Если сталкивающиеся молекулы различны $A + B \rightarrow C$, то радиус цилиндра, внутри которого произойдет столкновение будет равен $\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$, то есть полу-сумме диаметров молекул, или диаметру столкновения молекул. Это выглядит так:

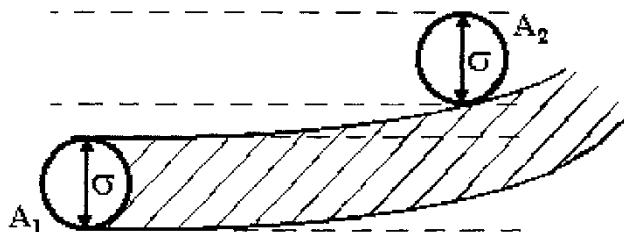
Рис.26. Пример расчета диаметра столкновений



В общем случае эта величина носит название **диаметра столкновения**. Однако при столкновении молекулы, как правило, не ведут себя независимо друг от друга. Между ними проявляются силы отталкивания или притяжения. Поэтому модель столкновений должна быть дополнена еще двумя схемами:

1) притяжение между молекулами:

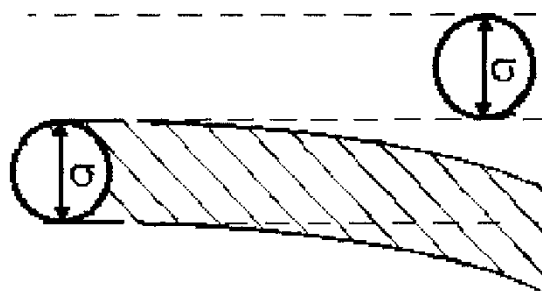
Рис.27. Схема притягательного взаимодействия между молекулами по теории активных столкновений



В этом случае прямолинейные пути молекул искривляются и молекулы сближаются. В результате этого диаметр столкновений будет больше, чем в отсутствии взаимодействия, то есть большее число молекул столкнутся, чем в отсутствии притяжения. Иначе говоря, диаметр столкновений будет больше величины $\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ и называется эффективным диаметром столкновений.

2) Отталкивание между молекулами.

Рис.28. Схема отталкивательного взаимодействия между молекулами по теории активных столкновений



В результате такого искривленного пути движения часть молекул, находившихся внутри цилиндра с радиусом $\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$, не столкнутся. Иначе говоря, диаметр столкновений будет меньше $\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$.

По этим причинам в химической кинетике при подсчете столкновений применяют не действительные геометрические размеры молекул, которые находят экспериментально (электроно-графически, спектрально и др.), а так называемые, эффективные диаметры молекул, рассчитанные с учетом сил притяжения или отталкивания. А величина диаметра столкновений в общем случае называется **эффективным диаметром столкновений**. Эффективный диаметр столкновений рассчитывают по различным эмпирическим формулам, включающим легко определяемые параметры. Эффективные диаметры молекул и их зависимость от температуры табулирована для большого количества веществ.

Выведем приближенную формулу для подсчета числа столкновений между молекулами одного сорта в объеме 1 см^3 за одну секунду.

Рассчитаем число столкновений Z между молекулами одного сорта в 1 см^3 за 1 с.

Пусть C' - средняя скорость движения молекулы, см/с. С одной неподвижной молекулой за одну секунду столкнутся все молекулы, центры которых находятся в объеме цилиндра с $r = \sigma$ и площадью основания $\pi\sigma^2$, высота цилиндра $= C'$, его объем $\pi\sigma^2 C'$.

Если в 1 см^3 находится n молекул, то в объеме цилиндра $\pi\sigma^2 C'$ их будет $n \cdot \pi\sigma^2 C'$ – это число столкновений одной молекулы в одну секунду, всего молекул n . Поэтому общее число столкновений $Z_0 = n^2 \pi\sigma^2 C' \cdot \frac{1}{2}$.

Молекула A' сталкивается с A'' , но и A'' сталкивается с A' . Чтобы одно столкновение не подсчитывать дважды, умножаем на $\frac{1}{2}$.

$$C' = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad Z = \frac{1}{2} n^2 \pi \sigma^2 \frac{2\sqrt{2}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} n^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} n^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi k N_A T}{N_A m}\right)^{\frac{1}{2}}, \text{ где}$$

k – постоянная Больцмана, N_A – число Авагадро, m – масса молекулы.

$(k \cdot N_A = R) \quad = \sqrt{2} n^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi kT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{2}$, умножим на $\sqrt{2}$, учитывает наиболее вероятные столкновения.

$$Z_0 = 2n^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{M}}$$

Пример. Рассмотрим реакцию: $NOCl + NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$, скорость которой при температуре 273К равна $v_{\text{экс.}} = 0,5 \cdot 10^{-13}$ моль/см³ · сек при давлении $P=1$ атм. Подсчитаем число столкновений Z , принимая, что эффективный

диаметр столкновения $\sigma_{эф.} = 4,9 \cdot 10^{-8}$ см. Рассчитаем число молекул n в объеме 1 см^3 :

$$\begin{array}{l|l} \text{в } 22400 \text{ см}^3 - 6 \cdot 10^{23} \text{ молекул} & n = 3 \cdot 10^{19} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3}; \\ \text{в } 1 \text{ см}^3 - n & \end{array}$$

рассчитаем число столкновений Z_0 :

$$Z_0 = 2 \cdot (3 \cdot 10^{19})^2 (5 \cdot 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{3,14 \cdot 8,3 \cdot 10^{-7} \cdot 273}{65,5}} \approx 1,5 \cdot \frac{10^{29} \text{ молекул}}{\text{см}^3 \text{ сек}}.$$

Так как одновременно реагируют две молекулы NOCl, то число исчезающих молекул должно быть в 2 раза больше т.е. $3 \cdot 10^{29} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3 \text{ сек}}$.

Число молекул/см³сек переведем в число моль/см³сек; что и будет соответствовать скорости реакции v :

$$\begin{array}{l|l} 1 \text{ моль} - 6 \cdot 10^{23} \text{ молекул} & x = \frac{3 \cdot 10^{29}}{6 \cdot 10^{23}} = 0,5 \cdot 10^6 \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \text{ сек}} = v_{\text{теор.}} \\ X_{\text{моль}} - 3 \cdot 10^{29} \text{ молекул} & \end{array}$$

Сравним скорость химической реакции, рассчитанную из числа соударений и экспериментально определенную, $\frac{v_{\text{теор.}}}{v_{\text{экс.}}} = \frac{0,5 \cdot 10^6}{0,5 \cdot 10^{-13}}$, то есть число соударений в единицу объема в единицу времени приводит к скорости реакции примерно в 10^{19} раз большей, чем экспериментальная. Это означает, что только небольшая доля всех столкновений приводит к реакции.

Столь сильное расхождение подсчитанного, общего числа столкновений и числа столкновений, приводящих к актам химической реакции, привели Аррениуса (и независимо от него некоторых других исследователей) к выводу о том, что в реакцию вступают только так называемые **активные молекулы**, то есть те молекулы, энергия которых превышает некоторую критическую величину. Эту величину он назвал **энергией активации**, которая определяется из зависимости константы скорости химической реакции от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad \left(k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \right).$$

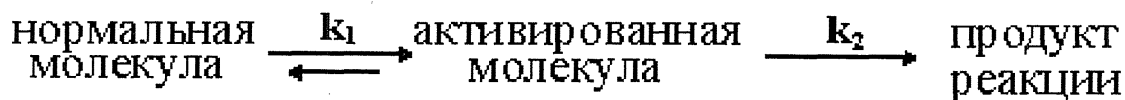
Аррениус предполагал, что активные молекулы - это особая таутомерная форма молекул реагирующего вещества. Однако никакой особой формы энергии, соответствующей энергии активации нет. **Под энергией активации** понимают тот избыток энергии, которым обладают молекулы, вступающие в реакцию, по сравнению со средним уровнем энергии остальных молекул.

Эта **избыточная энергия** может быть выражена в *различных формах*:

1. повышение кинетической энергии поступательного или вращательного движения молекул;
2. повышение энергии взаимного колебания атомов или атомных групп, составляющих молекулу;
3. повышение энергии движения электронов и др.

Для разных реакций не все формы этой энергии равноценны.

Таким образом, согласно теории Аррениуса, всякие реакции идут через промежуточную стадию, связанную с активированием молекул:



Константы $k_1 \gg k_2$, поэтому на первой стадии устанавливается равновесие между активированными и нормальными молекулами. Это объясняется тем, что обмен энергиями происходит довольно быстро. Поэтому лимитирующей стадией является собственно сам акт химического взаимодействия, а не активация молекул.

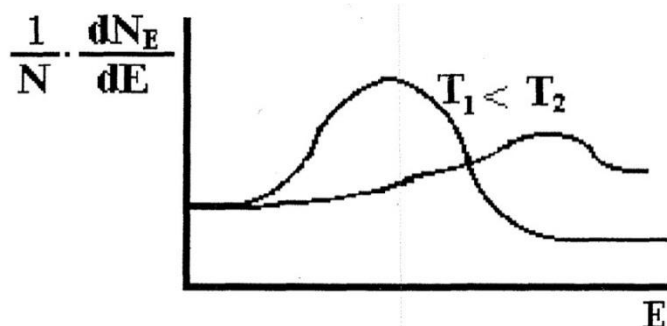
Здесь имеется определенное противоречие, так как согласно потенциальной диаграмме, если молекулы исходного вещества попали на вершину потенциального барьера, равного энергии активации, то скатиться им на уровень энергии продуктов реакции должно быть по крайней мере также легко, как и в обратном направлении, то есть равновесие должно устанавливаться на второй стадии, а первая стадия - преодоление энергетического барьера должна быть замедлена.

Мнения разных ученых по этому поводу различны.

Молекулярно-кинетическая теория дает следующее выражение для распределения молекул по энергиям (распределение Максвелла-Больцмана):

$$N_E = N_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \frac{dN_E}{NdE} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (\text{смотри рисунок 29})$$

Рис.29. Распределения молекул по энергиям (распределение Максвелла-Больцмана)



то есть доля молекул, обладающих энергией E определяется общим количеством молекул N_0 и членом, содержащим энергию E в экспоненте.

Аналогичный вид имеет формула для подсчета числа столкновений молекул, например, двойных, энергия которых больше или равна некоторой величине E' :

$$Z_{E'} = Z_0 \cdot e^{-\frac{E'}{RT}},$$

где Z_0 - полное число столкновений, которое легко подсчитать.

Аррениус отождествил энергию активации в уравнении $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ и энергию E' в формуле для столкновений, которые он назвал активными.

Таким образом, ключевым положением теории Аррениуса является следующее: те столкновения, энергия которых превышает некоторую величину, равную энергии активации химической реакции, приводят к акту взаимодействия.

Это положение легко проверить, если экспериментально определить константу скорости при разных температурах и рассчитать из этих данных энергию активации. Далее эту энергию активации подставить в формулу:

$$Z_{E'} = Z_0 \cdot e^{-\frac{E'}{RT}},$$

Для приведенной выше задачи определено, что

$$E_{\text{акт.}} = 26000 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}.$$

$$\text{при } T_1 = 280\text{K } k_1 = 5 \cdot 10^{-12} \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = 2$$

$$T_2 = 310\text{K } k_2 = 5 \cdot 10^{-10}$$

$$E = \frac{2,3 \cdot 1,98 \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} = \frac{2,3 \cdot 1,98 \cdot 2 \cdot 310 \cdot 280}{30} \approx 26000 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}.$$

$$\text{Из этого } Z_A = Z_0 \cdot e^{-\frac{E'}{RT}} = 1,5 \cdot 10^{29} \cdot e^{-\frac{26000}{1,98 \cdot 273}} \approx 10^{12},$$

Число столкновений $Z_A \approx 10^{12}$, то есть за одну секунду в объеме 1см^3

должно разложиться $\frac{2 \cdot Z_A}{6 \cdot 10^{23}}$ моль, то есть

$$\frac{2 \cdot 10^{12}}{6 \cdot 10^{23}} = 0,3 \cdot 10^{-11} = 3 \cdot \frac{10^{-12} \text{ моль}}{\text{см}^3 \text{ сек}} \approx v_{\text{теор.}}$$

Экспериментально найденная скорость этой химической реакции $5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \text{ сек}}$. Видно, что полученные величины очень близки, что служит подтверждением теории активных столкновений.

Причины расхождений: приближенность расчетов, неточность эксперимента и так далее.

Таким образом, Аррениус принял, что для бимолекулярных реакций константа скорости - это число активных столкновений в единице объема в единицу времени. Иначе говоря, согласно теории активных столкновений, пред-

экспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса: $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ - это число столкновений при единичных концентрациях.

Исходя из этого, проанализируем теоретически сходство и различие энергии активации химической реакции и энергии активации столкновений.

Сопоставляя полученные данные, константу скорости химической реакции можно рассчитать следующим образом:

$$Z_A = Z_0 \cdot e^{-\frac{E'}{RT}} = 2 \cdot n^2 \cdot \sigma^2 \cdot \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E'}{RT}},$$

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Принимая, что $k_0 = Z_0$, $k = Z_A$,

$$\text{Получим } k = 2 \cdot n^2 \cdot \sigma^2 \cdot \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}.$$

Посмотрим, как отличаются между собой E_a и E' .

Обозначим все члены, не зависящие от температуры, через константу C :

$$C = 2 \cdot n^2 \cdot \sigma^2 \cdot \sqrt{\frac{\pi R}{M}},$$

тогда, $k = C \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}$, прологарифмируем это выражение:

$$\ln k = \ln C + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E'}{RT}, \text{ продифференцируем по температуре:}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2} \frac{d \ln T}{dT} + \frac{E'}{RT^2} \text{ Учитывая, что } \left(\frac{d(\frac{1}{T})}{dT} = -\frac{1}{T^2}, \frac{d \ln T}{dT} = \frac{1}{T} \right),$$

$$\text{и получим } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E'}{RT^2}; \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E' + \frac{1}{2}RT}{RT^2}.$$

$$\text{Сравним с уравнением Аррениуса } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Видно, что $E_a = E' + \frac{1}{2}RT$, то есть энергия активации столкновений E' примерно равна энергии активации химической реакции E_a . $\frac{1}{2}RT \ll E_{\text{акт}}$, поэтому этой величиной пренебрегают, (например, при температуре 1000К, $\frac{1}{2}RT \approx 1$ ккал, $E_{\text{акт.}} = 10 - 80$ ккал/моль).

Таблица 5

Данные по некоторым реакциям разложения

| Реакция разложения | температура | Энергия, кал/моль, вычисленная по уравнениям | |
|--------------------|-------------|--|-------------------------------------|
| | | $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E' + \frac{1}{2}RT}{RT^2}$ | $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ |
| 2N ₂ O | 956 | 55000 | 58500 |
| 2HI | 760 | 43900 | 44000 |
| 2Cl ₂ | 284 | 22000 | 21000 |

Энергия активации, определяемая из уравнения Аррениуса, называется *кажущейся энергией активации*, так как в нее входит не только зависимость доли активных столкновений от температуры, но и зависимость скорости движения молекул от температуры, выражаемая членом $\frac{1}{2}RT$. Если энергии активации не велики, то для их расчета надо пользоваться не уравнением Аррениуса, а более точным уравнением:

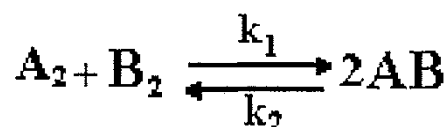
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E' + \frac{1}{2}RT}{RT^2}.$$

Поэтому более строгим в рамках теории столкновений будет такое определение энергии активации. *Энергия активации* - это разность между энергией активации активных столкновений и средней энергией всех столкновений.

Величину E' иногда называют *теплотой активации*.

Недостатки теории активных столкновений

Рассмотрим обратимую бимолекулярную реакцию с точки зрения теории активных столкновений:



Константы скорости прямого и обратного процессов:

$$k_1 = Z_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}; \quad k_2 = Z_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}.$$

Поскольку мы рассматриваем реакцию в момент достижения равновесия, то константа равновесия:

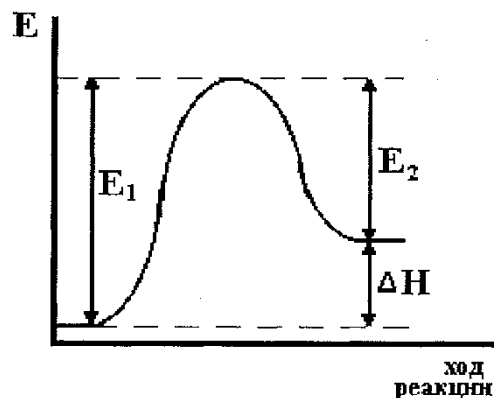
$$k_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{Z_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}}{Z_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}}.$$

Принимая, что размеры молекул A_2 и B_2 и AB не сильно отличаются, можно считать, что $Z_1 \approx Z_2$, то есть

$$k_p = e^{-\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)}.$$

Но согласно потенциальной диаграмме приведенной на рисунке 30,

Рис.30. Энергетический профиль химической реакции



$$E_1 - E_2 = \Delta H, \quad k_p = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad \text{то есть } \ln k_p = -\frac{\Delta H}{RT}, \quad \Delta H = -RT \ln k_p.$$

В действительности с точки зрения термодинамики константа равновесного состояния характеризуется не изменением энтальпии ΔH , а изменением энергии Гиббса ΔG , то есть $\Delta G = -RT \ln k_p$, $\Delta H = \Delta G$ только при $\Delta S = 0$, либо при $T \rightarrow 0$ ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), то есть, строго говоря, в теории соударений принимается, что реакции идут без изменения энтропии реагирующих веществ, что, конечно, не верно.

Другой недостаток теории активных столкновений состоит в следующем. В дальнейшем было найдено, что такие простые совпадения между константой скорости химической реакции и числом активных столкновений наблюдаются только в случае простых реакций, в которых принимают участие несложные по строению молекулы. Для бимолекулярных реакций с участием сложных молекул, как правило, $k_{\text{эсп.}} < k_{\text{расч.}}$.

Аррениус дал этому такое объяснение. При взаимодействии сложных молекул мало иметь уровень энергии, превышающий энергию активации. Реакция между сложными молекулами при их столкновении будет происходить, если эти молекулы в момент столкновения не только активны, но и ориентированы друг относительно друга вполне определенным образом. Вероятность нахождения молекул в соответствующей геометрической ориентации, благодаря которой совершается реакция, обозначается P и названа *стерическим фактором* (стерическим множителем). По своему смыслу стерический множитель $P \leq 1$. Введение стерического множителя P изменяет уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot P \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}, \quad Z_A = Z_0 \cdot P \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}.$$

Например, для реакции: $HI + C_2H_5I = I_2 + C_2H_6$ стерический множитель равен $P = 0,13$. Это означает, что вероятность ориентации довольно мала, что и снижает расчетную скорость.

Впоследствии было найдено, что имеются реакции, для которых стерический фактор $P > 1$; причины этого разные: туннельный эффект, образование цепей и другие, это лишает стерический фактор его первоначального смысла. Поэтому в дальнейшем теория химической кинетики пошла по пути усовер-

шенствования и создания новых теоретических концепций. Однако классификация реакций по величине стерического фактора P осталась и сейчас: нормальная химическая реакция $P = 1$;

медленная химическая реакция $P < 1$;

быстрая химическая реакция $P > 1$.

2.3. Теория активированного комплекса, или теория переходного состояния

Теорию переходного состояния разработали Эйринг, Эванс, Поляни (1935 год). Цель любой теории кинетики - расчет абсолютных скоростей химических реакций.

Для расчета константы скорости химической реакции по теории активных столкновений необходимо знание энергии активации и стерического множителя. Если энергию активации можно определить экспериментально, то стерический множитель - эмпирический фактор, который не поддается не только определению в рамках теории бинарных столкновений, но и даже приближенной априорной оценке.

Попытка расчета скорости химической реакции, исходя из изучения термодинамики процесса столкновений, перераспределения при этом энергии и химических связей, делается в теории переходного состояния, которую называют также теорией абсолютных скоростей реакций, или теорией активированного комплекса.

Эта теория является дальнейшим развитием теории активных столкновений, которая оказалась не в состоянии объяснить реакции, у которых стерический множитель намного больше единицы.

Теория бинарных столкновений рассматривает только результат столкновения, но не сам его акт. Теория же активированного комплекса рассматривает энергетику самого акта соударения молекул и образования, так называемого активированного комплекса, через который следует реакция. Иначе говоря, теория переходного состояния не отменяет, а углубляет и детализирует теорию активных столкновений, дополняя ее новыми понятиями.

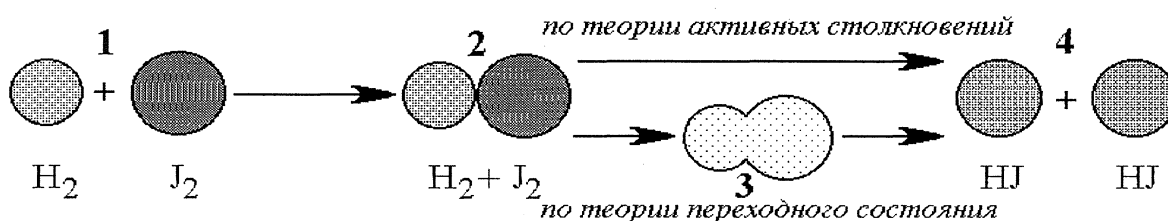
Как и в теории активных столкновений, принимается, что только наличие избытка энергии у реагирующих частиц при столкновении приводит к химическому акту. Как этот избыток сказывается на состоянии молекул? Согласно теории переходного состояния, система, часто обладающая избытком энергии, переходит в менее устойчивое лабильное состояние. Через некоторое время после столкновения совершается перераспределение химических связей в исходных молекулах и образование конечных веществ, то есть совершается собственно химическое взаимодействие.

В теории вводится понятие *о переходном состоянии, или активированном комплексе*, которое является промежуточным между исходными и конечными веществами.

В отличие от обычных молекул, даже в неустойчивом, богатом энергией состоянии, переходное состояние характеризуется постоянно меняющимися во времени расстояниями между образующими его молекулами.

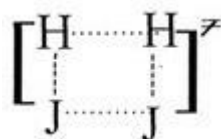
Рассмотрим с точки зрения теории переходного состояния реакцию $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

Рис. 31. Механизм реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ с точки зрения теории переходного состояния и теории активных столкновений

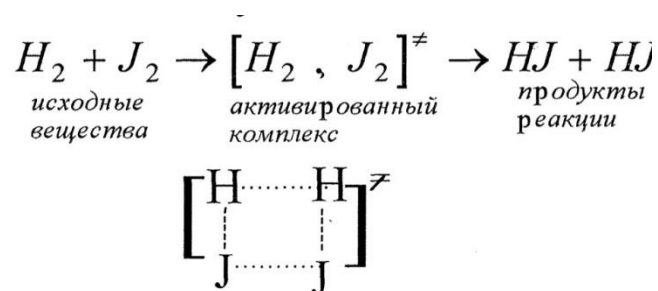


Молекулы водорода H_2 и йода I_2 , обладающие избытком энергии, равным энергии активации, сближаются до соприкосновения. В момент соударения (2) молекулы сблизилась. Что происходит в момент сближения молекул, теория столкновений не учитывает. Согласно этой теории после сближения двойник (2) превращается в продукты реакции (4).

В действительности, очевидно, что простого сближения, соприкосновения молекул недостаточно, чтобы произошел акт реакции. Согласно теории активированного комплекса, для неизбежного превращения исходных молекул в продукты реакции молекулы водорода H_2 и йода I_2 , встретившись между собой, должны пройти через образование активированного комплекса, то есть через переходное состояние. В переходном состоянии одна молекула внедряется в другую, а перераспределяющиеся связи, то есть разрушающиеся и вновь образующиеся определенным образом ориентированы друг относительно друга. Такой комплекс можно изобразить так:



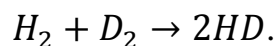
В этом комплексе исходные молекулы утратили свою индивидуальность. Если он образовался, то уже почти неизбежно превращается в продукты реакции, то есть механизм реакции можно представить в виде следующей схемы:



Хотя в теории и принимается, что активированный комплекс является как бы промежуточным образованием, через которое протекает реакция, но он не является молекулой или другим промежуточным соединением в обычном понимании. Это связано с тем, что реагирующие молекулы в переходном состоянии обладают *максимальной энергией*, где *не может быть даже неустойчивого равновесного состояния*.

Если активированный комплекс считать аналогичным обычной молекуле, то следует допустить наличие колебательных движений по всем связям с соответствующими им частотами колебаний. Однако это невозможно, так как в переходном состоянии все происходит иначе: по тем связям, которые исчезают, не совершается периодических колебаний. Процесс перераспределения связей исходных молекул, то есть разрушение старых связей и образование новых, совершается за промежуток времени, *соответствующий частоте половине одного колебания*, то есть периодического процесса колебания не происходит: молекулы сближаются, образуют переходное состояние, оно совершает полколебания по координате реакции и распадается в виде продуктов реакции.

Таким образом, если в теории соударений принималось, что при столкновении молекулы деформировались или разбивались на осколки, которые, соединяясь, давали продукты реакции, то в стадии переходного состояния не предусматривается разрыв исходных молекул на атомы и образование из них продуктов реакции. Процесс образования новых связей происходит постепенно при сближении реагирующих молекул, что более энергетически выгодно. Если при реакции происходил бы полный разрыв старых связей, то энергия активации должна быть равна энергии связи наиболее прочной в данной молекуле. Тогда энергия активации была бы равна Q_{H-H} , то есть 106 ккал/моль. В действительности энергия активации почти вдвое ниже - 60 ккал/моль для реакции



Проследим за изменением потенциальной энергии системы атома А и молекулы ВС применительно к следующей реакции $A + BC \rightarrow AB + C$ (эта реакция типа свободных радикалов или атомов с молекулами).

Рассмотрим эту реакцию в рамках теории переходного состояния. Считают, что активированный комплекс – промежуточное состояние, образующееся при протекании всех химических реакций. Для теоретического предсказа-

ния скорости реакции необходимо задаться определенной конфигурацией активированного комплекса.

Для протекания реакции необходимо сближение атома А с молекулой ВС. При сближении их возникает электронное взаимодействие и увеличивается потенциальная энергия. Возрастание энергии продолжается вплоть до возникновения конфигурации А-В-С такой, что из нее получится либо АВ + С, либо ВС + А. Эта промежуточная конфигурация и есть активированный комплекс данного процесса, что можно представить в виде схемы процесса и графика изменения энергии в ходе процесса (рис. 32)

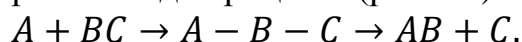
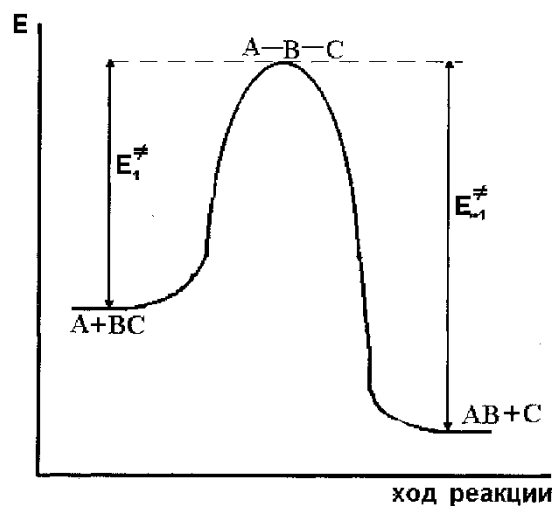


Рис.32. Барьер потенциальной энергии для реакции $A + BC \rightarrow AB + C$



При отделении атома В с образованием молекулы АВ или при обратном течении процесса, то есть возвращении к исходным веществам, потенциальная энергия вновь уменьшится.

Активированное состояние представляет точку максимума на диаграмме. Изменение потенциальной энергии при образовании активированного комплекса представляет собой энергию активации, где

$E_1^{\ddagger}, E_{-1}^{\ddagger}$ энергии активации прямого и обратного процессов соответственно.

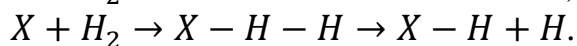
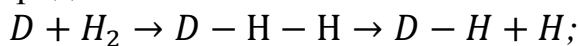
$E_1^{\ddagger} - E_{-1}^{\ddagger} = \Delta E$ или ΔH при $P = const.$

Если $E_1^{\ddagger} < E_{-1}^{\ddagger}$, то $\Delta H < 0$ - реакция экзотермическая.

Если $E_1^{\ddagger} > E_{-1}^{\ddagger}$, то $\Delta H > 0$ - реакция эндотермическая.

Для реакции атома водорода с параводородом, приводящей к равновесной смеси орто- и пара- водорода $H + H_{2\text{пара}} \rightleftharpoons H_{2\text{орто}} + H$ проведено много теоретических расчетов. Это термонеутральная реакция, так что $\Delta H = 0$ $E_1^{\ddagger} = E_{-1}^{\ddagger}$.

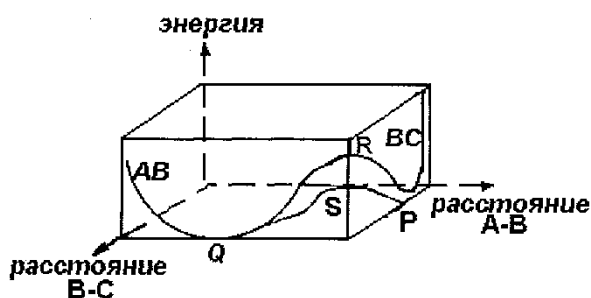
Так же подробно изучены реакции атома дейтерия D и атомов галогена X с молекулярным водородом:



Эйринг и Поляни рассчитали для подобных реакций потенциальную энергию вдоль пути реакции как функцию изменения расстояний ВС и АВ в процессе реакции.

Типичный путь для реакции $A + BC \rightarrow A - B - C \rightarrow AB + C$ рассмотрим на диаграмме:

Рисунок 33. Схема пути реакции $A + BC \rightarrow A - B - C \rightarrow AB + C$



Кривые потенциальной энергии двухатомных молекул ВС и АВ имеют минимум в точке Р и Q. Один из возможных путей реакции - PRQ. Молекула ВС распадается на атомы В и С, которые реагируют с А с образованием продуктов АВ и С. Энергия, необходимая для такой реакции, по меньшей мере, должна быть равна энергии диссоциации ВС. Если принять, что ВС - это ортоводород, то энергия активации должна быть равна 435 кДж/моль, и процесс будет очень медленным. Расчеты показали, что эта энергия меньше, и реакция идет по пути PSQ. Здесь требуется значительно меньшая энергия, сравнимая с экспериментальной величиной, то есть 35 кДж/моль.

Путь реакции представляют в виде контурной диаграммы, или диаграммы потенциальной поверхности реакции. В начальном положении атом А находится далеко от молекулы ВС, то есть расстояние от А до В намного больше, чем от В до С. По мере приближения атома А к молекуле ВС, например, по линии ВС начинается взаимодействие между атомом и молекулой, то есть изменение потенциальной энергии рассматриваемой системы.

Проследить за изменением расстояния между А, ВС, В и С и изменением потенциальной энергии при этом можно с помощью трехмерной диаграммы (рис. 33). На двух координатах откладывают расстояния, на третьей изменение энергии. В общем случае построение таких диаграмм требует довольно сложных квантово-механических расчетов, которые носят довольно приближенный характер.

Так энергию по Эйрингу-Поляни рассчитывают по уравнению

$$E = \sum Q - \alpha,$$

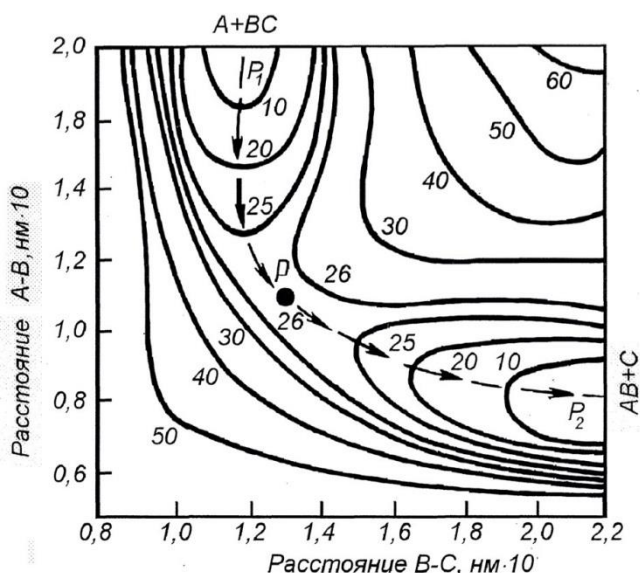
где Q - кулоновское взаимодействие,

α - объемная доля положения $A \cdots BC$, $AB \cdots C$, $AC \cdots B$.

С другой стороны такую диаграмму можно изобразить на плоскости. По вертикали надо отложить энергию, соответствующую каждому из расстоя-

ний. Это можно сделать, как на топографических картах, соединив линиями точки с одинаковой энергией, то есть, построив проэнергетические линии. Цифры у линий обозначают уровень энергии (ккал). (рис.34).

Рис.34. Карта поверхности потенциальной энергии реакции
 $A + BC \rightarrow AB + C$



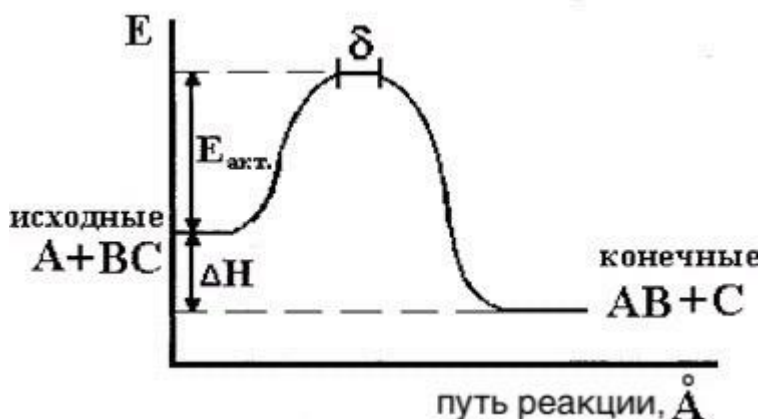
Такая диаграмма называется **потенциальной поверхностью реакции**.

На потенциальной поверхности видны две ложбины P_1 и P_2 , соответствующие исходным и конечным продуктам. Чтобы перейти от P_1 к P_2 , нужно передвигаться от точки к точке на схеме, пересекая проэнергетические кривые. Какой же путь выбрать? Очевидно, тот, на котором будет минимальный энергетический барьер, разделяющий обе ложбины, то есть путь с наименьшей энергией активации. Поскольку потенциальный барьер миновать нельзя, то наиболее выгодным будет путь, идущий через седловину (Р), то есть самую низкую точку перевала. Активированный комплекс образуется в перевальной точке, при этом атом В одинаково принадлежит как ВС, так и новой молекуле АВ. Получается так, что для образования активированного комплекса молекулы должны попасть на перевал, который и является областью образования переходного состояния. Далее активированный комплекс как бы скатывается с перевала по ложбине вдоль пути реакции с образованием продуктов.

Разность между потенциальной энергией исходных веществ (P_1) и энергией в точке перевала (Р) и есть энергия активации, при наличии которой молекулы способны образовывать переходное состояние и могут преодолеть перевал.

Сделаем мысленно разрез диаграммы по вертикали вдоль пути реакции и развернем затем этот разрез в одну плоскость. При этом получим уже знакомый потенциальный профиль реакции.(рис. 35).

Рис. 35. Изменение потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции $A + BC \rightarrow AB + C$ во время элементарного акта



Эйринг и Поляни разработали так называемый полуэмпирический метод построения потенциальных диаграмм, основанный на приближенных квантово-механических расчетах и данных по спектрам молекул. Этот способ дает весьма приближенное значение энергии активации и для расчета энергии активации теория практически не используется. Поэтому название - теория абсолютных скоростей - скорее аванс на будущее, когда такие расчеты станут действительно возможными.

Однако подойти к расчету скорости химической реакции можно, используя следующий *основной постулат теории*: исходные вещества находятся в равновесии с переходным состоянием, которое разлагается с конечной скоростью. При этом допускается, что переходное состояние в термодинамическом смысле (и только!) можно рассматривать как обычную молекулу, то есть

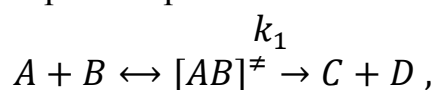


Рассмотрим основное уравнение теории переходного состояния, при этом сделав еще два предположения.

1. Элементарный акт протекает адиабатно. В данном случае это означает, что движение ядер происходит значительно медленнее, чем движение электронов, то есть при движении вдоль координаты реакции электроны успевают перестроиться так, будто сами ядра неподвижны. Иначе говоря, не происходит существенного скачкообразного перехода электронов. Это условие во многих случаях выполняется. То есть процессы в большинстве случаев адиабатичны в квантово-механическом смысле.

2. Движение ядра рассматривается с позиций классической механики как движение частиц через потенциальный барьер, то есть исключаются туннельные (проникновение элементарных частиц сквозь энергетический барьер, то есть реакция может совершаться при $E < E_{акт}$) безактивационные переходы.

Итак, поскольку постулировано равновесие



а скорость химической реакции v определяется только разложением активированного комплекса, то $v = k_1 C_{AB^{\ddagger}}$,

где k_1 - константа скорости первого порядка распада активированного комплекса или частота, с которой этот комплекс пересекает вершину потенциального барьера, или $\frac{1}{\tau}$ (τ - время жизни активированного комплекса),

C_{AB^\ddagger} - концентрация активированного комплекса.

Приближенные расчеты показывают, что τ - время жизни активированного комплекса, которое можно выразить как отношение расстояния, которое он проходит по вершине барьера (δ), и средней скорости линейного направленного движения активированного комплекса, практически одинаково для всех реакций ($\tau \approx 10^{-13}$ сек).

При этом $\frac{1}{\tau} = k_1 = \frac{kT}{h}$,

где k – постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.,

h - постоянная Планка, $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек,

T – абсолютная температура, $T=300$ К.

$$k_1 = \frac{1,4 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{6,62 \cdot 10^{-27}} \approx 10^{13} \text{сек}^{-1};$$

$$v = \frac{kT}{h} \cdot C_{AB^\ddagger}.$$

Поскольку согласно основному постулату между исходными молекулами и $[AB]^\ddagger$ существует равновесие, то константа его

$$k^\ddagger = \frac{C_{AB^\ddagger}}{C_A \cdot C_B};$$

$$C_{AB^\ddagger} = k^\ddagger C_A \cdot C_B;$$

$$v = \frac{kT}{h} \cdot k^\ddagger \cdot C_A \cdot C_B \quad (24),$$

при $C_A = C_B = 1$ $v = k$ (константа скорости химической реакции), то есть

$$k = \frac{kT}{h} \cdot k^\ddagger \quad (25)$$

Уравнения (24) и (25) являются основными уравнениями теории активированного комплекса.

Таким образом, расчет константы скорости химической реакции сводится, к нахождению k^\ddagger . Прямых методов определения концентрации C_{AB^\ddagger} или k^\ddagger нет, что и не дает возможности рассчитать скорость v или константу k .

Выразим k^\ddagger через известные термодинамические соотношения:

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln k^\ddagger, \text{ или } \ln k^\ddagger = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}, \quad k^\ddagger = e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}},$$

$$\text{то есть } k = \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (26)$$

Это *важный вывод теории*: скорость химической реакции определяется не теплотой активации молекул или энергией активации, а изменением свободной энергии ΔG^\ddagger , характеризующей изменение свободной энергии при переходе молекул из исходного в переходное состояния, и определяется как

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (27)$$

где ΔH^\ddagger - теплота (энтальпия) активации почти полностью соответствует энергии активации;

ΔS^\ddagger - изменение энтропии при образовании переходного комплекса из исходных молекул.

С учетом уравнения (27) запишем уравнение (26) так:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Приняв, что $\Delta H^\ddagger \approx E_{акт}$, сопоставим уравнение (26) с основным уравнением теории активных столкновений:

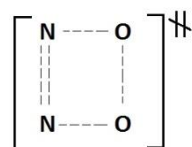
$$k = P \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Отсюда следует *другой важный вывод теории* - стерический множитель P отражает изменение энтропии в процессе активации, то есть стерический фактор отражает влияние изменения энтропии на константу скорости. Если образование переходного состояния сопровождается большим увеличением энтропии, то, несмотря на большую энергию активации, реакция будет протекать быстро. Увеличение энтропии связано с увеличением степени беспорядка, то есть с возрастанием «хаотизации» при образовании переходного состояния и наоборот. Поэтому, хотя прямой расчет константы k , энтропии ΔS^\ddagger и энтальпии ΔH^\ddagger по теории невозможен, можно оценить энтропию ΔS^\ddagger , зная энергию активации, и судить о механизме реакции. Например:

Так для реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ $\Delta S^\ddagger < 0$, так как активированный комплекс более сложное и упорядоченное образование, чем исходные молекулы. Для реакции денатурации белка ΔH^\ddagger очень велика, но реакция идет, так как $\Delta S^\ddagger > 0$. Это связано с разрывом большого количества связей при этом процессе, сильным возрастанием беспорядка.

Реакция $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$ протекает с уменьшением энтропии, то есть $\Delta S^\ddagger < 0$. Если бы механизм был в разрыве H_2 и D_2 на атомы, а переходный комплекс состоял из двух атомов, то $\Delta S^\ddagger \approx 0$, так как энтропии исходных веществ и активированного комплекса отличались бы мало. Поскольку $\Delta S^\ddagger < 0$, то образуется более сложное, чем исходные молекулы, переходное состояние (из четырех атомов). Видно, что при образовании переходного состояния ΔS^\ddagger может быть и больше нуля и меньше нуля, то есть $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ может быть больше или меньше единицы.

Для реакции $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ $\Delta S^\ddagger = -20$ э. е., то есть переходное состояние сильно упорядочено по сравнению с исходными молекулами, то есть его строение может быть следующее:



Позднее основное уравнение $k = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$ было дополнено еще одним сомножителем χ – так называемым коэффициентом прохождения или трансмиссионным коэффициентом:

$$k = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}},$$

χ учитывает вероятность того, что не все активированные комплексы скатываются в ложбину продуктов реакции, часть из них с вероятностью $(1 - \chi)$ скатывается в долину исходных веществ;

$\chi < 1$ для неадиабатных реакций, то есть связанных с изменением суммарного спина электронов. Для такого случая уже недействительно положение теории о том, что электроны всегда успевают занять соответствующие места вокруг движущихся ядер. Неадиабатические процессы встречаются довольно редко.

Выясним отличие теплоты активации (ΔH^\ddagger) от экспериментально найденной энергии активации по уравнению Аррениуса (E_a).

$$k = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot k^\ddagger;$$

$$\ln k = \ln \chi \frac{k}{h} + \ln T + \ln k^\ddagger.$$

Берем производную по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln k^\ddagger}{dT}.$$

Применив к переходному состоянию уравнения изобары

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

$$\text{или } \frac{d \ln k^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2},$$

$$\text{получим } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger + RT}{RT^2}.$$

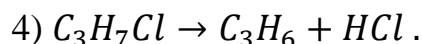
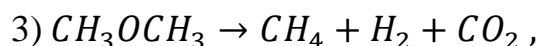
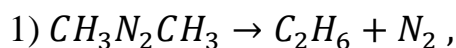
По уравнению Аррениуса $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$, то есть $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$, значит экспериментально найденная энергия активации отличается от энтальпии ΔH^\ddagger , но так как $RT \ll \Delta H^\ddagger$, то при расчетах можно принять, что $E \approx \Delta H^\ddagger$.

Таким образом, на основании теории переходного состояния можно оценить предэкспоненциальный множитель, ΔS^\ddagger , константу скорости и механизм реакции. Расчет абсолютной скорости связан с необходимостью знать априори энергию активации. Теория не дает возможности расчета этой величины с достаточной точностью даже для простых молекул. Поэтому теорию используют только для оценочных расчетов.

§2.4. Теория мономолекулярных реакций

Формальные признаки мономолекулярных реакций: независимость константы скорости от концентрации (давления), то есть подчинение уравнению первого порядка, на течение реакции не сказываются размеры, форма сосуда, материал, из которого он изготовлен, реакция строго гомогенна.

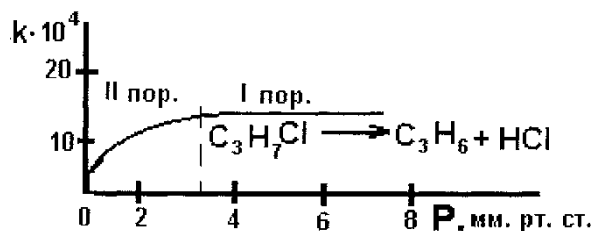
Примеры мономолекулярных реакций:



Если подобные реакции исследовать при не очень низких давлениях (10-100 мм.рт.ст), то при этом хорошо выполняется уравнение первого порядка $-\frac{dc}{dt} = kC$, и константа скорости не зависит от давления. Однако при переходе к более низким давлениям константа скорости начинает уменьшаться, и порядок реакций приближается ко второму.

Общая картина зависимости константы скорости от давления на примере разложения $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ показана на рис.36.

Рис.36. График зависимости константы скорости от давления для мономолекулярной реакции (разложение $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$)

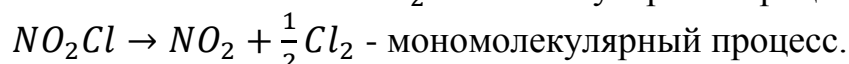
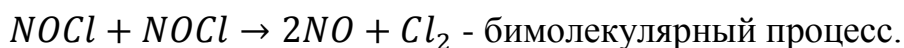


Добавление посторонних веществ увеличивает константу скорости и действует как и повышение давления.

Объяснение фактов смены порядка реакций с первого до второго, когда в процессе принимает участие только одно вещество, явилось первой задачей теории. Другой задачей теории явились попытки объяснить влияние посторонних веществ и дать механизм активации молекул. Если для бимолекулярного процесса вопрос более или менее удовлетворительно решался на основе теории активных столкновений, то активация для мономолекулярных реакций оставалась неясной. Что изменяет молекулу так, что она вдруг сама по себе начинает распадаться?

Было установлено только, что мономолекулярному распаду подвергаются часто молекулы довольно сложного строения. При усложнении аналогично построенных молекул вероятность мономолекулярного процесса увеличивается.

Например:



Энергии активации таких реакций, как правило, довольно высоки. Это говорит о необходимости сильной активации молекул для их химического превращения. Кроме того, довольно высоки и значения константы k_0 , что может говорить о высокой степени хаотизации в строении переходного состояния, то есть о разрыве связей. Но эти выводы мы можем делать на основе теории

переходного состояния. Первые же теории мономолекулярных реакций зародились ранее.

В условиях, не осложняющих ход реакции, скорость мономолекулярного процесса пропорциональна $P(C)$ в первой степени. В бимолекулярном процессе, когда механизм активации заключается в столкновении молекул $v = kP^2$ ($v = kC^2$). Поэтому предположение об активации молекул в мономолекулярном процессе путем столкновения отпадает, так как в этом случае для мономолекулярных реакций должны были бы выполняться уравнения второго порядка. Рассмотрим историческое развитие теории мономолекулярных реакций.

В 1918 году *Перрен (Франция)* высказал гипотезу, что, активация в мономолекулярном процессе осуществляется путем поглощения инфракрасных лучей, то есть это процесс фотохимический:

$$E = h\nu,$$

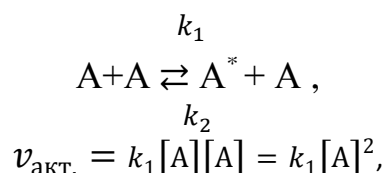
где E – энергия активации, h – постоянная Планка, ν – частота волны падающего луча.

Энергию активации можно определить экспериментально. Тогда облучение реакционной системы с помощью излучения с соответствующей частотой $\nu = \frac{E}{h}$ должно снизить энергию активации и ускорить процесс. Это не подтвердилось.

Позднее *Христиансен (Дания)* в 1920 году пытался применить теорию активных столкновений к мономолекулярным реакциям, считая, что богатые энергией продукты экзотермических реакций, сталкиваясь с исходными молекулами, отдают им свою энергию и активируют их. Однако осуществление мономолекулярных эндотермических реакций опровергло это, так как в этих реакциях продукты не могут быть богатыми энергией.

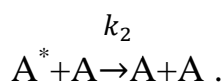
Так реакция $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ – эндотермическая.

Наиболее рациональной была схема *Линдемана (Франция, 1922г)*. Суть его взглядов такова: чтобы произошел мономолекулярный распад молекулы необходимо, чтобы она обладала колебательной энергией, достаточной для разрыва связей. Эту энергию молекула накапливает при столкновениях с другими молекулами. То есть процесс активации бимолекулярный:



A^* - возбужденная или активированная молекула.

Одновременно с активацией происходит и обратный процесс - дезактивация - при столкновении с активированной молекулой неактивированной:

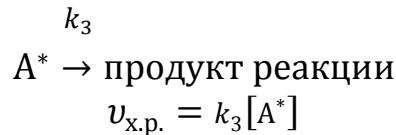


$$v_{\text{дез.}} = k_2[A][A^*]$$

Активированной молекулой считается только та, запас энергии которой достаточен для ее распада, то есть не ниже энергии активации.

Оба эти процесса поддерживают равновесную концентрацию активированных молекул $[A^*]$ на определенном уровне. При этом выполняется распределение Максвелла-Больцмана.

Дальнейшая судьба той части активированных молекул, которая не дезактивируется; это химическая реакция:



При установившемся течении процесса, то есть при постоянной его скорости, соблюдается условие стационарности:

$$\begin{aligned} v_{\text{акт.}} &= v_{\text{дез.}} + v_{\text{х.р.}}; \\ k_1[A]^2 &= k_2[A][A^*] + k_3[A^*]; \end{aligned}$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3},$$

отсюда скорость реакции образования продуктов реакции:

$$v_{\text{х.р.}} = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}. \quad \text{Уравнение Линдемана}$$

Проанализируем это уравнение Линдемана.

Активные молекулы имеют определенное время жизни τ^* , связанное с вероятностью превращения активной молекулы в продукты. Для характеристики этих реакций вводятся величины $\tau_{\text{ст}}$ - время между столкновениями и время жизни в активном состоянии τ^* .

Рассмотрим два крайних случая:

1. Столкновения молекул при высоких давлениях очень часты, то есть $\tau_{\text{ст.}} \ll \tau^*$, поэтому многие молекулы дезактивируются, не успевая прореагировать, то есть скорость дезактивации больше, чем скорость химической реакции. $v_{\text{дез.}} \gg v_{\text{х.р.}}$

$k_2[A][A^*] \gg k_3[A^*]$ или $k_2[A] \gg k_3$, при этом в уравнении Линдемана в знаменателе сумма, в которой $k_3 \ll k_2[A]$, и k_3 можно пренебречь.

$$v_{\text{х.р.}} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A]} = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2} = k_{\infty} [A],$$

где $\frac{k_1 k_3}{k_2} = k_{\infty}$, то есть константа скорости реакции при $P \rightarrow \infty$.

Таким образом получено уравнение первого порядка, что и наблюдается экспериментально.

2. С другой стороны при понижении давления промежутки времени между столкновениями возрастает. И оно становится много больше времени τ^* жизни активированных молекул, то есть $\tau_{ст.} \gg \tau^*$

При этом в предельном случае большинство молекул не успевают дезактивироваться и превращаются в продукты реакции, то есть

$$v_{дез.} \ll v_{х.р.}$$

$k_2[A][A^*] \ll k_3[A^*]$ или $k_2[A] \ll k_3$, тогда в уравнении Линдемана:

$$v_{х.р.} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_3} = k_1 [A]^2, \text{ второй порядок}$$

при низких давлениях реакция переходит ко второму порядку, что и наблюдается на опыте.

Таким образом, схема Линдемана приводит к следующим *выводам*:

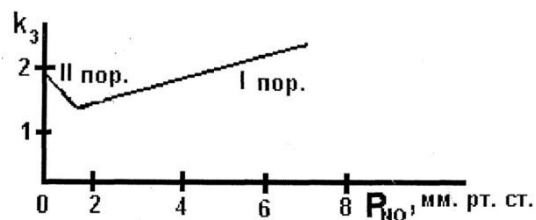
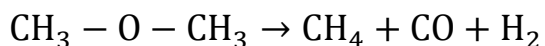
1. Активация в мономолекулярных процессах является результатом столкновений, то есть является бимолекулярным процессом. Однако, вследствие того, что перераспределение энергии по связям происходит спустя определенное время после столкновений, реагирующая частица существует сама по себе и реагирует одна. Поэтому такие реакции мономолекулярны. Поскольку число активных молекул пропорционально общему числу всех реагирующих молекул, выполняется закон первого порядка.

2. Различие механизма моно- и бимолекулярных реакций в том, что первые испытывают химическое превращение спустя определенное время после столкновения, вторые - в момент столкновения. Для простых молекул, где не требуется длительного времени для распределения энергии по связям, реакция будет наблюдаться также практически в момент соударения, и порядок реакции будет близок ко второму.

Однако при увеличении давления, когда возрастет доля дезактивирующих столкновений, порядок реакции перейдет к первому.

3. Добавки инертных газов должны влиять на скорость реакции. Это связано с тем, что молекулы добавок, сталкиваясь с активированными молекулами, дезактивируют их, накапливая энергию. Такие богатые энергией инертные молекулы, сталкиваясь с невозбужденными молекулами, активируют их. Поэтому повышается скорость мономолекулярной реакции до величины, характерной для высокого давления. Это действительно наблюдается экспериментально.

Рис.37. изменение константы скорости мономолекулярной реакции под влиянием добавок на примере реакции



При этом добавка посторонних газов не сможет повысить скорость химической реакции до величин, превышающих скорость химической реакции, достигнутых при повышении давления.

Несмотря на рациональное объяснение многих фактов, попытки расчета константы скорости по схеме Линдемана, то есть исходя из того, что активация является бимолекулярным процессом, не привели к согласию с экспериментом. В таких расчетах полагали, что, используя формулу для расчета числа бинарных столкновений с учетом энергии активации реакции, можно оценить скорость активации, то есть $\nu = k_1[A]^2$, как бинарного процесса. Найденное число столкновений должно быть намного меньше предельной скорости процесса, то есть максимально возможной, когда все активные молекулы реагируют и не дезактивируются.

Иначе говоря, экспериментальная скорость должна быть намного меньше скорости активации. Расчеты показали, что для молекул сравнительно простых

($\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$, $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$) этот расчет приводит к удовлетворительным результатам. Однако, в случае мономолекулярного распада сложных органических соединений опытная скорость на несколько порядков выше предельной, то есть найденной по расчету. $k_{\text{эксп.}} > k_{\text{теор.}}$

Это недостаток теории Линдемана, из которого выход был найден Хиншельвудом (Англия, 1921 год). Он считал, что, как и в теории активных столкновений, в случае простых молекул вся энергия столкновений связана с кинетической энергией их поступательного движения. То есть при столкновении учитываются две степени свободы сталкивающихся молекул: поступательное и вращательное движение. Внутренние степени свободы, связанные с колебательным движением атомов и атомных групп, составляющих молекулу, здесь не учитываются. Однако, если молекула сложная, их надо учитывать, так как сложные молекулы обладают большим количеством колебательных степеней свободы (по каждой из связей, образующих молекулу). Если учесть только валентные колебания, то число степеней свободы $S = n - 1$, где n - число атомов в молекуле, $(n-1)$ - число связей.

Поскольку у сложной молекулы больше степеней свободы, у нее больше возможностей приобрести энергию. Поэтому для эффективных столкновений следует применять не уравнение $Z = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, а уравнение учитывающие степени свободы: $Z = \frac{Z_0}{S-1} \left(\frac{E}{RT}\right)^{S-1} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$.

При двух и трех атомных молекулах это уравнение переходит в обычное $Z = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, но при шестиатомных молекулах $S = 6 - 1 = 5$, эффективные столкновения повышаются на три порядка.

Поэтому введение поправок увеличивает число эффективных столкновений на несколько порядков и приближает расчетную величину скорости реакции к экспериментальной величине.

Поправка $\frac{Z_0}{S-1}$ учитывает уменьшение общего числа столкновений в случае крупных молекул, так как их скорость движения ниже, но $\left(\frac{E}{RT}\right)^{S-1}$ растет быстрее.

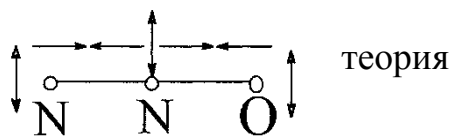
Для взглядов Хиншельвуда характерно два положения:

1. Молекула подвергается мономолекулярному распаду в том случае, если на любой из колебательных степеней свободы сосредоточена некоторая критическая энергия на определенной координате (степени свободы).
2. Достижение молекулой величины энергии, равной энергии активации, является условием необходимым и достаточным для совершения акта взаимодействия. При этом не делается различий между молекулами, обладающими энергией активации и обладающими энергией большей, чем энергия активации.

В дальнейшем было уточнено положение Хиншельвуда относительно понятия активированной молекулы. В 1939 году *Слейтер* показал, что не всегда молекула, обладающая энергией активации, способна к мономолекулярным превращениям. То есть, хотя молекула и имеет суммарный запас энергии, равный энергии активации, она не обязательно прореагирует. Необходимо, чтобы эта энергия была сосредоточена по данной координате. Перераспределение энергии внутри молекулы осуществляется только при столкновениях. Реакция происходит как только энергия на данной связи, подвергающейся превращению, достигнет критической величины. Если рассмотреть диссоциацию $N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$, то по Слейтеру реакция пойдет только в том случае, если избыток энергии, например, растягивающие колебания, сосредоточены по связям N-O. Наличие некоторого избытка энергии по другой связи N-N и колебания другого характера не сказываются на состоянии молекулы. Тогда как по теории Хиншельвуда это не учитывалось (ни вид энергии, ни ее расположение, локализация).



Таким образом, можно видеть, что Линдемана получила две поправки.



Поправка Хиншельвуда приблизила расчетные величины константы скорости к экспериментальным, то есть была доказана необходимость учета многих степеней свободы при активации сложных мо-

лекул, а поправка Слейтера показала необходимость сосредоточения энергии в определенном виде и в определенном месте молекулы.

Теория Линдемана, Хиншельвуда и Слейтера показывают, что принципиального отличия при активации молекул в моно- и бимолекулярных реакциях нет. Однако, в бимолекулярных реакциях акт активации при столкновении и акт химического превращения практически совпадают, в то время как в случае мономолекулярных реакций этого уже нет, и отличие во времени между актом активации и актом превращения тем больше, чем сложнее молекула. То есть рассмотрение механизма мономолекулярных реакций углубило также представления о самом акте столкновения и происходящих при этом процессах.

С точки зрения теории *переходного состояния* в случае мономолекулярных реакций переходное состояние по составу и свойствам близко к свойствам и одинаково по составу с исходной молекулой. Геометрические размеры активного комплекса должны быть больше, чем исходной молекулы вследствие «разрыхления» связей.

Независимо от того, происходит ли моно- или бимолекулярный процесс, распад активированного комплекса на продукты реакции можно представить как мономолекулярный. Тогда в основном уравнении теории переходного состояния:

$$k = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}},$$

величина $\chi \cdot \frac{kT}{h}$ — должна иметь смысл обратной величины времени жизни активированного комплекса, как и в обычных мономолекулярных реакциях, где константа скорости имеет размерность сек^{-1} .

Иначе говоря, величина $\chi \cdot \frac{kT}{h}$ - должна соответствовать частоте валентных колебаний. Частота валентных колебаний имеет порядок примерно 10^{13} сек^{-1} .

$$\chi \cdot \frac{kT}{h} = 1 \cdot \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot 500 \text{ град}}{6,6 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}} = \frac{5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-14}}{6,6 \cdot 10^{-27}} \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1},$$

то есть, получены величины одного порядка.

Сопоставим величину предэкспоненциального множителя с экспериментальными данными.

Таблица 7

Примеры мономолекулярных реакций

| Реакция | T, K | Константа скорости, сек^{-1} | Энтродия активации, кал/моль·град | Давление, мм.рт.ст. |
|---|---------|---|-----------------------------------|---------------------|
| $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ | 273-338 | $4,5 \cdot 10^{13} e^{-\frac{24500}{RT}}$ | 1,95 | 0,0002-70 |
| $CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$ | 695-825 | $1,9 \cdot 10^{13} e^{-\frac{57200}{RT}}$ | -1,45 | 3-40 |

| | | | | |
|---|---------|---|--------|-----------|
| $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$ | 723-773 | $3,9 \cdot 10^{14} e^{-\frac{60800}{RT}}$ | 4,55 | 0,5-220 |
| $C_3H_7 - N = N - C_3H_7 \rightarrow C_6H_{14} + N_2$ | 523-563 | $5,6 \cdot 10^{13} e^{-\frac{40000}{RT}}$ | 1,17 | 0,025-4,6 |
| $C_2H_5NH_2 \rightarrow C_2H_4 + NH_3$ | 773-830 | $2,9 \cdot 10^9 e^{-\frac{42500}{RT}}$ | -19,35 | 5-60 |
| $Sn(CH_3)_4 \rightarrow Sn + 2C_2H_6$ | 713-766 | $8,1 \cdot 10^{21} e^{-\frac{82000}{RT}}$ | 38,6 | 0,1-170 |

Для многих реакций значение константы из опыта и по теории совпадают. Однако имеются и значительные отклонения, которые трудно объяснить приближениями, сделанными при рассуждениях. Для тех реакций, где энтропия ΔS^* невелика и положительная, можно считать, что активированный комплекс близок по строению к исходной молекуле, но имеет менее упорядоченную структуру.

Однако для реакции разложения тетраметилолова трудно объяснить столь большое значение ΔS^* , принимая, что активированный комплекс и исходные молекулы близки по составу. При очень больших и положительных значениях ΔS^* необходимо допустить одновременный разрыв большого числа связей.

Трудно также объяснить и наличие $\Delta S^* < 0$. Это должно говорить об усилении упорядоченности в активированном комплексе по сравнению с исходными молекулами - что нелогично, так как это приписывает возбужденному состоянию молекулы более жесткую, упорядоченную структуру.

На основании изложенного можно сделать вывод, что теория мономолекулярных реакций еще до конца не разработана. Отдельные взгляды объясняют лишь те или другие частные закономерности. Поэтому продолжают исследования в этой области.

§ 2.5. О тримолекулярных реакциях

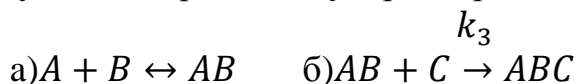
Формальный признак тримолекулярных реакций - реакция подчиняется уравнению третьего порядка $v = kC^3$ ($v = kP^3$), в элементарном акте участвуют три частицы. Число этих реакций очень мало - всего четыре реакции, о которых с уверенностью можно сказать, что они тримолекулярны.

Таблица 8

Примеры тримолекулярных реакций

| Реакция | T, К | Константа скорости, $\text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$ | Энергия активации, ккал/моль. |
|-------------------------------------|------|--|-------------------------------|
| $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ | 273 | $8,41 \cdot 10^9$ | -1,0,+1 |
| $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ | 273 | $5,7 \cdot 10^6$ | 4 |
| $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$ | 273 | $3,0 \cdot 10^9$ | 3 |
| $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ | 904 | $2,65 \cdot 10^6$ | 2 |

Некоторые исследователи, считают, что вероятность тройных столкновений очень мала, трактуют, что трехмолекулярные реакции протекают как двухстадийные:



Первая стадия $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} [AB]$ – образование двойника

$$v_{\text{обр.двойника}} = k_1[A][B]; \quad v_{\text{расп.двойника}} = k_2[AB].$$

В равновесии $v_{\text{обр.}} = v_{\text{расп.}}$

$$k_1[A][B] = k_2[AB] \quad \frac{k_1}{k_2} = k_p = \frac{[AB]}{[A][B]}; \quad [AB] = k_p[A][B].$$

Скорость образования продуктов реакции с константой k_3 – лимитирующая стадия.

$$v_{\text{обр.прод.}} = k_3[AB][C] = k_3k_p[A][B][C],$$

то есть кинетическое уравнение третьего порядка:



При этом делается допущение о том, что в первой стадии существует так называемое «клейкое» столкновение, в результате которого время жизни комплекса АВ больше, чем время жизни, необходимое для его столкновения с С. Поскольку таких столкновений немного и комплексов АВ мало, то можно считать, что их образование не влияет на равновесие в исходной смеси, и поэтому формально в рамках теории переходного состояния можно записать



Вероятность столкновения А и В с образованием пары и столкновения этой пары с С выше, чем вероятность одновременного тройного удара.

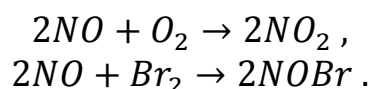
Для тримолекулярных реакций характерны очень низкие энергии активации, то есть слабая зависимость скорости реакции от температуры. В отдельных случаях наблюдается даже уменьшение константы скорости с температурой. Это не значит, что тримолекулярные реакции идут безактивационно. Это говорит о том, что уравнение Аррениуса в данном случае, неприменимо. Одна из причин этого - принятие независимости константы скорости от температуры.

С точки зрения теории столкновений, сложную зависимость константы скорости тримолекулярных реакций от температуры можно качественно объяснить тем, что с ростом температуры увеличивается скорость движения молекул, но уменьшается время жизни пары. Поэтому число тройных соударений, то есть вероятность образования тройных комплексов с ростом темпера-

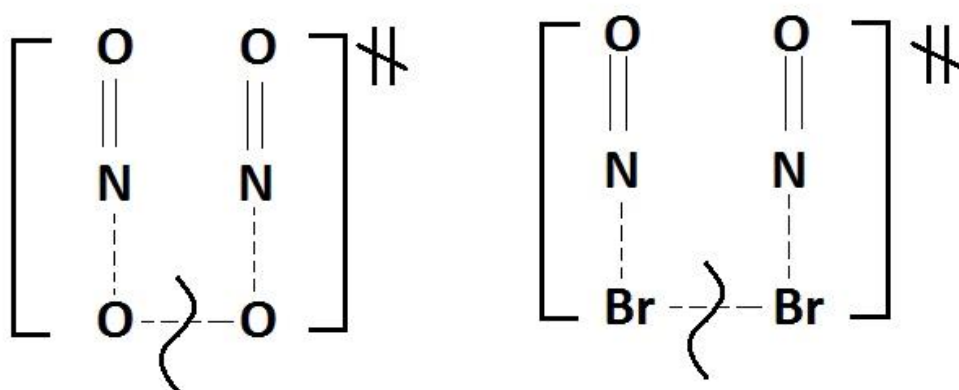
туры начинает с некоторого предела падать. Это и отражается в виде падения константы с температурой. Однако это только качественное объяснение.

Теория переходного состояния применительно к тримолекулярным реакциям пока позволяет судить только о возможности конфигурации переходного состояния. Энтропия переходного состояния намного меньше, чем суммы энтропий исходных молекул. Это объясняется тем, что исходные молекулы, войдя в переходный комплекс, теряют многие степени свободы, то есть образуют более жесткое, упорядоченное состояние.

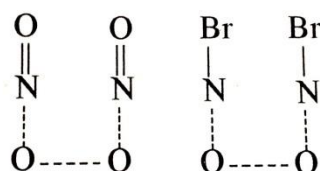
Так для реакций



строение активного комплекса предполагается следующее:



и более упорядоченное, чем исходные молекулы.



Для сложного переходного состояния, имеющего в составе много атомов и молекул, основное уравнение записывают так:

$$k = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{e^{\frac{\Delta S^*}{R}}}{S-1} \cdot \left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right)^{S-1}; \quad k = \frac{k_0}{S-1} \cdot \left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right)^{S-1} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}},$$

где учитывают степени свободы сложного образования $S = n - 1$, n - количество атомов, при $S > 2$, то есть $n > 3$ предэкспоненциальный множитель начинает заметно изменяться с температурой. В случае, если для тримолекулярных реакций энергия меньше единицы, то видно, что с ростом температуры константа должна падать. При значении энергии больше нуля, но небольшой по величине, константа сначала растет, а потом падает с ростом температуры. Хотя и этот результат носит скорее полуколичественный ха-

рактар, можно сказать, что теория переходного состояния наилучшим образом пока объясняет особенности тримолекулярных реакций.

2.6. Реакции в растворах

Теория жидкого состояния разработана значительно хуже, чем газообразного. При расчете скорости движения молекул в газах мы пренебрегаем силами взаимодействия между молекулами, находящимися далеко друг от друга, что достаточно оправдано.

В случае жидкостей пренебречь межмолекулярным взаимодействием нельзя, но и в полной мере учесть его пока нет возможности. Поэтому, обсуждая реакции в растворах, часто пользуются различными эмпирическими приемами.

В растворах частицы расположены значительно ближе друг к другу, чем в газах; доля свободного объема (пустоты) занимает всего 0,06-0,15 объема жидкости. Поэтому необходимо рассматривать не только молекулы реагирующих веществ, но и молекулы растворителя.

Возможны *два крайних* и самых простых случая:

- 1) Молекулы растворителя не взаимодействуют с реагирующими молекулами за счет специфических сил; их взаимодействие проявляется только в столкновениях и за счет сил Ван-дер-Ваальса; молекулы растворителя не входят в состав активного комплекса, и сама жидкость действует только как заполнитель пространства.
- 2) Молекулы растворителя могут химически взаимодействовать либо с исходными веществами, либо с промежуточными, входя в состав активного комплекса, изменяя тем самым его свойства и влияя на скорость реакции. Такое влияние растворителя и рассматривается часто как одно из проявлений катализа.

Рассмотрим первый случай. Можно ли при этом применить *теорию столкновений*, использованную в газофазных реакциях? Ввиду того, что в растворах молекулы реагирующего вещества расположены ближе друг к другу, то есть их свободный пробег меньше, следует ожидать увеличения числа столкновений между ними по сравнению с газом. Так и оказалось. Например, при одной и той же концентрации N_2O_5 в парах и в жидком хлороформе (в растворе) число столкновений примерно *в тысячу раз больше*. Расчеты по формуле $Z_0 = \frac{1}{2} \pi \sigma^2 n^2 C'$ (где σ – эффективный диаметр столкновения, n – число частиц в 1 см^3 , C' – средняя кинетическая скорость молекулы) приведут к достоверным результатам.

Расчет эффективных столкновений молекул газов проводился на основании того, что молекулы газа подчиняются распределению Максвелл-Боль-

цмана по энергии. Применимы ли положения теории активных столкновений к реакциям в растворах? Безусловно, поскольку с ростом числа столкновений процессы активации и дезактивации учащаются, то *распределение Максвелла-Больцмана* не только не нарушается, а даже еще полнее выполняется, становится более устойчивым. Поэтому *уравнение Аррениуса* должно выполняться и для реакций в растворах.

Сложно подсчитать число столкновений реагирующих молекул с молекулами растворителя, так как последние, как правило, сольватированы, дают межмолекулярные комплексы и. т. д. Приблизительная оценка показывает, что число столкновений молекул реагирующего вещества с молекулами растворителя приблизительно в 10^3 - 10^4 раз выше, чем реагирующих молекул между собой.

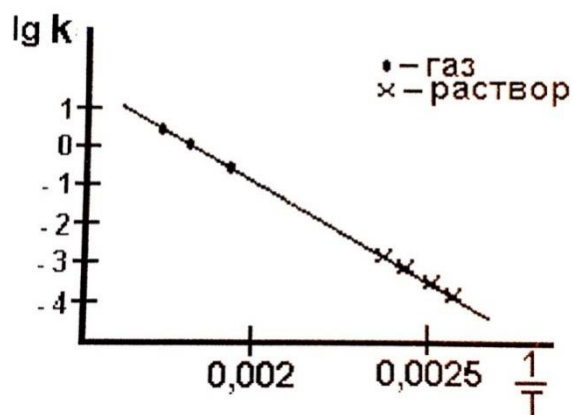
В связи с этим, в случае инертного растворителя можно сравнить скорости реакций в газовой фазе и в растворах. Конечно, это сравнение правомерно только в том случае, если механизм реакции одинаков. В противном случае сравнение теряет смысл.

Например, для реакции $C_2H_4I_2 \rightarrow C_2H_4 + I_2$ как в газовой фазе, так и в растворе CCl_4 получены *одинаковые энергии активации*. Для обоих случаев данные хорошо обрабатываются по уравнению Аррениуса (см рис 38).

Рис.38. График зависимости $\lg k$ от

$\frac{1}{T}$ для реакции $C_2H_4I_2 \rightarrow C_2H_4 + I_2$

в газовой фазе и в растворе CCl_4



Это лишний раз подтверждает применимость теории активных столкновений к реакциям в растворах.

Различие же в константах скорости можно объяснить разными предэкспоненциальными множителями.

Рассмотрим реакции в растворах с *точки зрения теории переходного состояния*.

Для реакции $A + B \leftrightarrow AB^* \rightarrow$ продукты

основное уравнение запишем так, (реакция в газовой фазе):

$$k_{\text{газ}} = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot k_{\text{газ}}^*,$$

где k^* - константа равновесия активированного комплекса с исходными веществами.

$$k_{\text{равн.}}^* = \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B}, \quad k_{\text{газ}} = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B}.$$

В растворе необходимо вместо концентраций использовать активности компонентов «а» .

$$k_{\text{раств.}}^* = \frac{a_{AB^*}}{a_A \cdot a_B} = \frac{\gamma_{AB^*} C_{AB^*}}{\gamma_A C_A \cdot \gamma_B C_B} = \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} = k_{\text{газ}}^* \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B};$$

$$k_{\text{раств.}} = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot k_{\text{газ}}^* \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B};$$

$$k_{\text{раств.}} = k_{\text{газ}} \cdot k_{\text{газ}}^* \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} - \text{уравнение Бренстеда – Бьеррума.}$$

Это уравнение показывает в наиболее общей форме причины отклонения скоростей реакции, протекающих в растворах и в газовой фазе. Если конфигурация активного комплекса не сильно отличается от конфигурации исходных веществ, то можно в первом приближении приравнять и их γ , тогда не должно быть сильного различия в скорости реакции в растворе и в газовой фазе. Поскольку для мономолекулярных реакций активированный комплекс и исходные молекулы имеют близкое строение, следует ожидать, что инертные растворители будут слабо влиять на константу скорости в этих реакциях.

Сравним константу скорости реакции $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ в разных растворителях.

Таблица 9

Данные k для реакции $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ в разных растворителях

| растворитель | k , сек ⁻¹ | $\frac{k_{\text{р-р}}}{k_{\text{газ}}}$, 20 °С |
|--------------|---|---|
| газ | $4,5 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{24500}{RT}}$ | |
| CCl_4 | $2,8 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{24100}{RT}}$ | 1,24 |
| $CHCl_3$ | $6,4 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{24600}{RT}}$ | 1,45 |
| CH_3NO_2 | $3,1 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{24500}{RT}}$ | 0,81 |

Можно видеть, что константы скорости и энергии активации для реакции, протекающей в газовой фазе и в разных растворителях почти не отличаются. Мономолекулярные реакции в растворах хорошо описывается уравнением

первого порядка, подобно тому, как это имеет место в газовой фазе при высоких давлениях.

Если же действие растворителя таково, что γ^* и γ существенно меняются (по причине межмолекулярного взаимодействия между растворителем, исходными молекулами и активированным комплексом), то этот фактор необходимо учесть, так как такое межмолекулярное взаимодействие может изменить потенциальный профиль реакции. Влияние растворителя двояко: так, сольватация растворителем исходных веществ может увеличить энергию активации, а сольватация переходного состояния - понизить энергию активации (рис. 39).

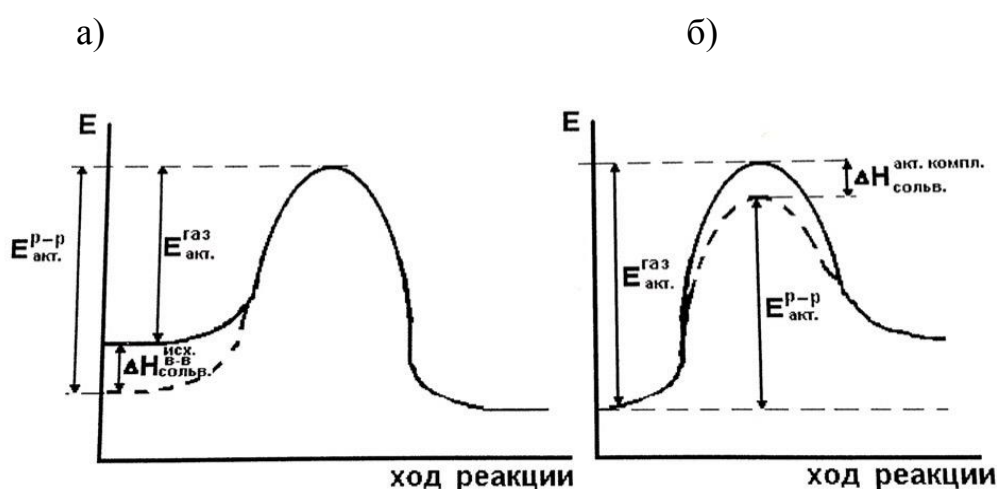


Рис.39. Потенциальный профиль реакции, протекающей в газовой фазе и в растворе: а) - сольватация исходных веществ, б) – сольватация активированного комплекса

$$E_{a.}^{p-p} = E_{a.}^{газ} + \Delta H_{сольв.}^{исх.}$$

$$E_{a.}^{p-p} = E_{a.}^{газ} - \Delta H_{сольв.}^{акт. компл.}$$

В действительности происходит сольватация исходных веществ и активированного комплекса одновременно, поэтому влияние растворителя довольно сложное.

В общем случае $E_{a.}^{p-p} = E_{a.}^{газ} + \Delta H_{сольв.}^{исх.} - \Delta H_{сольв.}^{акт. компл.}$.

Сольватация обычно происходит тем сильнее, чем более полярный растворитель, то есть чем больше возможностей для проявления межмолекулярного взаимодействия. По этой причине следует ожидать особенно сильного влияния природы растворителя на бимолекулярные реакции с участием полярных веществ.

Бимолекулярные реакции особенно должны быть чувствительны к растворителю, так как растворитель увеличивает общее число столкновений по сравнению с газовой фазой (то есть k_0) и может сказываться на энергии активации по причине изменения потенциального профиля реакции.

Неполярный растворитель, не меняя существенно энергии активации, скажется, в основном, на предэкспоненциальном множителе, то есть на константе k_0 .

Для оценки влияния растворителя с помощью уравнения Бренстеда-Бьеррума необходимо найти значения γ из независимых данных. Для такой оценки используют эмпирическое уравнение Лэнгмюра, связывающее коэффициент γ с температурой и ΔH испарения жидкости.

$$\gamma = \beta \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \text{ где } \beta - \text{ постоянная.}$$

Тогда уравнение Бренстеда $k_{\text{раств.}} = k_{\text{газ}} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B}$ запишем:

$$k_{\text{раств.}} = k_{\text{газ}} \cdot \frac{\beta_{AB^*}}{\beta_A \cdot \beta_B} \cdot T^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB^*}}{RT}\right)}$$

Сумма ΔH не превышает 1-2 ккал для неполярных неассоциированных жидкостей, энергия активации остается примерно постоянной. Изменение же константы k связано с $\frac{\beta_{AB^*}}{\beta_A \cdot \beta_B}$, входящими в константу k_0 . Если же взаимодействие сильное, то и ΔH велики и могут сильно сказываться на энергии активации.

Наглядно это видно на примере так называемых реакций Меншуткина, открытых им в конце XIX века: образование четвертичных аммонийных солей из галоидалкилов и третичных аминов: $R_3N + RHal \rightarrow R_4NHal$.

Эта реакция бимолекулярная, в ней участвуют полярные молекулы. Имеются все возможности для проявления сольватационного взаимодействия, если растворитель будет полярным.

Для реакции $(C_2H_5)_3N + C_2H_5I \rightarrow (C_2H_5)_4NI$ получены следующие данные:

Таблица 10

Данные для реакции $(C_2H_5)_3N + C_2H_5I \rightarrow (C_2H_5)_4NI$

| растворитель | $k_{\text{скор.}}$ в гексане/ k в другом растворителе | Энергия активации, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ | Диэлектрическая постоянная, ϵ | Дипольный момент, μ |
|--------------|--|---|--|-------------------------|
| гексан | 1 | 13 | 1,87 | 0 |
| гептан | 1,31 | 13 | 1,97 | 0 |
| бензол | 18,5 | 12 | 2,28 | 0 |
| хлорбензол | 134 | 12 | 5,9 | 1,55 |
| бромбензол | 156 | 12 | 5,4 | 1,53 |
| метилловый | 292 | 11 | 33,7 | 1,68 |

| | | | | |
|------------------|-----|----|----|------|
| спирт | | | | |
| бензиловый спирт | 770 | 11 | 13 | 1,68 |

Видно, что от природы растворителя константа k изменяется почти в 800 раз. Интересно, что энергия активации в этих реакциях изменяется от 11 до 13 ккал, то есть изменением только энергии активации под влиянием ΔH сольватацию объяснить нельзя. Влияние природы растворителя связано с влиянием его на активность компонентов. При этом, чем полярнее растворитель, чем выше его дипольный момент, диэлектрическая постоянная, тем больше его ускоряющее действие.

Количественной связи здесь, однако, не наблюдается, и объяснить все дипольные моменты, диэлектрические постоянные отнюдь не удастся. Интересно, что реакции Меншуткина являются «медленными», то есть реакциями с очень низким стерическим фактором ($P = 10^{-5} - 10^{-6}$). Как известно, это объясняли вначале необходимостью строгой ориентации при столкновениях, то есть стерическими причинами. С точки зрения теории активированного комплекса малые значения давления связаны с сильным уменьшением энтропии при активации. Тогда факт очень низких констант k_0 можно объяснить тем, что в зависимости от растворителя состояние исходных молекул и активированного комплекса могут сильно изменяться.

Следует отметить, что полностью теоретически объяснить влияние растворителя на скорость химической реакции еще не удастся, и эта проблема остается одной из наиболее острых в кинетике.

2.7. Солевые эффекты

При изучении влияния состава раствора на кинетику химической реакции было обнаружено, что введение в растворитель солей, не принимающих участие в химической реакции, способно сильно влиять на скорость процесса, особенно в случае реакций между полярными веществами или ионами. При растворении солей, диссоциирующих в растворителе, образующиеся ионы создают вокруг себя сильное электрическое поле. Мерой интенсивности этого электрического поля является так называемая **ионная сила** раствора J .

$$J = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2, \text{ где}$$

m_i – моляльность иона, z – его заряд.

Наличие электрических полей вокруг ионов сказывается на состоянии реагирующих молекул, прежде всего на их активности.

Первичным солевым (электролитическим) **эффектом** называется изменение скорости реакции под влиянием изменения ионной силы раствора. При этом скорости реакций изменяются не за счет изменения аналитической концентрации веществ, участвующих в реакции, а за счет изменения их активности.

В общем случае $\gamma = \varphi(I)$. С учетом этого, в зависимости от того, на активность исходных молекул или переходного состояния оказывает большее влияние ионная сила, следует ожидать либо возрастания константы скорости с ионной силой (положительный электролитический эффект), либо ее уменьшения с ионной силой (отрицательный эффект), либо, когда эти влияния взаимно сбалансированы отсутствием влияния ионной силы на скорость.

Первичный солевой эффект – математическая зависимость к скорости реакций в растворе от J .

Рассмотрим ионную реакцию $A + B \rightleftharpoons AB^* \rightarrow$ продукты

$$k_{p-p}^* = \frac{a_{AB^*}}{a_A \cdot a_B} = \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B}$$

По ТПС: $k_{p-p}^* = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot k_{\text{газ}}^* = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B} = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot k_{p-p}^* \cdot \left(\frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB^*}} \right)$,

т.е $k = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot k_{p-p}^* \cdot \left(\frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB^*}} \right)$

$\chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot k_{p-p}^* = k_0$ – это $k_{\text{скор.}}$ при бесконечном разбавлении, когда $\gamma = 1$

Прологарифмируем:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \left(\frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB^*}} \right)$$

Предельный закон Деюая-Хюккеля из теории электролитов:

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{J}, \text{ где } A = \text{const} = 0,51 \frac{\text{дМ}^{\frac{3}{2}}}{\text{моль}^{\frac{1}{2}}},$$

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2.$$

Тогда с учетом того, что заряд комплекса есть сумма зарядов реагирующих ионов, представим и преобразуем:

$$\lg \left(\frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB^*}} \right) = -A\sqrt{J}[Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2] = 2A\sqrt{J} \cdot Z_A \cdot Z_B.$$

Получим уравнение:

$\lg k = \lg k_0 + 2A\sqrt{J} \cdot Z_A \cdot Z_B$ это соотношение Бренстеда-Бьеррума показывает линейную зависимость $\lg k$ от \sqrt{J} (рисунок 40)

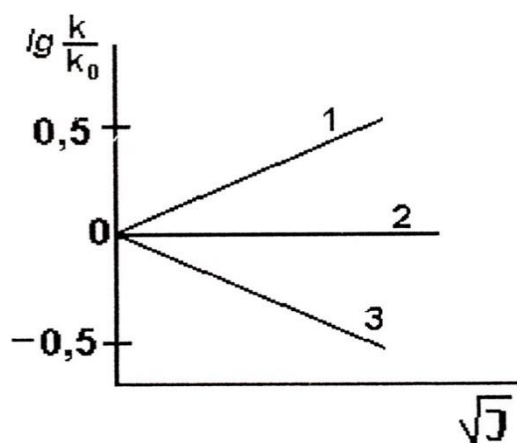


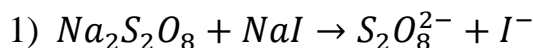
Рис.40. Зависимость $\lg \frac{k}{k_0}$ от \sqrt{J}

при первичном солевом эффекте,

где k_0 - $k_{\text{скор. без соли}}$;

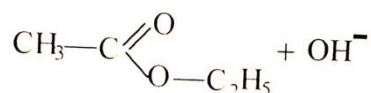
k - $k_{\text{скор. с добавлением соли}}$

Зависимости 1, 2, 3 соответствуют следующим растворам:

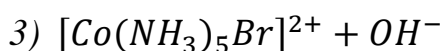


$$Z_A \cdot Z_B = (-2) \cdot (-1) = 2 \text{ положительный солевой эффект;}$$

2)



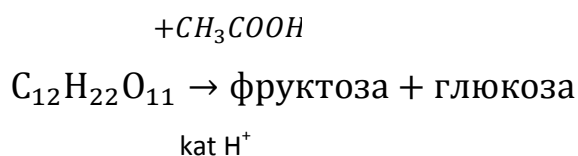
$$Z_A \cdot Z_B = 0 \cdot (-1) = 0 \text{ нет первичного солевого эффекта;}$$



$$Z_A \cdot Z_B = 2 \cdot (-1) = -2 \text{ отрицательный первичный солевой эффект.}$$

Вторичный солевой (электролитический) **эффект** проявляется в тех случаях, когда в реакции участвуют слабые электролиты. **Вторичным солевым эффектом** называют такое изменение скорости химической реакции при изменении концентрации ионов, участвующих в реакции, которое происходит за счет изменения степени диссоциации под влиянием нейтральных солей.

Так, скорость инверсии сахарозы под влиянием уксусной кислоты увеличивается почти на 50% при добавлении хлорида калия. Это связано с тем, что скорость этой бимолекулярной реакции описывается следующим уравнением $v = kC_{\text{сах.}} \cdot C_{\text{H}^+}$.



Концентрация C_{H^+} определяется диссоциацией $HAc \rightarrow Ac^- + H^+$. На степень диссоциации, а значит и на концентрацию C_{H^+} влияет ионная сила раствора при добавлении KCl растет J. С ростом ионной силы степень диссоциации возрастает, поэтому концентрация C_{H^+} увеличивается, что и приводит к ускорению реакции.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1) Сформулируйте главную задачу, которую ставит перед собой теория абсолютных скоростей химических реакций.
- 2) Как рассчитать скорость реакции по теории активных столкновений?
- 3) Какие виды энергии включает в себя энергия активации?
- 4) Как связаны между собой теплота активации ΔH^\ddagger и экспериментально определяемая энергия активации $E_{акт.}$ для реакции?
- 5) Какой смысл стерического фактора P согласно теории абсолютных скоростей химических реакций?
- 6) Что включает в себя предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса по теории соударений? Запишите в общем виде уравнение для его расчета, пользуясь следующими обозначениями:
P - стерический фактор, Z_0 – общее число соударений.
- 7) В чем заключается основной недостаток теории бинарных столкновений?
- 8) Что такое энтропия активации? Как ее можно рассчитать?
- 9) Может ли и в каких случаях энтропия активации быть меньше нуля?
- 10) Что вы понимаете под переходным состоянием?
- 11) Как построить потенциальную диаграмму? Какие данные для этого нужны?
- 12) Напишите основное уравнение теории переходного состояния в термодинамической форме для процесса, протекающего при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, если ΔS^\ddagger - энтропия активации, ΔH^\ddagger - теплота активации.
- 13) Что учитывает трансэмиссионный коэффициент χ в уравнении теории переходного состояния?
- 14) За счет чего происходит активация молекул в мономолекулярных реакциях?
- 15) Как найти скорость реакции по теории Линдемана?
- 16) Какие недостатки в теории Линдемана?
- 17) Основные положения теории Хиншельвуда.

18) Какие дополнения внесены в теорию мономолекулярных реакций Слейтером?

Задачи для самостоятельного решения

1. Предэкспоненциальный множитель мономолекулярной газофазной реакции равен $1,0 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ при 473 К. Рассчитайте энтропию активации этой реакции, воспользовавшись уравнением теории переходного состояния.

Ответ: 68,3 Дж/моль·град.

2. Определить отношение констант скоростей мономолекулярной реакции, вычисленных на основании обычной теории столкновений и из формулы Хиншелвуда, если энергия активации равна 80 кДж моль⁻¹ и $S = 8$.

Ответ: $1,07 \cdot 10^{-7}$.

3. Вычислить константу скорости k_1 стадии активации при соударениях в мономолекулярной реакции, если энергия активации равна 167 кДж моль⁻¹ и $S = 12$.

Ответ: $k_1 = 9,9 \cdot 10^{-12} \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$

4. Приняв средний диаметр молекул H_2 и I_2 равным $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, вычислите константу скорости реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ при 700К, если экспериментальная энергия активации 166,2 кДж/моль, а стерический фактор $P = 0,47$.

Ответ: 38 моль/см³с.

5. Две реакции одинакового порядка имеют равные энергии активации, но при 573 К энтропия активации первой реакции на 41,8 Дж/ моль·град больше энтропии активации второй реакции. Рассчитайте отношение констант скоростей этих реакций k_1/k_2 при данной температуре.

Ответ: $k_1/k_2 = 155$.

6. Определите теплоту активации (ΔH^\ddagger) гидролиза карбамида при 338 К, если константы скоростей этой реакции при 323 и 353 К соответственно равны $0,58 \cdot 10^{-5}$ и $0,26 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Ответ: $\Delta H^\ddagger = 177 \text{ кДж/ моль}$.

7. Хлористый сульфурил SO_2Cl_2 при высокой температуре необратимо разлагается по реакции первого порядка на диоксид серы и хлор. При 552К константа скорости диссоциации равна $6,09 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, а при 602К она составляет $2,74 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определите предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса.

Ответ: $8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

8. Вычислить энтропию активации реакции $NO + H_2 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + H_2O$ при 827° С, если дано, что константа скорости равна $145,5 \text{ дм}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а энергия активации 184 кДж/моль.

Ответ: $(\Delta S^\ddagger = -72 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$.

9. Энергия активации реакции разложения йодистого водорода 184

кДж/моль. Рассчитайте долю активных молекул при 500 и 1000 К.

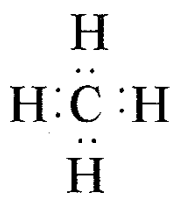
Ответ: $3,8 \cdot 10^{-20}$; $1,9 \cdot 10^{-10}$.

Глава 3 Фотохимические и цепные реакции

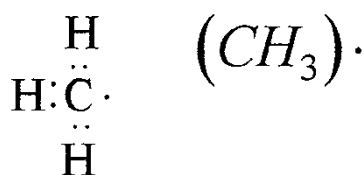
§3.1. Фотохимические реакции

Большое число химических реакций идет через образование очень активных промежуточных частиц, которые называются свободными радикалами. Под *свободными радикалами* в химии понимают нестойкие активные частицы, имеющие неспаренные электроны или свободные валентности. Радикалы получают при отщеплении электронов от молекул, атомов или атомных групп.

Как известно, при образовании химической связи электроны соединяющихся атомов образуют пары. Например, в метане атом углерода соединен с атомами водорода четырьмя парами электронов:

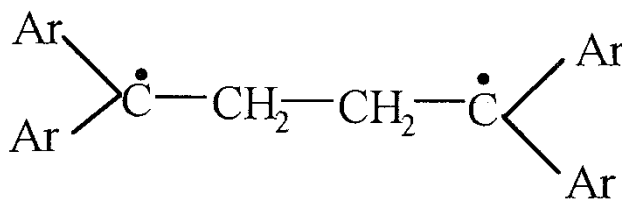


Если от метана оторвать один атом водорода, то получится радикал метил, имеющий один неспаренный электрон:



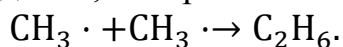
Свободный радикал, благодаря наличию неспаренного электрона, обладает высокой реакционной способностью, стремясь приобрести недостающий электрон.

Радикал может иметь и два неспаренных электрона, его называют бирадикалом, например:

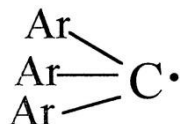


Иногда радикал может иметь избыточный электрический заряд. В зависимости от знака заряда это будет анион-радикал или катион-радикал.

В зависимости от строения радикалы имеют различную устойчивость: радикал $\text{CH}_3 \cdot$ имеет время жизни сотые доли секунды, это очень активный радикал, который легко вступает в реакции или рекомбинирует

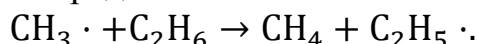


Радикал



очень устойчив, что связано с делокализацией неспаренных электронов, и может быть выделен в чистом виде.

Процесс образования свободного радикала требует затраты очень большого количества энергии, которое соизмеримо с энергией связи. Это количество энергии выделяется при рекомбинации радикалов. Ввиду наличия свободной валентности, радикалы являются очень возбужденными частицами, поэтому реакции взаимодействия радикалов между собой могут быть безактивационными и протекают с большой скоростью (при каждом столкновении). Радикалы могут легко вступать во взаимодействие и с обычными молекулами и также превращать их в свободные радикалы:



С учетом этого можно полагать, что свободные радикалы должны играть огромную роль в химической кинетике.

Фотохимические реакции это такие реакции, которые идут под действием света (или сопровождаются свечением). Иногда фотохимические реакции называют фотолизом.

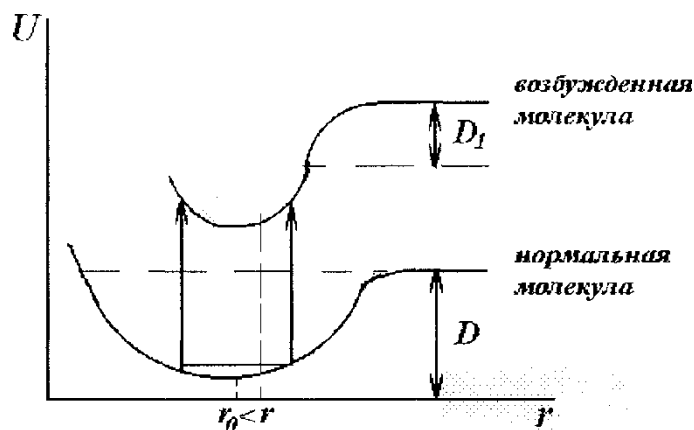
Гротгус в 1817 году (Россия) и Дрейпер в 1839 году (США) независимо друг от друга сформулировали правило, согласно которому, химически активны лишь те лучи, которые поглощаются реакционной смесью. При отсутствии поглощения электромагнитных колебаний фотохимическая реакция не идет. Однако не все поглощаемые лучи вызывают фотохимическую реакцию, то есть правило Гротгуса-Дрейпера условие необходимое, но не достаточное для протекания фотохимических реакций.

Поглощение энергии электромагнитных колебаний усиливает различные виды движения молекул, составляющих их атомов, электронов, переводя их на более высокий энергетический уровень, то есть активируя молекулы. В предельном случае поглощение света может привести к распаду молекулы на части, то есть к фотодиссоциации. В результате воздействия света молекулы могут превращаться в радикал-высокоактивные частицы.

Фотовозбуждение молекул изучают с помощью кривых потенциальной энергии в координатах «энергия U - межъядерное расстояние r ». При поглощении энергии возможно несколько видов возбуждения молекулы. (рис41,42,43,44).

1)

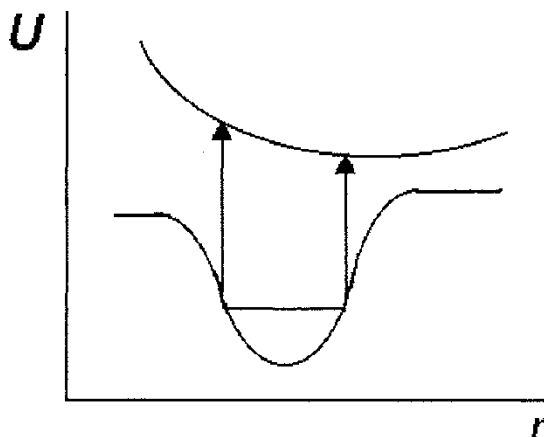
Рис.41. Кривая изменения потенциальной энергии при фотовозбуждении



При поглощении кванта света молекулой происходит переход электрона на более высокий энергетический уровень и увеличение расстояния между ядрами. Электронные переходы показаны вертикальными линиями, так как в соответствии с принципом Франка-Кондона этот переход совершается намного быстрее, чем изменение положения более тяжелых ядер. Видно, что в возбужденном состоянии энергия диссоциации D_1 ниже, а расстояние между ядрами (r) больше, чем у нормальной молекулы, при обратной отдаче кванта возбужденная молекула возвращается в основное состояние (фотолюминисценция).

2)

Рис.42. Кривая изменения потенциальной энергии при фотовозбуждении до неустойчивого состояния

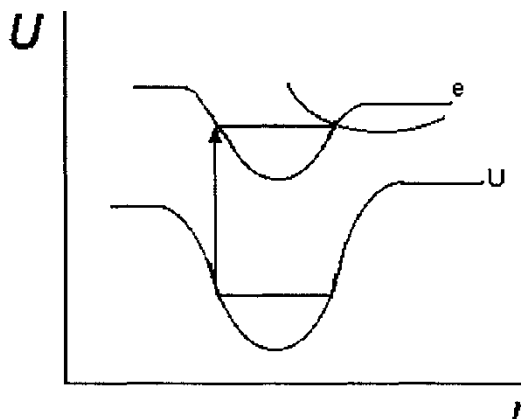


Возможно возбуждение молекул до неустойчивого состояния. Валентная связь при поглощении кванта рвется, и образуются осколки молекулы (радикалы) - происходит мгновенная диссоциация, спектр непрерывен, уравнение энергии - квантовое.

Такая картина наблюдается при поглощении света молекулами HF , HCl , HBr , HI , F_2 .

3)

Рис.43. Кривая потенциальной энергии при фотовозбуждении до устойчивого состояния

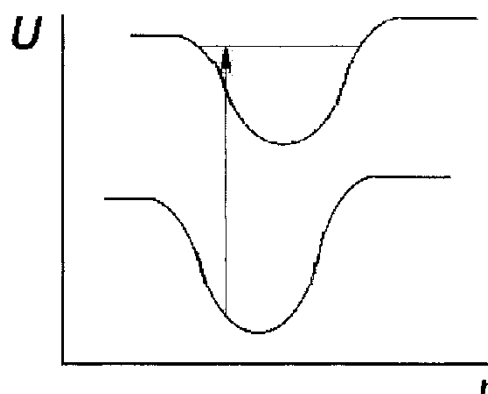


Из основного состояния молекула переходит в более высокое энергетическое состояние. Это состояние стабильно. Однако с него молекула может перейти

как в исходное состояние, так и в нестабильное в зависимости от уровня энергии. Поэтому спектр прерывный.

4)

Рис.44. Кривая потенциальной энергии при фотовозбуждении до стабильного состояния при условии высокого энергетического уровня



Возбуждение до стабильного состояния, но энергетический уровень выше энергии диссоциации. По этой причине молекула распадается на осколки, спектр - сплошной.

Интересно, что экспериментально измеренная энергия фотодиссоциации выше, чем энергия разрыва связи (по термохимическим данным). Это связано с тем, что образующиеся осколки – это радикалы, обладающие богатым запасом энергии. Этот запас энергии равен разности между запасом фотохимической и термохимической энергии.

$$D_{\text{фотохим.}} - D_{\text{термохим.}} = \sum U_{\text{осколков}} \cdot$$

Для фотохимических реакций вводится понятие *квантового выхода*, основанное на законе *Эйнштейна (1912г.)*: каждому поглощенному кванту излучения $h\nu$ соответствует одна измененная молекула (под изменением понимают как химическое, так и энергетическое превращение). Из этого закона следует, что для активирования одного моля вещества необходимо $6 \cdot 10^{23}$ фотонов (квантов), то есть $h\nu \cdot N_A$. Это число фотонов называют одним эйнштейном (как один грамм эквивалент электронов называют фарадеем).

$$\text{Квантовый выход } \gamma = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощенных квантов}},$$

$$\text{или } \gamma = \frac{dn_{\text{прореаг.}}}{dn_{\text{поглощ.}}}$$

Если бы не было никаких вторичных и побочных процессов, квантовый выход должен был быть равен единице (при возбуждении молекулы без диссоциации) или небольшому целому числу (при распаде молекулы на два-три активных осколка-радикала). В действительности, благодаря процессам с участием образовавшихся радикалов, квантовый выход может стать намного

больше единицы, наоборот, благодаря взаимоуничтожению радикалов, квантовый выход может стать меньше единицы.

Обобщая различные фотохимические данные, Вант-Гофф вывел правило, согласно которому количество химически измененного вещества в единицу времени пропорционально количеству поглощенной энергии. Скорость фотохимической реакции (v) пропорциональна количеству поглощенной веществе световой энергии в единицу времени:

$$v = -\frac{dn_{\text{прореаг.}}}{dt} = -kE,$$

где k - коэффициент пропорциональности,

E - количество поглощаемой энергии в единицу времени.

Согласно закону Ламбера-Бера интенсивность светового потока при прохождении через вещество равна:

$$I = I_0 \cdot e^{-lkn},$$

где I_0 - интенсивность падающего света,

l - толщина слоя,

k - коэффициент поглощения,

n - количество молекул.

Тогда количество поглощенной энергии

$$E = I_0 - I = I_0 - I_0 \cdot e^{-lkn} = I_0 \cdot (1 - e^{-lkn});$$

$$-\frac{dn}{dt} = kE = k \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-lkn}) - \text{закон Вант - Гоффа.}$$

Известно, что количество энергии, поглощенной в единицу времени $E = h\nu$ для одного кванта, для одного моля: $E = dn h\nu$, где dn - число молекул, поглотивших излучение.

Если отнести к единице времени облучения, то $E = -\frac{dn_{\text{прореаг.}} \cdot h\nu}{dt}$.

$$dn_{\text{погл.}} = \frac{Edt}{h\nu}; \quad \gamma = \frac{dn_{\text{прореаг.}}}{dn_{\text{погл.}}}; \quad dn_{\text{прореаг.}} = \gamma dn_{\text{погл.}};$$

$$dn_{\text{прореаг.}} = \gamma \frac{Edt}{h\nu}; \quad v_{\text{ф.реакции}} = -\frac{dn_{\text{прореаг.}}}{dt}; \quad v_{\text{ф.реакции}} = \gamma \frac{E}{h\nu};$$

$$E = I_0 \cdot (1 - e^{-lkn}); \quad E = \frac{\gamma}{h\nu} I_0 \cdot (1 - e^{-lkn});$$

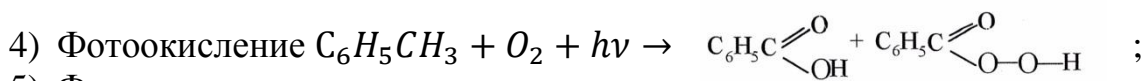
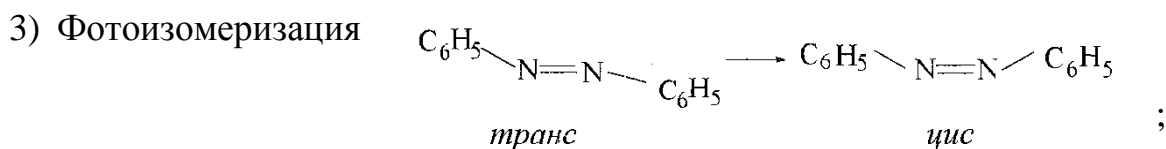
$$v_{\text{ф.реакции}} = k I_0 \cdot (1 - e^{-lkn}).$$

Основное уравнение фотохимии, связывающее скорость реакции с квантовым выходом, числом молекул и концентрацией вещества:

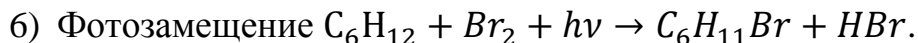
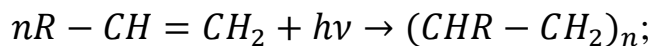
$$k = \frac{\gamma}{h\nu}; \quad \nu = \frac{c}{\lambda}; \quad k = \frac{\gamma \cdot \lambda}{h \cdot c}.$$

Основные типы фотохимических реакций:

- 1) Фотодиссоциация $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl$;
- 2) Фотоприсоединение $H_2 + Br_2 + h\nu = 2HBr$;
 $C_6H_6 + 3Br_2 = C_6H_6Br_6$;



5) Фотополимеризация



3.2. Цепные реакции

Цепные реакции - химические и ядерные реакции, в которых появление активной частицы (свободного радикала или атома в химических, нейтрона в ядерных процессах) вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул или ядер. Свободные радикалы или атомы в отличие от молекул обладают свободными ненасыщенными валентностями (непарным электроном), что приводит к их взаимодействию с исходными молекулами. При первом же столкновении свободного радикала (R°) с молекулой происходит разрыв одной из валентных связей последней, и, таким образом, в результате реакции образуется новая химическая связь и новый свободный радикал, который в свою очередь реагирует с другой молекулой - происходит цепная реакция.

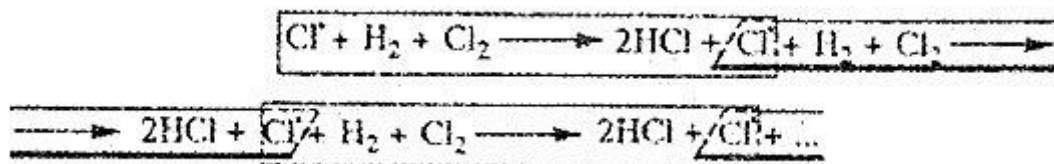
К цепным реакциям (в химии) относятся процессы окисления (горение, взрыв), крекинга, полимеризации и др., широко применяющиеся в химической и нефтяной промышленности.

В ядерных цепных реакциях (которые были так названы по аналогии с химическими) активными частицами являются нейтроны, которые инициируют один из видов ядерной реакции — деление ядер. Цепная ядерная реакция является основой для ядерной энергетики и ядерного оружия.

Термин "цепные реакции" был предложен М. Боденштейном, обнаружившим (1913), что в ряде фотохимических реакций (например, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$, $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$) один поглощенный фотон вызывает превращение сотен тысяч молекул. Поскольку, согласно закону квантовой эквивалентности Штарка-Эйнштейна, при поглощении одного фотона в реакцию вступает лишь одна частица, остальные молекулы реагируют без непосредственного светового воздействия. Боденштейн предположил, что активной частицей, вызывающей цепь превращений, является возбужденная молекула Cl_2 . В 1916г. В. Нернст высказал предположение об атомарной природе активных частиц и предложил следующий механизм цепных реакций с участием Cl_2 . Поглощение фотона приводит к образованию из молекулы Cl_2 двух атомов Cl^\cdot , которые вступают последовательно в реакции:

1. $\text{Cl}^\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\cdot$
2. $\text{H}^\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\cdot$

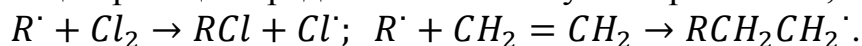
Суммирование реакций 1 и 2 дает брутто-реакцию, которая отражает стехиометрию превращения $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. Атом $Cl\cdot$, образовавшийся в реакции 2, идентичен атому $Cl\cdot$ вступившему в реакцию 1, поэтому последовательность реакций можно представить в виде, иллюстрирующем наглядность термина "цепные реакции":



Цепной механизм и его стадии

Цепные реакции относятся к сложным реакциям и могут состоять из многих элементарных стадий. Любая цепная реакция обязательно включает три основные стадии: иницирование (зарождение цепи), продолжение и обрыв цепи. Иницированием называется стадия, в которой из валентнонасыщенных молекул исходных веществ образуются переносчики цепи - активные частицы, участвующие в последующих реакциях и приводящие в конце концов к расходованию исходных веществ и образованию продуктов (реакции иницирования в дальнейшем обозначаются буквой *i*). Последовательные реакции (стадии) продолжения цепи составляют так называемый цикл продолжения цепи (ЦПЦ), или звено цепи, а число *v* звеньев, приходящихся в среднем на каждый образовавшийся в реакции инициация переносчик цепи, называется длиной цепи. Переносчики цепи исчезают в реакциях обрыва цепи вследствие столкновений друг с другом или со стенкой реакционного сосуда (в дальнейшем реакции обрыва обозначаются буквой *o*). В некоторых цепных реакциях в одной или нескольких - элементарных стадиях происходит увеличение числа активных частиц, что приводит к разветвлению цепей; такие цепные реакции называются разветвленными.

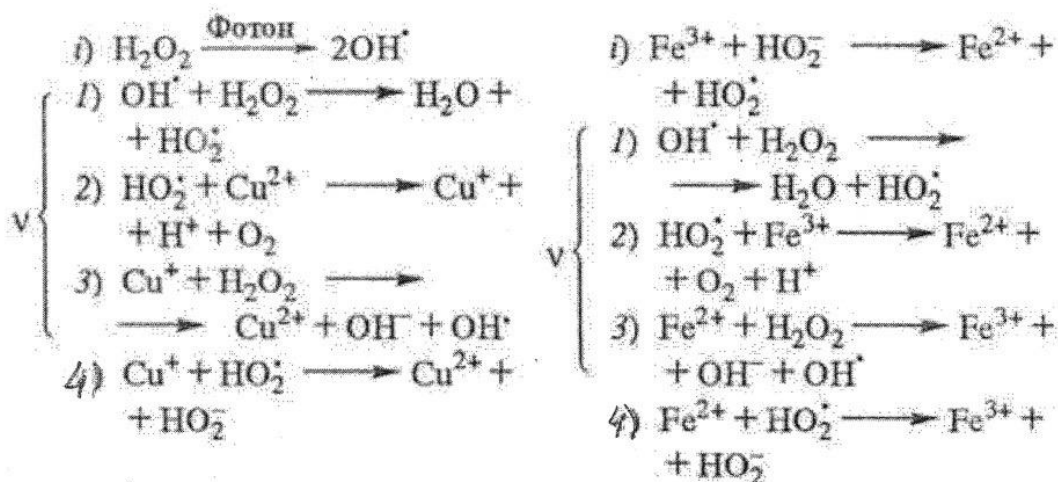
Иницирование - наиболее энергоемкая стадия цепной реакции, ее энергия активации определяется энергией разрываемой химической связи (обратная реакция - безактивационная). Поэтому образование активных частиц из молекул исходных веществ происходит лишь при достаточно высоких температурах или при воздействии света, ионизирующего излучения, ускоренных электронов и так далее. В отсутствие энергетического воздействия образование активных частиц и иницирование цепной реакции может происходить при обычных температурах лишь в присутствии инициаторов - веществ, в молекулах которых энергия разрыва хим. связи существенно меньше, чем в молекулах исходных веществ. Типичные инициаторы - органические пероксиды и гидропероксиды, diaзосоединения. Переносчики цепи образуются при последующих реакциях радикалов с молекулами реагентов, например:



Инициаторы ускоряют образование активных частиц, т.е. являются катализаторами иницирования, но в отличие от катализаторов обычных (нецепных)

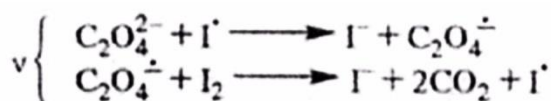
процессов они расходуются (их часто называют расходуемыми катализаторами).

Продолжение цепи может быть проиллюстрировано на примере процессов фотохимического разложения H_2O_2 в присутствии ионов Cu^{2+} и каталитического разложения H_2O_2 при добавлении в раствор ионов Fe^{3+} , которые имеют схожие цепные механизмы (переносчики цепи - OH^\cdot , HO_2^\cdot и Cu^+ или Fe^{2+}):

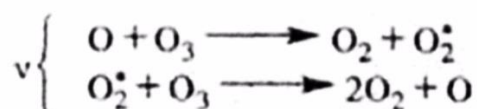


Стратосферные процессы разложения озона под действием OH^\cdot , HO_2^\cdot , NO^\cdot , NO_2^\cdot , Cl^\cdot , ClO^\cdot также рассматриваются на основе представлений о цепных реакциях и их стадиях; в частности, Cl^\cdot и ClO^\cdot образуются из хладонов, их присутствие в стратосфере считается одним из основных факторов, ведущих к наблюдаемому уменьшению концентрации стратосферного озона.

В период становления основных понятий теории цепных реакций в качестве активных частиц рассматривались лишь атомы и свободные радикалы. В 30-х г. Н. Н. Семенов предложил механизм цепных реакций с участием ион-радикалов и возбужденных молекул. Так, для окисления щавелевой кислоты йодом предложена следующая цепь:

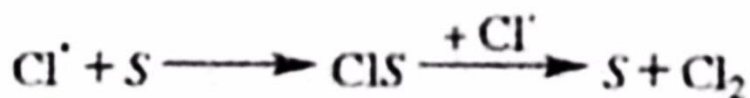


Для разложения озона предполагалась цепь с участием O_2^\cdot :

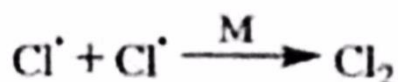


Впоследствии в число переносчиков цепи вошли и другие частицы: бирадикал O : (окисление H_2), ионы переходных металлов в нестабильных (для условий опыта) зарядовых состояниях, комплексные соединения в конформационно-неравновесных состояниях и т. п. высокорреакционные частицы.

Обрыв цепи. Гибель переносчиков цепи при столкновениях со стенкой S реакционного сосуда происходит по механизму типа:



В этих случаях скорость реакции обрыва пропорциональна концентрации свободных радикалов - так называемый линейный обрыв. Чем больше отношение площади поверхности сосуда к его объему, тем интенсивнее гибель переносчиков цепи на стенке, тем короче цепь и меньше скорость реакции. Обрыв цепи вследствие столкновений радикалов - переносчиков цепи друг с другом и взаимного насыщения свободной валентности в объеме сосуда обычно происходит с участием третьей частицы М, роль которой состоит в отводе энергии от образующейся частицы:



В этих случаях обрыв цепи является реакцией второго порядка по концентрации свободных радикалов, а ее скорость пропорциональна произведению их концентраций – так называемый квадратичный обрыв.

Линейный обрыв цепи возможен и вследствие химического взаимодействия переносчиков цепи с примесным веществом, если при этом образуется радикал, не участвующий в реакциях продолжения цепи. Так, переносчик цепи H^\cdot реагирует с примесным O_2 с образованием HO_2^\cdot который не участвует в реакциях продолжения цепи, и исчезает при столкновении с другой частицей HO_2^\cdot или с атомами Cl^\cdot , H^\cdot . Важнейший характерный признак цепных реакций - обрыв цепей на молекулах ингибитора - вещества, эффективно взаимодействующего с переносчиком цепи и дезактивирующего его в результате химического превращения. Выше упоминался O_2 , дезактивирующий H^\cdot переводом его в форму HO_2^\cdot . В случае введения в химическую систему так называемого слабого ингибитора цепная реакция длительное время протекает медленнее, чем в его отсутствии. При добавке сильного ингибитора цепная реакция практически не наблюдается в течение некоторого периода индукции, после чего ее скорость становится такой же, как и без ингибитора. В отдельную группу выделяют ингибиторы цепного окисления органических веществ - антиоксиданты. Эффективными природными антиоксидантами являются аскорбиновая кислота и токоферол.

Глава 4 Катализ

§ 4.1 Основные понятия о катализе

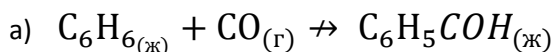
Прежде чем дать определение катализа как химического явления, необходимо коснуться вопроса об активации молекул при химическом взаимодействии. Химическому взаимодействию должно, очевидно, предшествовать соприкосновение реагирующих частиц или, как говорят, их столкновение. При анализе кинетических особенностей реакций было установлено, что не каждое столкновение молекул приводит к реакции, а одно из многих миллионов.

Это привело к мысли о том, что во взаимодействие вступают не все, а только, так называемые, активные молекулы. Иначе говоря, для того, чтобы при столкновении молекул произошла химическая реакция, молекулы в момент столкновения должны иметь некоторый избыток энергии по сравнению со средней энергией всех молекул. Избыточная энергия, которой обладают активные молекулы, и называется энергией активации. Именно из-за наличия энергии активации многие процессы сами по себе не начинаются, хотя они вполне возможны. Так смесь $O_2 + H_2$ может сколько угодно храниться в замкнутом объеме при комнатной температуре. И только при увеличении температуры происходит взрыв.

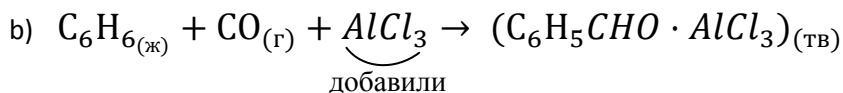
Берцелиус в 1826 году дал такое определение катализатору. Катализатор - это особая каталитическая сила, которая вызывает ускорение реакции.

Оствальд в 1895 году отметил, что катализатор - это любое вещество, изменяющее скорость химической реакции, но не изменяющее ее энергетического фактора. Оствальд в 1902 году добавил, что катализатором является любое вещество, которое изменяет скорость реакции, не появляясь в конечном продукте реакции.

Это определение исключает из числа катализаторов вещества, которые хотя и ускоряют реакцию, но в конце ее не регенерируются самопроизвольно. Например, рассмотрим следующие реакции:



$$\Delta G_{298}^0 = 2060 \text{ кал} - \text{реакция не идет}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -400 \text{ кал} - \text{реакция должна идти}$$

Но это не каталитическая реакция, так как $AlCl_3$ снова не регенерируется и входит в состав продукта реакции.

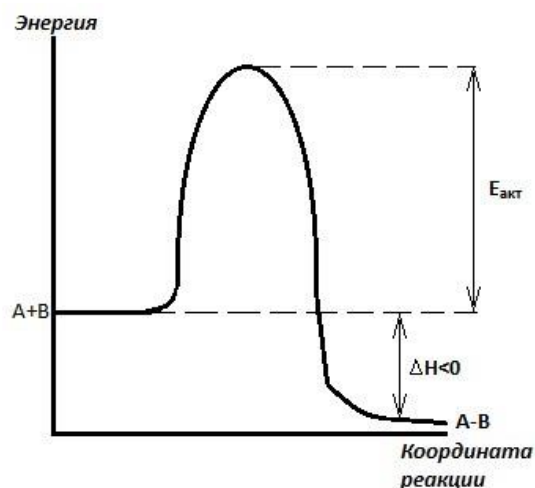
Реакция $C_6H_6 + RCl + AlCl_3 \xrightarrow{\text{kat}} C_6H_5R + HCl + AlCl_3$ является

каталитической, так как здесь в продукт реакции $AlCl_3$ не входит и выделяется в свободном виде.

Хиншельвуд (1912): Катализ наблюдается всегда, когда добавление нового вещества к системе создает возможность более быстрого пути реакции. (Это определение не исключает наличия в продуктах реакции катализатора).

Можно представить следующим образом энергетический профиль какой-либо реакции.

Рис. 45. Энергетический профиль некаталитической реакции



Видно, что для того, чтобы исходные молекулы прореагировали, их необходимо поднять на энергетический барьер, который равен энергии активации, то есть сообщить им запас энергии не менее энергии активации.

В дальнейшем при реакции, эта энергия возвратится в виде теплового эффекта ΔH , но для начала реакции ее необходимо затратить.

Аррениус показал, что между константой скорости и энергией активации существует такое соотношение $k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$, где k_0 - константа, предэкспоненциальный множитель.

Это уравнение показывает, что даже небольшое изменение энергии активации способно сильно изменить скорость процесса.

Дадим теперь современное определение катализа. **Катализом** называется явление увеличения скорости или возбуждения реакции, происходящее под действием некоторых веществ. Эти вещества, называемые катализаторами, принимают участие в реакции таким образом, что остаются в конце ее химически неизменными.

Встречаются вещества, уменьшающие скорость процессов. Механизм их действия может быть разным, и их называют **ингибиторами** реакций, а также **отрицательными катализаторами**.

Механизм действия катализаторов, ускоряющих процесс, о которых мы и будем говорить, и различного рода заменителей, в том числе отрицательных

катализаторов - различен. Поэтому в общей теории катализа в учебных планах отрицательный катализ, как правило, не рассматривается.

Как же действует на ход реакции катализатор, если он существенно влияет на скорость реакции, но остается в конце ее химически неизменным? В настоящее время твердо установлено, что при катализе катализатор и реагирующие вещества образуют промежуточные соединения, которые дают продукты реакции и освобождают катализатор в химически неизменном виде.

Иначе говоря, при катализе реакция протекает *стадийно*, с образованием между катализатором и реагентами каких-то нестойких соединений, которые, разлагаясь, дают продукты реакции и катализатор.

Промежуточные соединения в катализе - это неустойчивые химические образования, которые не могут быть выделены в чистом виде и не могут существовать в виде отдельной фазы.

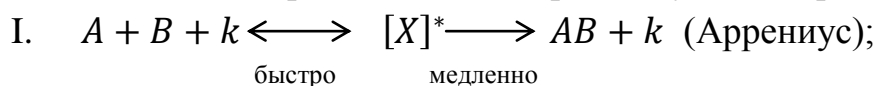
Различают *гомогенные* каталитические процессы, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в пределах одной фазы, и *гетерогенные* - когда катализатор составляет отдельную фазу.

Особое место занимает *ферментативный* или биокатализ, где катализаторами являются белковые молекулы или их компоненты. Иногда выделяют *микрөгетерогенный* катализ - на коллоидных по размерам частицах.

Промежуточные соединения в *гомогенном* катализе, например, в растворах, это такие соединения, которые образуются только в процессе катализа и из растворов в чистом виде, как правило, не могут быть выделены.

В *гетерогенном* катализе промежуточные поверхностные соединения носят адсорбционный характер (речь идет о твердом катализаторе), но эти соединения не существуют в виде отдельной фазы, и выделить их в чистом виде также невозможно. Свойства таких промежуточных соединений, образующихся на поверхности катализатора, существенно отличаются от тех соединений, которые могут давать те же соединения в виде отдельной фазы.

Схематически процесс катализа разные ученые представляют так:



$[X]^*$ - промежуточное вещество.

Реакция протекает как двухстадийная с образованием активированного комплекса из исходных веществ и катализатора.

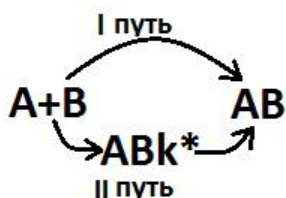
Имеются многочисленные реакции, которые без катализатора вообще не идут, хотя и возможны, поэтому сравнение скорости реакции каталитическо-

го и некаталитического процессов не всегда правомерно. По этой же причине при определении катализа иногда говорят, во-первых, катализатор возбуждает реакцию. Это следует понимать только в том смысле, что катализатор возбуждает реакцию только термодинамически возможную. Во-вторых, катализатор не способен смещать положение кинетического равновесия, а лишь ускорять его достижение, так как при катализе в равной степени ускоряются и прямой, и обратный процессы.

Докажем невозможность смещения равновесия с помощью катализатора следующим рассуждением. Представим себе изолированную систему, состоящую из газообразных компонентов, в которой возможна какая-либо реакция с изменением числа моль, например, реакция: $C_2H_2 + 2H_2 \leftrightarrow C_2H_6$.

При изменении числа моль газов система может расширяться или сжиматься, то есть приводить в движение поршень, иначе говоря, совершать какую-либо механическую работу.

Предположим, что в нашем примере катализатор смещает положение равновесия. Тогда, попеременно вводя в систему катализатор и выводя его при изотермических условиях, то есть в отсутствии разности температур, можно неограниченно получать работу расширения и сжатия газов. Иначе говоря, это дает возможность построить вечный двигатель второго рода. Поскольку это невозможно, то невозможно и предположение о способности катализатора смещать положение равновесия. Или мысленно проведем одну и ту же реакцию один раз без катализатора, а другой раз с катализатором.



$$\Delta G_{\text{кат}} = \Delta G_{\text{некат}} = -RT \ln k_p$$

Поскольку ΔG - функция состояния, она не должна зависеть от пути, то есть константа равновесия остается постоянной величиной. Значит, кат не смещает равновесие.

Промежуточные соединения, через образование которых идет каталитический процесс, в настоящее время обнаруживаются различными косвенными способами, а также с помощью современных методов исследования.

За счет каких причин промежуточные стадии при катализе проходят с большей скоростью, чем тот же суммарный процесс без катализатора?

Для выяснения этого вернемся к уравнению Аррениуса и схеме энергетического барьера реакции. Из уравнения Аррениуса видно, что константу ско-

рости можно увеличить при увеличении k_0 , то есть предэкспоненциального множителя. При этом во сколько раз увеличится k_0 , во сколько же раз увеличится константа k . Значительно большего эффекта в увеличении скорости реакции можно добиться при уменьшении энергии активации.

Пример: Рассчитаем, как увеличится скорость реакции при уменьшении E_a на 2 ккал?

$$\frac{k_0 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}}{k_0 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}} = e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$e^{\frac{\Delta E}{RT}} = e^{\frac{2000}{1,98 \cdot 500}} \approx 2,7^2 \approx 7,3 \text{ раза}$$

Итак, уменьшение энергии активации при температуре $T = 500\text{K}$ всего на 2 ккал увеличит скорость реакции почти в 7 раз.

В связи с таким сильным влиянием энергии активации, на скорость реакции ускоряющие действие катализатора связывают в основном со снижением энергии активации.

Мерой каталитической активности A является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора:

$A = v_k - v_0(1 - \varphi)$, где v_k и v_0 - скорости реакции в присутствии катализатора и без него соответственно,

φ - доля объема системы, занимаемая катализатором и недоступная для реагирующих веществ.

Активность может быть величиной положительной и отрицательной в соответствии с положительным и отрицательным катализом.

Часто второй член $v_0(1 - \varphi)$ очень мал, и им пренебрегают, тогда

$A = v_k$. Если реакция протекает вблизи состояния равновесия и является двусторонней, то за активность принимают скорость протекания реакции в прямом направлении.

Удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к единице количества катализатора.

В гомогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к числу моль катализатора в единице объема:

$$a = \frac{A}{C_k} \approx \frac{v_k}{C_k},$$

где C_k - концентрация катализатора в системе.

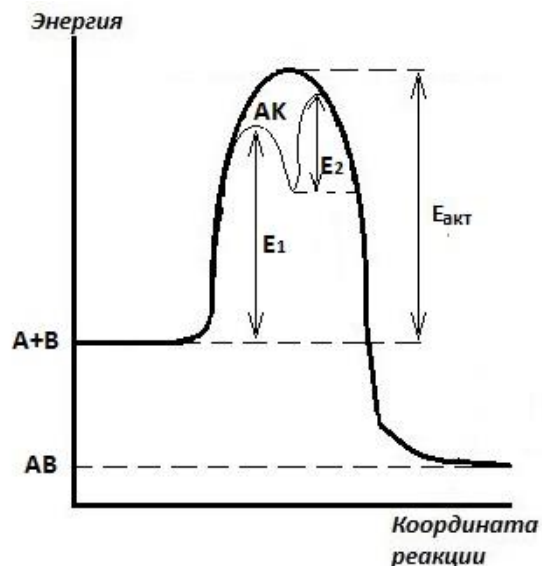
В гетерогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к единице

поверхности S твердого катализатора: $a = \frac{A}{S} \approx \frac{v_k}{S}$.

Отношение удельных активностей катализаторов данной реакции можно приблизительно охарактеризовать отношением констант скоростей реакции (для сходных по типу катализаторов).

Рассмотрим теперь возможный энергетический барьер реакции с участием катализатора и без него.

Рис. 46. Энергетическая диаграмма реакции с участием катализатора



Реакция без катализатора идет так: $A + B = AB$ ($E_{\text{акт}}$);

Реакция с катализатором идет так: $A + k = Ak$ (E_1);

$Ak + B = AB + k$ (E_2).

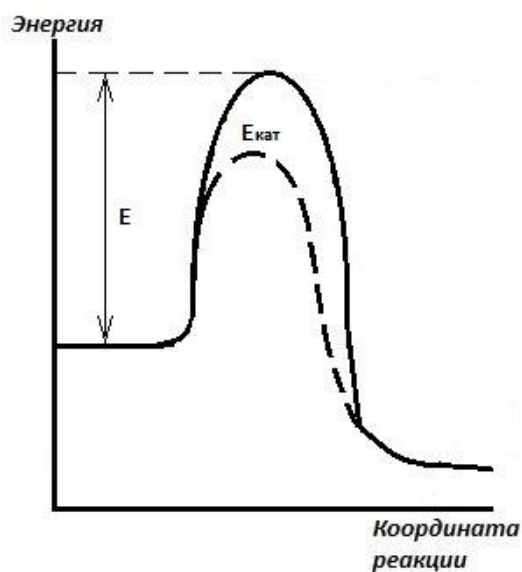
Здесь E_1 - энергия активации реакции образования промежуточного соединения с катализатором,

E_2 - энергия активации реакции его разложения с образованием конечных продуктов.

Иногда не выделяют две стадии, а записывают в одну:

$A + B + k \rightarrow ABk^* \rightarrow AB + k$; тогда реакция протекает по энергетической схеме, изображенной на рис. 47.

Рис.47. Энергетическая диаграмма реакции без катализатора и с катализатором



- а) Если $E_1 + E_2 < E_{акт.}$, то - это дает основание для вывода: поскольку энергия активации процесса заменяется меньшими энергиями E_1 и E_2 двух последовательных стадий, скорость реакции должна возрасти.
- б) Даже если $E_1 + E_2 = E_{акт.}$, то и в этом случае скорость реакции возрастает. Например, если примем, $E_1 = E_2 = \frac{1}{2}E$, то для константы скорости можно записать:

$$k_1 = k_{1,0} \cdot e^{-\frac{1}{2}E} \quad k_2 = k_{2,0} \cdot e^{-\frac{1}{2}E}$$

Примем, что скорость реакции определяется в основном скоростью образования промежуточного соединения с катализатором, то есть константой k_1 . Принимая еще, что $k_{1,0} = k_{2,0}$, находим, во сколько раз увеличится скорость реакции при условии, что $E_1 + E_2 = E$ ($E_1 = E_2$)

При $E=20$ ккал и $T=500$ К

$$\frac{k_1}{k_0} = \frac{k_{1,0} \cdot e^{-\frac{1}{2}E}}{k_0 \cdot e^{-E}}; \quad \frac{k_1}{k_0} \approx e^{\frac{E}{2RT}}; \quad \frac{k_1}{k_0} = e^{\frac{20000}{2 \cdot 2 \cdot 500}} = 2,7^{10} \approx 20590 \text{ раз}$$

- с) Скорость реакции увеличится и в том случае, когда $E_1 + E_2 > E_{акт.}$, но $E_1, E_2 < E_{акт.}$.

Образно говоря, реагирующим веществам оказывается легче по ступенькам преодолеть энергетический барьер, чем брать его сразу целиком, и процесс можно уподобить некой лесенке, которая помогает преодолевать этот барьер, расчлняя его на части.

В качестве иллюстрации того, как снижается энергия активации в каталитических процессах по сравнению с теми же некаталитическими, рассмотрим экспериментальные данные различных авторов.

Таблица 11

Экспериментальные данные различных авторов при изучении реакций с участием катализаторов и без них

| Реакция | Катализатор kat | Температура °C | Энергия активации, ккал/моль | Автор, год |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|------------------------------------|---------------------|
| $CH_3COH \rightarrow CH_4 + CO$ | без kat | 450 | 48 | Хиншельвуд, 1940 |
| | J_2 | 320 | 32 | |
| $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ | без kat | 900 | 59 | Хиншельвуд, 1932 |
| | H^+ | 900 | 49 | |
| | Pt | 700 | 33 | |
| | Au | 900 | 29 | |
| $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ | без kat | 0-50 | 18 | Лейдер, 1958 |
| | J^- | | 13 | |
| | Fe^{3+} | | 10 | |
| | Pt | | 11 | |
| | фермент ката- лаза | | 2 | |
| $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ | без kat | 900 | 78 | ДеБур, 1959 |
| | W | | 39 | |
| | Mo | | 37 | |
| | Fe | | 40 | |
| | Os | | 47 | |
| $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ | без kat | 600 | 60 | ДеБур, 1959 |
| | Pd | | 22 | |
| | Pt | | 16 | |

Следует заметить, что катализаторы могут не только уменьшить энергию активации, но и влиять на константу k_0 , в частности, увеличивать ее, и тем самым также способствовать увеличению скорости реакции. Увеличение k_0 можно трактовать как снижение времени жизни активированного состояния, однако часто константа k_0 в каталитическом процессе ниже, чем в некатали-

тическом. Это можно связать с уменьшением энтропии ΔS^* , то есть с образованием более жесткого, упорядоченного переходного состояния в присутствии катализатора, чем без него. Однако это не приводит к снижению константы скорости каталитической реакции, а, наоборот, к ее увеличению, так как энергия активации сильно снижается.

§4.2. Свойства катализаторов

4.2.1. Специфичность

Помимо ускорения реакции для катализаторов характерно еще одно свойство, называемое *специфичностью*. Так, одни катализаторы ускоряют химические реакции одного какого-либо типа и не влияют на ход других реакций. Например, металлический никель является хорошим катализатором реакции гидрогенизации, и с его помощью осуществляются такие процессы в широком масштабе. В то же время, металлический никель не является катализатором окисления органических соединений, и такие реакции он не ускоряет.

Наиболее высокой специфичностью обладают *биокатализаторы*. Так, фермент *уреаза* катализирует только реакцию разложения мочевины и не действует ни на какие другие реакции в организме. Фермент *миозин* ускоряет реакцию разложения аденозинтрифосфорной кислоты, которая накапливается в мышцах при интенсивной физической нагрузке. Допинг усиливает разложение АДТФК, поэтому снижает ощущение мышечной усталости.

4.2.2. Универсальность

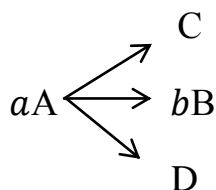
Другой пример, противоположный предыдущему - это металлы платиновой группы, которые обладают в известной мере универсальными каталитическими свойствами. Например, платина, палладий, хорошо ускоряют как реакции окисления, так и реакции гидрирования. В организме протекают различные реакции гидролиза белков, углеводов, жиров. Универсальным катализатором является ион водорода H^+ , то есть кислоты. В организме не каждый из названных продуктов гидролизуется под влиянием своего собственного биокатализатора. Даже гидролиз разных углеводов - крахмала и сахаров - осуществляется разными ферментами. Такую высокую специфичность можно сравнить только с ключом, который подходит к данному замку. Активность биокатализаторов на один - два порядка выше, чем обычных, и работают они при низких температурах.

4.2.3. Избирательность или селективность

Под этим свойством понимают способность катализатора ускорять только одну из возможных каталитических реакций в данных условиях.

Различают дифференциальную и интегральную избирательность.

Дифференциальная избирательность, или селективность катализатора равна скорости образования соответствующего продукта, деленная на суммарную скорость превращения реагирующего вещества по всем направлениям. Например, если исходное вещество А испытывает превращения по различным параллельным и последовательным направлениям, причем по одному из них образуется требуемый продукт В, то дифференциальная избирательность катализатора ξ в отношении продукта В равна:



$$\xi = \frac{\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt}}{\frac{1}{a} \left(-\frac{dC_A}{dt} \right)} = \frac{dC_B}{a(-dC_A)},$$

где $\frac{b}{a}$ – отношение стехиометрических коэффициентов при образовании В из А;

C_B, C_A – концентрации веществ В и А.

В параллельных реакциях количество требуемого продукта В, образующегося в единицу времени, равно скорости соответствующей реакции $\frac{dC_B}{dt} = v_B$.

Для последовательных реакций $A \xrightarrow{v_B} B \xrightarrow{v'_B} C \longrightarrow \dots$ скорость образования промежуточного продукта В равна разности скоростей его образования v_B и последующего превращения v'_B . $\frac{dC_B}{dt} = v_B - v'_B$.

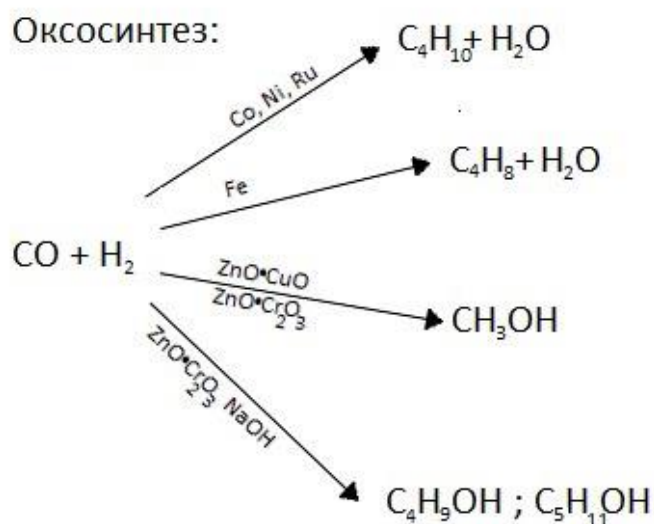
Интегральной избирательностью называют отношение общего количества соответствующего продукта, образовавшегося при конечном изменении степени превращения исходного вещества, к теоретически возможному (когда образуется только данный продукт). Интегральная избирательность полезна для характеристики всего каталитического процесса. Величина зависит от начального состава реакционной смеси, температуры и конечной степени превращения.

Свойство избирательности катализатора имеет большое практическое значение, так как путем подбора подходящего катализатора можно увеличить выход нужного продукта.

Рассмотрим избирательность катализаторов на примере такой хорошо изученной реакции, как катализ этилового спирта с разными kat:

1. $C_2H_5OH + C_2H_5OH \xrightarrow{Na} C_4H_9OH + H_2O$ дегидратация и димеризация;
2. $C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3, H_2SO_{4конц}} C_2H_4 + H_2O$ дегидратация;
3. $2C_2H_5OH \xrightarrow{ZnO \cdot Cr_2O_3} CH_2 = CH - CH = CH_2 + H_2 + 2H_2O$.
дегидрогенизация, дегидратация.

Другой пример селективности действия различных катализаторов иллюстрируется схемой оксосинтеза (на основании $CO + H_2$)



Особенно важное значение специфичность катализатора имеет при синтезе органических соединений, где не столько важно иногда бывает ускорение реакции, сколько возможность получить высокий выход целевого продукта.

В связи с такой важностью специфичности катализатора само – явление катализа можно определить следующим образом:

Катализ - это избирательное ускорение одного из возможных в данных условиях направлений реакции.

4.2.4. Соотношение Бренстеда - Поляни

Важное значение имеет проблема предвидения каталитического действия по отношению к данной реакции.

Предсказать активность катализаторов можно было бы путем оценки энтальпии и энтропии активированных комплексов всех стадий каталитического процесса и на основании сведений о структуре реагирующих веществ и

катализатора. Однако расчет активированного комплекса из этих данных с использованием методов квантовой химии пока не позволяет получать нужные конечные результаты даже в случае простейших каталитических реакций.

Научные основы предвидения каталитического действия должны поэтому строиться на *приближенных оценках энергии активации комплекса*. Основой для этого могут служить изменения энергий отдельных связей, разрывающихся или образующихся при превращении активированного комплекса с участием катализатора. Энергии этих связей могут входить в значение теплот промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором. Поэтому должна быть *корреляция между изменениями энергии активации и теплотами химических превращений* в пределах ограниченных групп химических реакций и катализатора.

Связь между энергией активации E и теплоты химических превращений ΔH описывается эмпирическим соотношением Бренстеда-Поляни, которая называется *соотношением линейности*:

$$E = E_0 \pm \alpha \Delta H \quad \Delta E = \pm \alpha \Delta(\Delta H),$$

где «+» - экзотермическая реакция,

«-» - эндотермическая реакция,

E_0 , α - постоянные коэффициенты в ряду сходных катализаторов для данной реакции или в ряду однотипных реакций для данного катализатора.

Этому соотношению можно придать и другой вид.

Из уравнения Аррениуса $\ln k = \ln B - \frac{E}{RT}$, а $v = k[A]^{v_1}[B]^{v_2} \dots$,

то есть $v = k$ при единичных концентрациях, поэтому можно записать:

$$\ln v = \ln B' - \frac{E}{RT}.$$

Уравнение изобары реакции в интегральном виде

$$\ln k_{\text{равн.}} = \ln B'' - \frac{\Delta H}{RT}.$$

Комбинируя эти уравнения с соотношением Бренстеда-Поляни, получим:

$$\ln k = \ln k_0 \pm \frac{\alpha}{RT} \Delta H;$$

$$\ln v = \ln v_0 \pm \frac{\alpha}{RT} \Delta H;$$

$$\ln k = \ln k'_0 \pm \alpha \ln k.$$

Эти соотношения устанавливают связь между термодинамическими (энтальпией ΔH , константой равновесия k_p) и кинетическими (энергией E , константой k , скоростью v) параметрами.

Строгого теоретического обоснования соотношения линейности до сих пор нет. Однако широкий экспериментальный материал показал их справедливость, они служат пока основным средством предвидения изменения скорости реакции на однотипных катализаторах. Это соотношение позволяет найти связь между скоростью каталитической реакции и энергией промежуточного взаимодействия при катализе. На основании данных о зависимости энергии промежуточного взаимодействия от химического состава катализатора можно предвидеть каталитическое действие.

Каково же место каталитических явлений вообще в химии? В первый период после открытия явления катализа, то есть в 1850- 1880 годы каталитическим явлениям приписывалось совершенно *особое место* в сравнении с другими химическими реакциями. Это связано было с тем, что катализ объяснили действием, так называемой каталитической силы, которая была, как считали тогда, свойственна веществам - катализаторам.

В дальнейшем, по мере развития химической кинетики и механизма как некаталитических, так и каталитических реакций был установлен основной фактор каталитического действия - *стадийность реакций с участием катализаторов*, протекание их через различные промежуточные соединения. Именно это было причиной выделения каталитических реакций в ранг особых реакций. Такое положение существовало вплоть до 30-40 годов XX века, хотя, благодаря успехам химической кинетики, были детально изучены механизмы различных гомогенных некаталитических реакций. Оказалось, что и те реакции, которые протекают без катализаторов, также стадийны, имеют ряд промежуточных этапов, протекают с образованием различных промежуточных нестойких соединений. Стало ясно, что стадийность, многоступенчатость присущи химическому взаимодействию вообще, независимо от того, протекает ли реакция с катализатором или без него.

Так особое свойство каталитических реакций было низведено, и исследователи вообще не стали делать различия между каталитическими и некаталитическими реакциями.

Интересно, что в последние годы подход к месту катализа снова изменился. Так, в основном в работах советских ученых было найдено, что те реакции, которые *ранее считались некаталитическими, в действительности являются каталитическими*. Роль катализатора играют стенки сосуда. Это было установлено при проведении одних и тех же реакций в сосудах одной формы, но из разных материалов при прочих равных условиях.

Академик Баландин считает, что 80% всех реакций – это каталитические реакции. Далее рассмотрим отдельные виды катализа.

§ 4.3. Гомогенный катализ

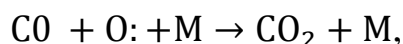
4.3.1. Кинетические закономерности. Механизм

Теория гомогенного катализа рассматривает кинетическую закономерность каталитических реакций, когда реагирующие вещества, катализатор и продукты реакции находятся в одной фазе. Наиболее важные из гомогенно-каталитических реакций - это газовые реакции и реакции в растворах.

В *газовой фазе* чаще всего гомогенно-каталитические реакции протекают по цепному механизму. Роль катализатора при этом заключается в основном в регенерации активных центров, то есть активных частиц, радикалов, продолжающих цепь.

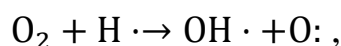
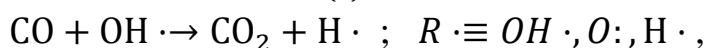
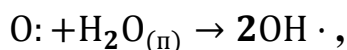
Например, реакция $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ - это цепная гомогенно-каталитическая реакция, катализатором в которой является пар воды. Твердо установлено, что в отсутствие воды эта реакция не идет при низких температурах. Это связано с тем, что образовавшийся активный радикал $\text{O}\cdot$ в первой стадии зарождения цепи

$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}\cdot$ далее не регенерируется и гибнет



где M - стенка сосуда, инертная частица в газе, отводящая избыток энергии при столкновении CO и $\text{O}\cdot$.

В присутствии паров воды радикал $\text{O}\cdot$ вступает во взаимодействие с водой и активные центры регенерируются:



Современными физическими методами установлено образование во время этой реакции частиц $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$:

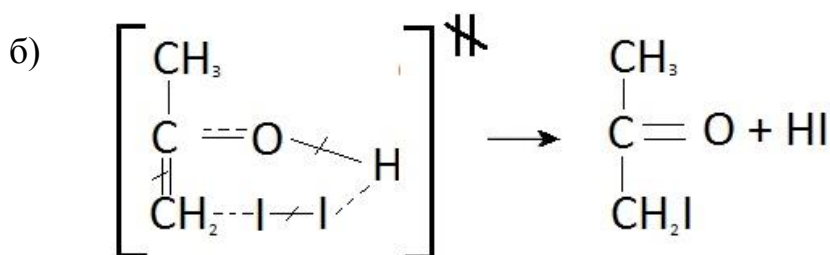
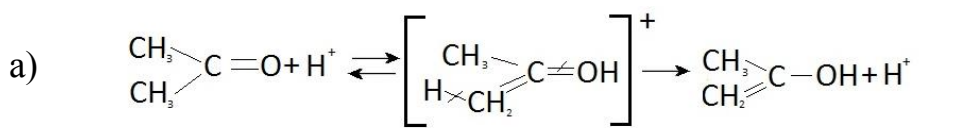
После израсходования всего CO и O_2 катализатор данной реакции регенерируется и остается в химически неизменном виде. Гомогенно-каталитические реакции с цепным механизмом подробно рассматриваются в теории цепных процессов. Благодаря развитой теории получены и выходы в технологию (получение фенола, уксусной кислоты и т.д.).

В *растворах* гомогенно-каталитические реакции также могут протекать по цепному механизму, особенно окисление жидких углеводородов. Это доказано в последнее время. Однако чаще жидкофазные гомогенно-каталитические реакции протекают по механизму молекулярных или ионных реакций с образованием сложных активных центров или промежуточных соединений с участием катализатора, который снижает энергию активации реакций. Это объясняется тем, что в сложном активированном комплексе с уча-

ствием катализатора уменьшается энергия связей и облегчается их разрыв. Особенно выгодным является образование циклического активированного комплекса, так как чередование рвущихся и возникающих химических связей, а также перемещение электронов, образующих химическую связь, по циклическому активированному комплексу (миграция связей) способствует снижению энергии активации. Энтропия активации при образовании сложного активированного комплекса увеличивается за счет освобождения некоторого числа молекул растворителя, связанных с молекулами исходного вещества и катализатора. Уменьшение энергии активации и увеличение энтропии увеличивает константу скорости реакции.

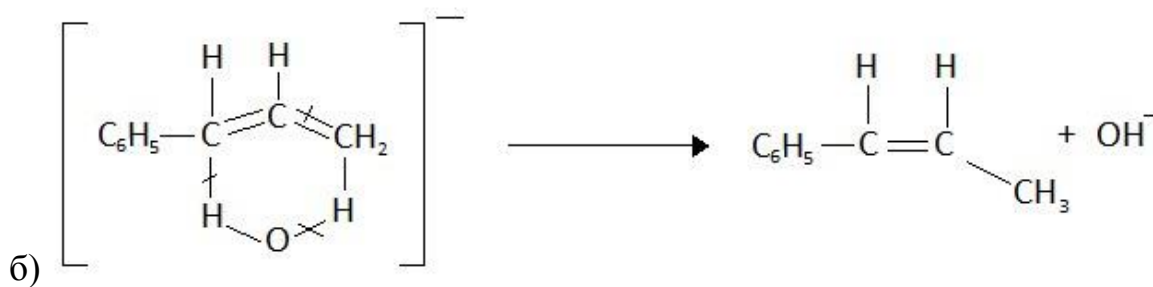
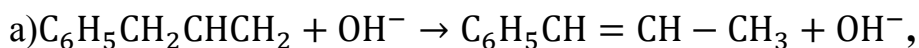
Примеры **ионных промежуточных** соединений.

1) Иодирование ацетона (H^+ - катализатор):



Такой механизм связан с тем, что карбонильные соединения являются акцепторами протонов, так как на их атоме кислорода локализован частичный отрицательный заряд. При присоединении протона с $C=O$ идет миграция двойной связи с образованием $C=C$, после чего идет присоединение йода и обратная миграция двойной связи.

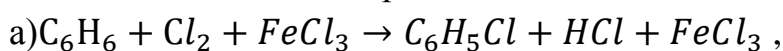
2) Изомеризация α -фенилпропилена в β -фенилпропилен (кат OH^-):



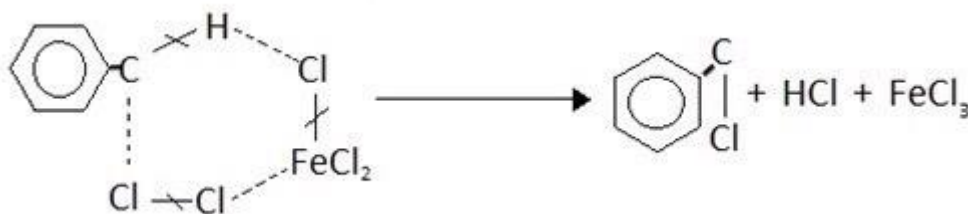
Включение OH^- в активированный комплекс смещает электронные пары по циклу против часовой стрелки, двойная связь переходит в β положение.

Примеры **молекулярных промежуточных** соединений:

1) Реакция хлорирования бензола C_6H_6 в присутствии хлорида железа $FeCl_3$ как катализатора:



б)

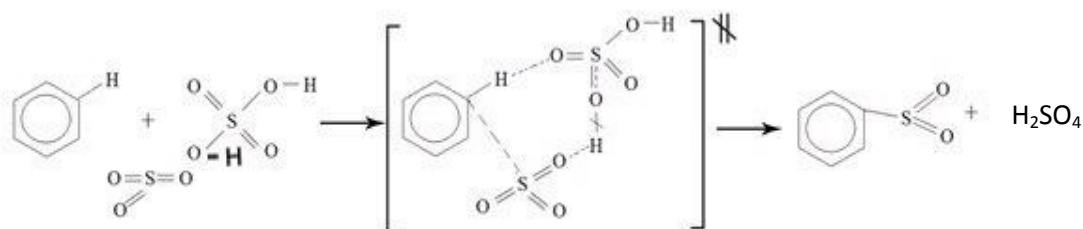


Fe^{3+} притягивает электронную пару атома хлора Cl; второй атом хлора Cl поляризует положение и притягивает электронную пару одной из связей $C - H$ в бензоле. Связь $C - H$ рвется и образуется связь $C - Cl$. Смещение электронных пар в цикле по часовой стрелке - миграция связей – гетероциклический механизм.

Во всех этих примерах осуществляется внутримолекулярный перенос заряда и перегруппировка связей.

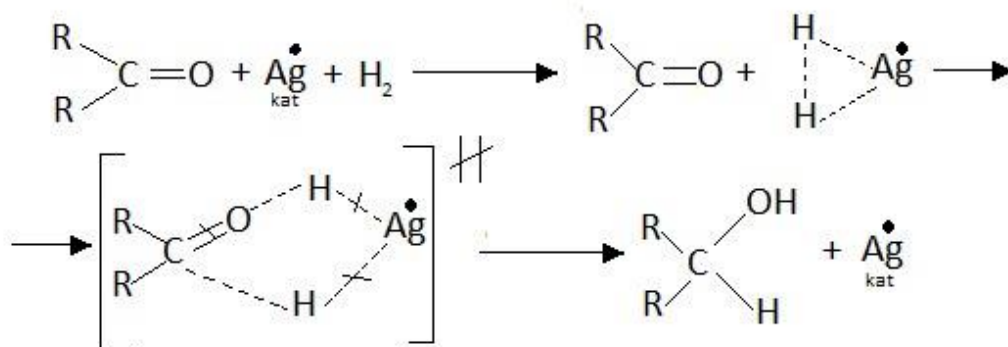
Строение промежуточных соединений более «рыхлое», чем исходных; в них много «рвущихся» связей, однако реакция идет без разрыва связей как такового, а только через их миграцию и перегруппировку, что значительно энергетически выгоднее.

Реакция сульфирования бензола оксидом серы SO_3 , катализатор H_2SO_4 :



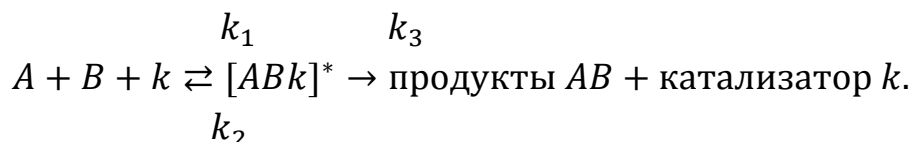
Молекулярные промежуточные соединения в гомогенном катализе обладают рядом особенностей: энергия активации их образования невелика ($0-2$ ккал/моль); при их образовании выделяется тепловая энергия до $20-30$ ккал/моль, которая снижает на пропорциональную ей величину энергию активации последующей стадии образования конечных продуктов; при образовании молекулярных соединений происходит поляризация связей, а реакции между полярными соединениями идут с меньшей энергией активации.

2) Даже катализ ионами металлов происходит через образование молекулярных соединений, как гидрогенизация с помощью ионов серебра Ag^+ :

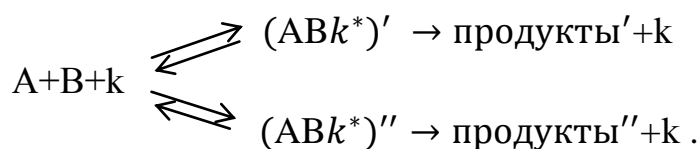


Количественная теория гомогенного катализа для молекулярных и ионных реакций была разработана *Шнитальским (1926 год)* и в последствии дополнена *Кобозевым (1941 год)*.

Основные положения этой теории для гомогенно-каталитических реакций с молекулярным или ионным механизмами следующие:

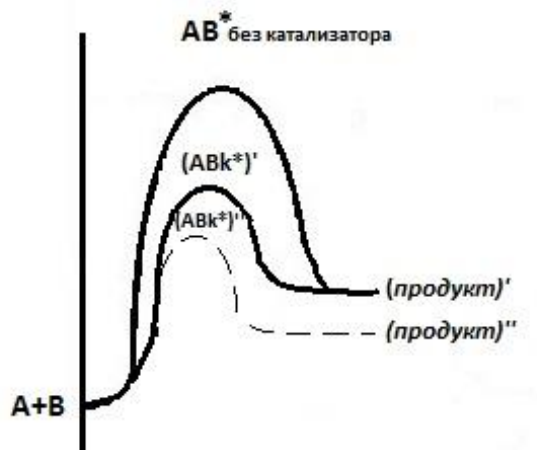


1. Катализ осуществляется путем образования нестойкого промежуточного соединения реагирующих веществ (субстрата) с катализатором.
2. Образование промежуточного соединения - это обратимый процесс, протекающий с большой скоростью.
3. Промежуточное соединение разлагается с образованием конечных продуктов и регенерацией катализатора. Это относительно медленный процесс, определяющий скорость реакции в целом (то есть лимитирующая стадия). Скорость реакции пропорциональна концентрации промежуточного вещества.
4. Промежуточное соединение может образоваться как при участии нескольких веществ, так и при участии нескольких катализаторов. При этом могут идти параллельные реакции, приводящие к образованию различных конечных продуктов.
5. Если промежуточный комплекс может быть различный, хотя в его образовании и принимают участие один и тот же катализатор, то и продукты реакции могут быть разными:

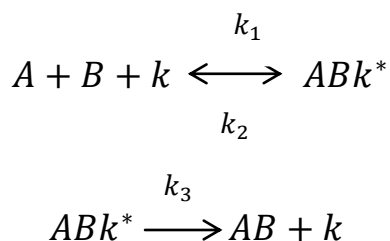


Энергетическую схему при этом можно изобразить так:

Рис.48. Энергетическая диаграмма реакции с одинаковыми катализаторами, протекающая по двум разным направлениям



Соотношение образующихся продуктов будет зависеть от скоростей распада $(ABk^*)'$ и $(ABk^*)''$. Таким образом как по теории Шпитальского, так и по теории переходного состояния предполагается, что образование промежуточного соединения процесс быстрый, и в нем успевает установиться равновесие. Рассмотрим вывод кинетических уравнений гомогенного катализа на примере бимолекулярных реакций.



Скорость химической реакции:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt}; \quad v = k_3[ABk^*]$$

Из условия равновесия $v_1 = v_2$

$$v_1 = k_1[A][B]\{[k] - [ABk^*]\} \quad v_2 = k_2[ABk^*],$$

где $[k]$ - общая концентрация катализатора (исходная),

$[ABk^*]$ - концентрация катализатора, связанного в активированном комплексе,

$\{[k] - [ABk^*]\}$ - текущая концентрация катализатора, не входящего в активированный комплекс,

Находим концентрацию $[ABk^*]$:

$$k_1[A][B]\{[k] - [ABk^*]\} = k_2[ABk^*],$$

$$k_1[A][B][k] - k_1[A][B][ABk^*] = k_2[ABk^*],$$

$$[ABk^*] = \frac{k_1[A][B][k]}{k_2 + k_1[A][B]},$$

$$v = k_3[ABk^*] = \frac{k_1[A][B][k]}{k_2 + k_1[A][B]} \quad (28) \text{ – уравнение Шпитальского-Кобозева}$$

В общем случае скорость v пропорциональна концентрации $[k]$, то есть реакция имеет первый порядок по катализатору.

Анализ уравнения Шпитальского:

- 1) Если равновесие сдвинуто в сторону образования $[ABk^*]$, то есть $k_1 \gg k_2$, то можно принять, что $k_1[A][B] \gg k_2$, то есть константой k_2 в знаменателе можно пренебречь, тогда уравнение (28) преобразуется:

$$v = \frac{k_3[A][B][k]}{[A][B]} = k_3[k] \quad (29)$$

В этом случае видно, что реакция имеет нулевой порядок по исходным веществам и первый порядок по катализатору, причем $k_{\text{скор}} = k_3$.

- 2) Если же равновесие сдвинуто в сторону образования исходных веществ, то есть $k_1 \ll k_2$, то и $k_1[A][B] \ll k_2$, тогда из выражения (28) получим:

$$v = \frac{k_3 k_1}{k_2} [A][B][k] = k^* k_3 [A][B][k] = k'_3 [A][B][k], \quad (30)$$

это реакция второго порядка по исходным веществам и первого по катализатору. Если определить независимым путем k_3 , то можно рассчитать и k^* .

Определив экспериментально порядок реакции, можно судить в данном случае о ее механизме.

Таким образом, независимо от соотношения $k_p^* = \frac{k_1}{k_2}$,

порядок реакции по катализатору должен быть всегда первый, то есть *скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна количеству катализатора*. Это положение подтверждается практикой. Порядок по веществу в зависимости от соотношения $\frac{k_1}{k_2}$ для бимолекулярной реакции может колебаться от нуля до двух. Из уравнения (29) видно, что для приня-

тых условий скорость должна с ростом температуры меняться по уравнению Аррениуса, так как $k_3 = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$. Из уравнения (30) зависимость скорости от температуры сложнее, так как константа k_p^* может с температурой как уменьшаться, так и возрастать $\left(\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}\right)$, чаще $\Delta H > 0$, поэтому k^* с ростом температуры увеличивается.

Как уже отмечалось, в жидкофазных гомогенных каталитических реакциях механизм процесса очень часто ионный или молекулярный. Промежуточные соединения в гомогенном катализе могут быть ионные или молекулярные. Одним из условий увеличения скорости реакции при ее каталитическом протекании по сравнению с некаталитическим, является снижение энергии активации и повышению энтропии ΔS^* . Снижение энергии активации можно представить как следствие того, что при образовании промежуточных соединений часть химического сродства реагирующих молекул тратится на образование связей с катализатором и ослабление при этом имеющихся связей. Строение промежуточного соединения очень часто является циклическим, что обуславливает чередование рвущихся и возникающих связей. Циклическое строение промежуточных соединений создает условия для миграции связей в молекуле, что облегчает процесс образования новой молекулы по сравнению с ситуацией, когда потребовался бы предварительный полный разрыв старых связей.

Увеличение энтропии при образовании промежуточного соединения можно объяснить большой «рыхлостью» связей, меньшей упорядоченностью молекул, образовавших промежуточное соединение по сравнению с исходными или конечными продуктами. Кроме того, при образовании промежуточного соединения его молекулярная масса больше, чем исходных молекул, так как в него входит катализатор. В то же время, с ростом молекулярной массы в ряду однотипных соединений энтропия возрастает. Этот фактор также может увеличить ΔS^* и привести к повышению скорости реакции.

Образующиеся циклические промежуточные соединения часто шестичленные и реже трех-четырех. Это связано с тем, что шестичленные циклы легче образуются, так как в них электронные оболочки образующих их атомов удалены друг от друга на большие расстояния, что и приводит к меньшим затратам энергии при их образовании.

Таблица 12

Примеры реакций с разными катализаторами

| Реакция, катализатор (kat) | E_a , ккал/моль | lgk | $lgk_0 = z_0 \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ |
|---------------------------------|----------------------|-------|--|
| Иодирование ацетона, CH_3COOH | 20 | 6,7 | 9,37 |
| то же, $ClCH_2COOH$; | 19,2 | 5,94 | 10,03 |
| то же, $Cl_2CHCOOH$; | 19,2 | 4,87 | 10,98 |
| то же, H^+ | 20 | 3,28 | 12,40 |

| | | | |
|---------------------------------------|------|------|-------|
| Мутаротация глюкозы, 10H^+ ; | 17,7 | 2,97 | 17,15 |
| то же, OH^- ; | 17,8 | 1,40 | 13,65 |
| то же, без kat | 17,4 | 5,50 | 7,44 |

4.3.2. О кислотно-основном катализе

Особое место занимают гомогенные каталитические реакции, ускоряемые либо кислотами (специфичный кислотный катализ), либо основаниями (специфичный основной катализ). Кроме того, известны примеры, когда реакция ускоряется как кислотами, так и основаниями (общий кислотно-основной катализ). Реакции могут ускоряться и недиссоциированными молекулами кислот и оснований.

При изучении реакции омыления этилацетата различными щелочами было найдено, что константа скорости не зависит практически от применяемого основания, например,

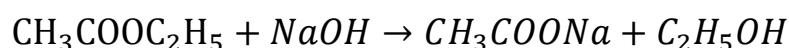


Таблица 13

Экспериментальные данные константы скорости омыление этилацетата различными щелочами

| Щелочь | Константа k (л/моль·сек) при $C_{\text{эфира}} = 0,05\text{м/л} = \text{const}$ |
|---------------------|--|
| LiOH | 0,00639 |
| NaOH | 0,00636 |
| KOH | 0,00665 |
| Ba(OH) ₂ | 0,006123 |

Из данных можно видеть, что в этой реакции основная роль принадлежит ионам гидроксила, поэтому скорость реакции практически не зависит от природы катиона. Все эти основания - сильные и практически нацело диссоциированы.

Поэтому в общем случае можно записать:

$$v_{\text{кат}} = k_{\text{кат}}[\text{OH}^-][\text{реагент}] \quad (1)$$

$$k_{\text{кат}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{OH}^-} \quad (1a)$$

где $k_{\text{кат}}$ - константа скорости каталитической реакции,

$k_{\text{некат}}$ - константа скорости некаталитической реакции,

k_{OH^-} - константа скорости реакции, катализируемой ионами OH^- .

$[\text{OH}^-]$ - концентрация (активность) ионов OH^- .

Оствальд и Аррениус, анализируя данные по кислотному гидролизу эфиров в присутствии разных кислот, нашли, что скорость реакции при прочих равных условиях тем выше, чем выше электропроводность реакционной смеси. Поскольку электропроводность определяется диссоциацией кислот, (электропроводность эфира, спирта и воды намного меньше электропроводности водного раствора кислот), то можно ожидать, что скорость реакции кислотного катализа должна быть прямо пропорциональна концентрации ионов водорода $[H^+]$,

вернее активности иона a_{H^+} (в водных растворах - это ион гидроксония H_3O^+).

Это подтверждается экспериментом, и для константы скорости кислотного катализа можно записать:

$$v_{\text{кат}} = k_{\text{кат}}[H^+][\text{реагент}] \quad (2)$$

$$\lg v = \text{const} + \lg[H^+], \quad \lg v = \text{const} - pH = \text{const} + pOH,$$

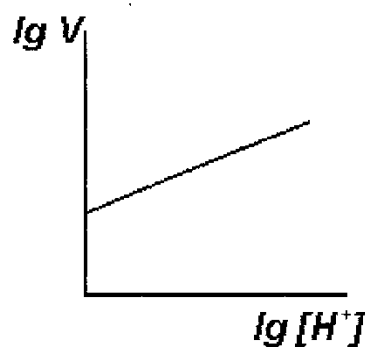
$$k_{\text{кат}} = k_{\text{некат}} + k_{H^+} \quad (2a)$$

для гидролиза этилацетата найдено:

| | | | | | |
|------------|------|------|------|-----|-----|
| $\lg v$ | 0,5 | 0,75 | 1,0 | 1,2 | 1,4 |
| $\lg[H^+]$ | 0,48 | 0,70 | 0,90 | 1,0 | 1,3 |

Рис.49. Зависимость $\lg v$ от $\lg[H^+]$

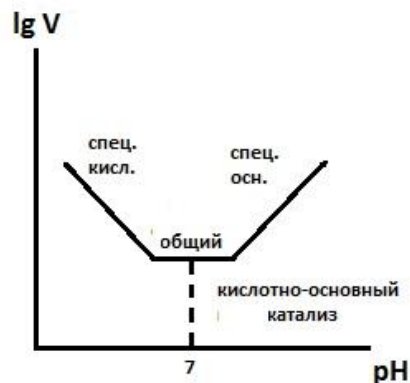
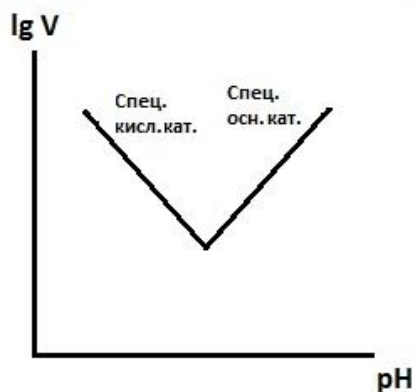
для реакции гидролиза этилацетата



Из выражений (1) и (2) видно, что между $\lg v_{\text{кат}}$ и pH (pOH) должна наблюдаться линейная связь.

Рис. 50. Зависимость $\lg v_{\text{кат}}$ от pH и (pOH)

для кислотно-основного катализа



Имеются области, где ускоряют оба иона (общий кислотно-основной катализ).

Дальнейшее изучение кислотно-основного катализа показало, что константа скорости реакции зависит от константы диссоциации кислоты. Это легко понять, если учесть что константа диссоциации пропорциональна концентрации ионов водорода $[H^+]$.

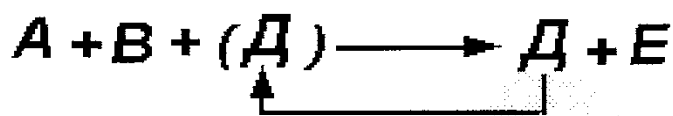


Исходя из этого Бренстед предположил соотношение $lgk_{кат.} = \alpha lgk_{дис.} + \beta$, где α, β – постоянные.

4.3.3. Автокаталитические реакции

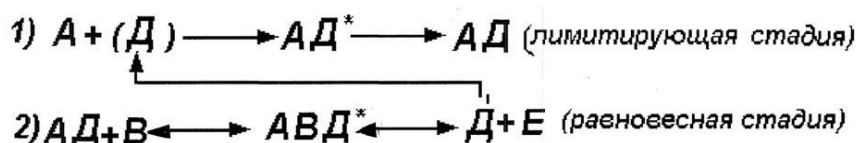
Это особый вид каталитических реакций, когда катализатором является один из продуктов реакции.

Рассмотрим гомогенную каталитическую реакцию



где D - продукт реакции - катализатор, который участвует в образовании активированного комплекса.

Пусть эта реакция протекает в две стадии, первая - лимитирующая:



Скорость реакции определяется первой стадией (лимитирующей) и выражается уравнением

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_D = k(a - x)(d + x) \quad (1),$$

где a - начальное количество вещества A,

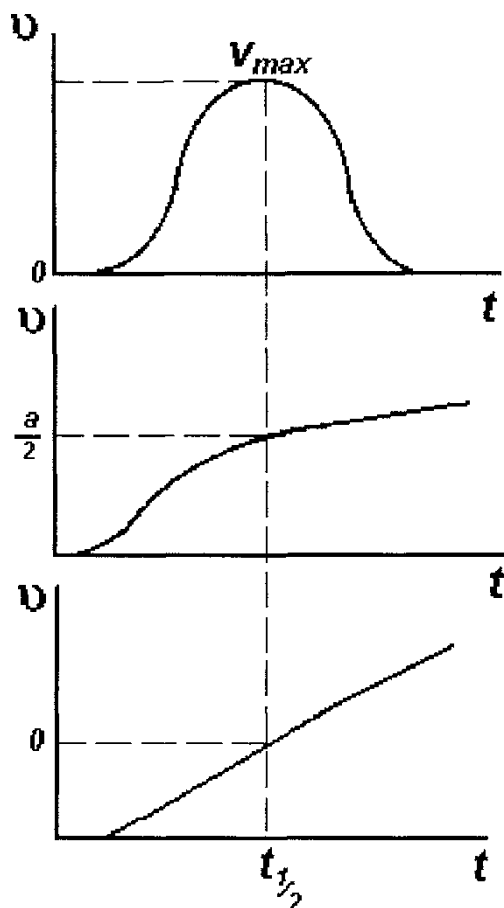
d - начальное количество продукта реакции (катализатора) вещества D,

x - количество вещества A, которое прореагировало за время t . Выражение $(a - x)$ учитывает влияние концентрации непрореагировавшего исходного вещества, а $(d + x)$ учитывает влияние катализатора на скорость реакции.

Если начальная концентрация D мала $d \ll a$, то скорость реакции в течение некоторого времени тоже мала (пока малы x и $d + x$). С течением времени

скорость увеличивается, достигает максимума и затем начинает уменьшаться.

Рис.51. Кинетические кривые для гомогенных автокаталитических реакций.



Максимальная скорость характеризуется тем, что $C_A = C_D$, то есть

$$a - x_{max} = d + x_{max}, \quad x_{max} = \frac{a - d}{2}, \text{ тогда}$$

$$\begin{aligned} v_{max} &= k(a - x_{max})(d + x_{max}) = k\left(a - \frac{a - d}{2}\right)\left(d + \frac{a - d}{2}\right) = k \frac{2a - a + d}{2} \cdot \frac{2d + a - a}{2} \\ &= k \frac{a + d}{2} \cdot \frac{a + d}{2} = k \frac{1}{4}(a + d)^2 \end{aligned}$$

При $d \ll a$ (d пренебрегают), $x_{max} = \frac{a}{2}$, тогда $v_{max} = k \frac{1}{4} a^2$.

Таким образом определяют максимальную скорость автокаталитических реакций.

Для определения константы скорости автокаталитических реакций сделаем следующие преобразования.

$$v = \frac{dx}{dt} k(a - x)(d + x) \quad \int_0^x \frac{dx}{(a - x)(d + x)} = k \int_0^t dt;$$

$$\frac{1}{(a - x)(d + x)} = \frac{1}{a + d} \left(\frac{1}{a - x} + \frac{1}{d + x} \right);$$

$$\frac{1}{a+d} \left[\int \frac{dx}{a-x} + \int \frac{dx}{d+x} \right] = \frac{1}{a+d} [-\ln(a-x) + \ln(d+x)] =$$

$$= \frac{1}{a+d} \ln \frac{d+x}{a-x} = kt + const$$

при $t = 0$ и $x = 0$ $const = \frac{1}{a+d} \ln \frac{d}{a}$;

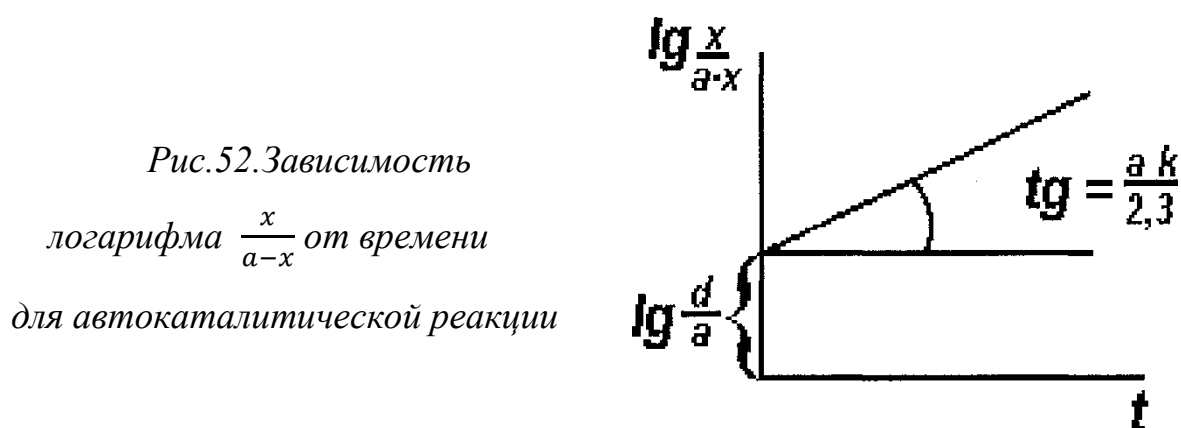
$$\frac{1}{a+d} \ln \frac{d+x}{a-x} = kt + \frac{1}{a+d} \ln \frac{d}{a};$$

$$\lg \frac{d+x}{a-x} = \frac{(a+d)}{2,3} kt + \lg \frac{d}{a}$$

k – константа скорости автокаталитической реакции.

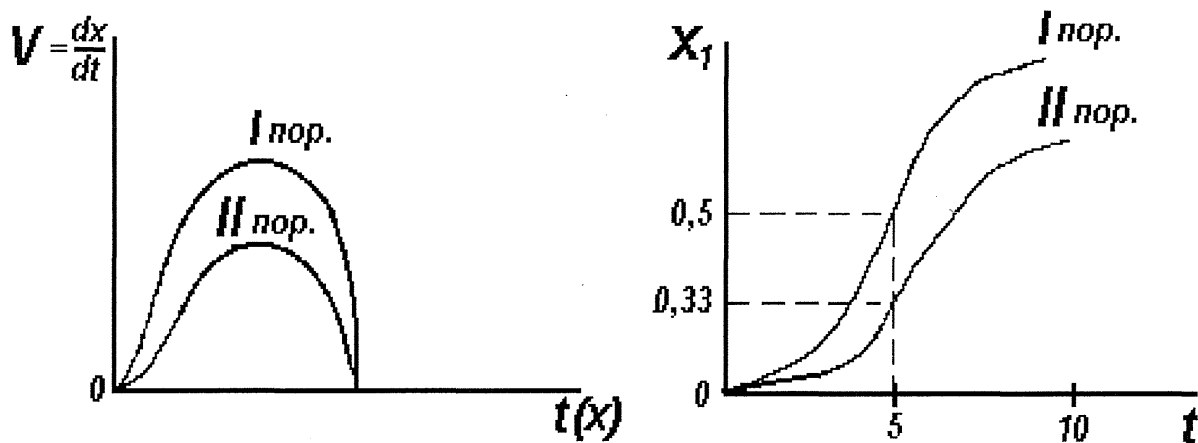
$d \ll a$, в сумме d пренебрегают, и получается уравнение

$$\lg \frac{x}{a-x} = \frac{ak}{2,3} t + \lg \frac{d}{a}$$



Автокаталитические реакции идут с самоускорением, которое имеет место в начальной фазе процесса. В дальнейшем ход реакции замедляется, так как убывают исходные вещества (либо катализатор).

Рис.53. Кинетические кривые автокаталитической реакции - разложение сложных эфиров в воде:



Для автокаталитических реакций второго порядка:

$$v = \frac{dx}{dt} = (a - x)^2(d + x).$$

4.4. Гетерогенный катализ

Рассмотрим гетерогенно-каталитические процессы, протекающие на границе раздела фаз. Наибольшее значение имеют такие реакции, когда газообразные или жидкие реагенты вступают в реакцию между собой на твердых катализаторах. Гетерогенно-каталитические процессы можно разделить на следующие стадии:

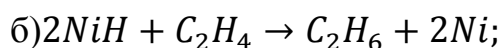
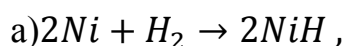
1. Транспорт (диффузия) реагирующих веществ к поверхности катализатора.
2. Взаимодействие (адсорбция) реагирующих молекул с поверхностью катализатора.
3. Собственно химический акт (реакция) на поверхности катализатора.
4. Десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора.
5. Транспорт (диффузия) продуктов реакции в объем.

В зависимости от условий наиболее медленной может быть любая из пяти стадий, и весь каталитический процесс будет лимитироваться одной из них.

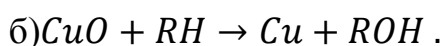
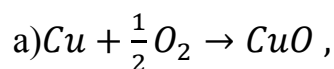
При сравнении разных катализаторов по их активности необходимо создавать такие условия, когда лимитирующая стадия была бы связана непосредственно с химическим актом на поверхности, и скорость катализа определялась бы именно скоростью этого акта (или, в крайнем случае – адсорбционной стадией). В этих условиях говорят, что реакция протекает в кинетической области. В тех случаях, когда скорость катализа определяется скоростью транспорта реагирующих молекул к поверхности катализатора или их диффузией в порах катализатора, говорят, что реакция протекает в диффузионной области (внешняя и внутренняя диффузные области).

Фарадей высказал представления, которые расценивают как одну из первых физических теорий катализа. По его мнению катализ является следствием сгущения реагирующих молекул на катализаторе за счет сил адсорбции. Однако не все хорошие адсорбенты являются катализаторами. Кроме того, такие взгляды ничего не говорят о причинах специфичности катализа, об активации в катализе, так как катализатор снижает энергию активации.

Уже первые исследователи гетерогенного катализа отметили наличие химического сродства между катализатором и реагирующими молекулами. Так, катализаторы гидрогенизации (Pt, Ni, Pd) образуют гидриды – поверхностные соединения хемосорбционного типа (Pt - H), катализатор окисления - поверхностные оксиды (Pt - O, CH₂O), катализатор гидратации или дегидратации – поверхностные гидраты (Al₂O₃ · H₂O). При этом в первых теориях промежуточных соединений (Собатье (Франция), Ипатьев (Россия)) предполагалось образование достаточно прочных чисто химических соединений катализатора с реагирующими веществами. Например, гидрирование этилена представлялось так:



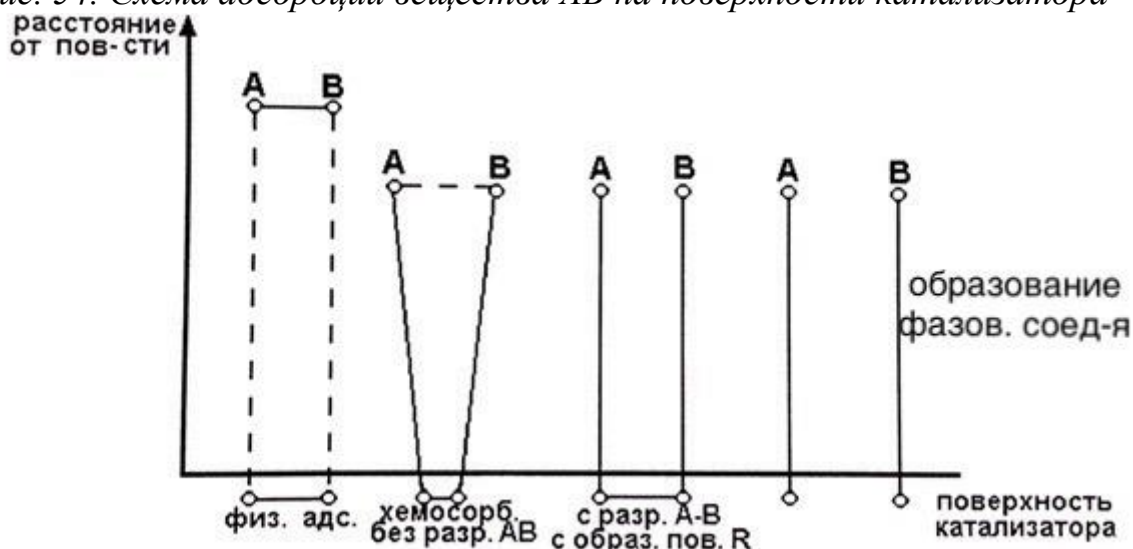
Окисление углеводородов:



Многие из промежуточных соединений действительно были обнаружены при этих реакциях. Однако дальнейшее уточнение привело к выводу, что промежуточные соединения образуются не в виде отдельной фазы, то есть оксид или гидрид не как таковой, а только в адсорбционном слое.

Это показывает важную роль адсорбционного взаимодействия реагирующих молекул с катализатором. При этом следует рассматривать не обычную, так называемую физическую (ван-дер-ваальсову) адсорбцию, а хемосорбцию, когда хемосорбированные молекулы прочно связаны с катализатором, а связь между атомами в молекуле сильно деформирована или даже разорвана. Схематично все эти случаи можно изобразить так:

Рис. 54. Схема адсорбции вещества АВ на поверхности катализатора



Хемосорбция имеет ряд особенностей по сравнению с обычной адсорбцией. Прежде всего, если физическая адсорбция с ростом температуры уменьшается, то при хемосорбции могут наблюдаться и обратные явления. Поскольку скорость хемосорбции сильно зависит от температуры (в отличие от физической адсорбции), то можно рассчитать энергию активации как для обычной химической реакции. Поэтому хемосорбцию часто называют активированной адсорбцией. Наличие энергии активации и дает сходство хемосорбции с химической реакцией.

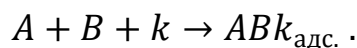
Рассмотрим гетерогенный катализ с точки зрения теории переходного состояния, которая в это время широко развивалась.

Для гетерогенного катализа очень важно раскрыть механизм активации. Что происходит с молекулой на катализаторе, что она становится более реакционноспособной?

Если в первых теориях промежуточных соединений Собатье-Ипатьева предполагалось, что акты адсорбции и активации в гетерогенном катализе совпадают, то в последствие от этого предложения отказались, так как не всегда адсорбция сопровождается катализом. Так, углерод хорошо адсорбирует кислород, но не является катализатором окисления. Углерод адсорбирует водород и непредельные углеводороды, но не является катализатором гидрирования.

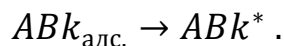
Поэтому, с точки зрения теории переходного состояния, можно изобразить последовательность стадий каталитического процесса (исключая процессы диффузии) следующим образом:

1. Адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора:



Это процесс активированный, требует энергии активации и экзотермический.

2. Переход адсорбированного состояния в активированное:

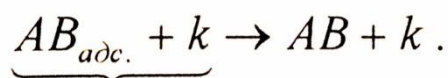


Этот процесс требует затраты энергии активации, вернее теплоты активации ΔH^* .

3. Собственно реакция в активированном адсорбированном состоянии;

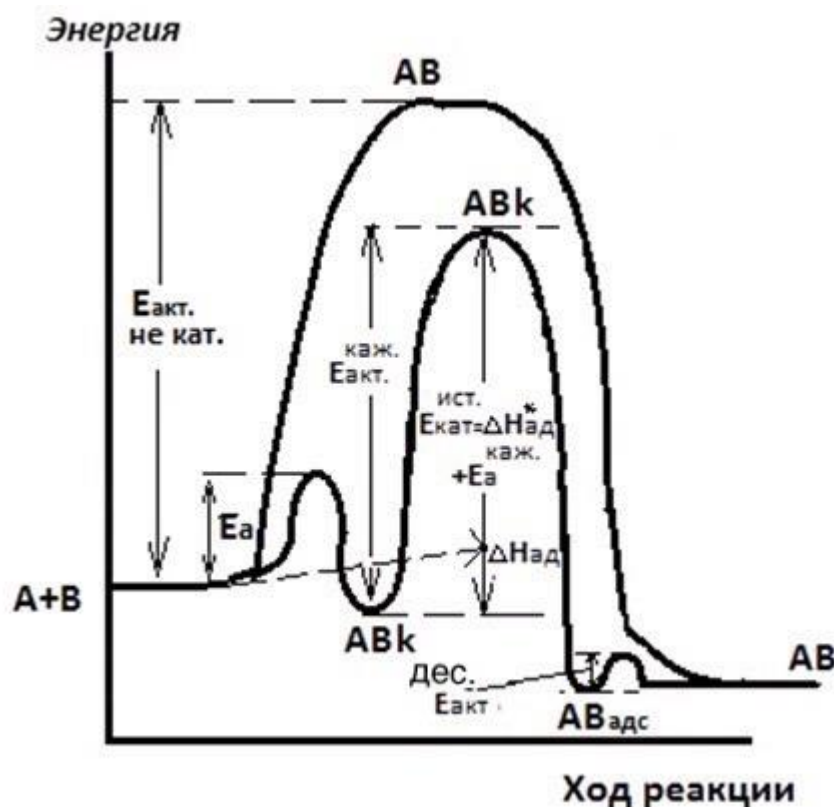


4. Десорбция продуктов реакции



Этот процесс требует затраты энергии активации, чаще эндотермический. На потенциальной диаграмме это выглядит так:

Рис.55. Потенциальная диаграмма каталитического процесса



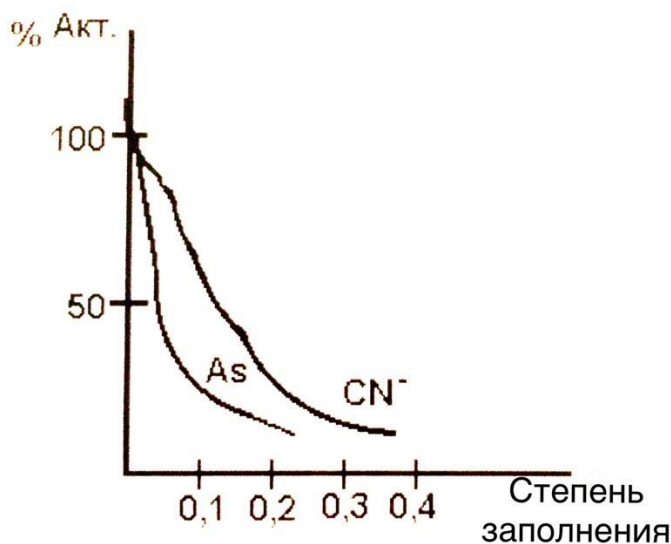
На рисунке можно увидеть, что та энергия активации, которую измеряют экспериментально $E_{\text{акт.}}^{\text{каж.}}$ - не является собственно энергией для перевода адсорбционного состояния в активированное. Эта энергия для перехода $ABk_{\text{адс.}} \rightarrow ABk^*$ - является истинной энергией активации, но экспериментально не может быть определена. Экспериментально определяется лишь $E_{\text{акт.}}^{\text{каж.}}$,

которая отличается от $E_{\text{акт.}}^{\text{ист.}}$ на $\Delta H_{\text{адс.}}$, то есть теплоту адсорбции исходных веществ на катализаторе, поэтому $E_{\text{акт.}}^{\text{ист.}} = E_{\text{акт.}}^{\text{каж.}} + \Delta H_{\text{адс.}}$.

Дальнейшее экспериментальное исследование явлений гетерогенного катализа привело к появлению теории активных центров (Тейлор, 1920 год). Тейлор исходил из данных по «отравлению» и промотированию катализатора. **Явление отравления** - это резкая потеря активности катализатора при введении в реакционную смесь небольших количеств веществ, названных каталитическими ядами. **Промотирование**, наоборот, резкое повышение активности при добавлении небольшого количества вещества – промотора.

Так, например, при гидрировании этиленовых соединений на Pt, Ni, Pd как в газовой, так и в жидкой фазах покрытие каталитическим ядом всего 0,1-0,5% поверхности катализатора приводит к резкому снижению активности катализатора.

Рис. 56. Зависимость активности катализатора от доли поверхности катализатора, покрытой ядами

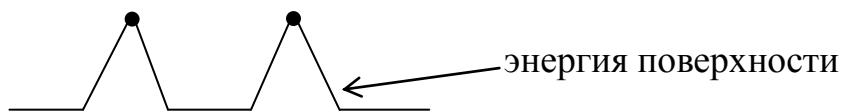


Следовательно, не все участки поверхности каталитически активны, а только небольшая их часть менее 0,5% всей поверхности катализатора.

Поскольку в первую очередь адсорбция яда должна наблюдаться на наиболее активных в адсорбционном отношении участках поверхности, то эти наиболее активные адсорбционные участки Тейлор принял за активные центры катализатора. Промотирование объясняется с точки зрения теории активных центров как создание дефектов, неравновесных структур.

Гипотеза активных центров используется практически во всех современных теориях гетерогенного катализа с той поправкой, что не все центры активные для адсорбции, являются активными для катализа.

Тейлор полагал, что каталитически активными являются те атомы, расположенные на поверхности катализатора, которые максимально валентно (координационно) не насыщены, то есть атомы, расположенные выше среднего уровня поверхности всего катализатора. Эти места максимально нестроеной поверхности были названы «пиками Тейлора»



Такие пики, то есть дефекты кристаллического тела носят биографический характер, они зависят от предыстории твердого тела, способа получения его и обработки его поверхности. Поэтому, исходя из представлений об активных центрах, был сделан вывод о необходимости использования в катализе таких твердых тел, поверхность которых наиболее разупорядочена, ненасыщенна. Поверхности с нормальной кристаллической решеткой должны быть менее активны.

Эти выводы из теории Тейлора, хотя и носят качественный характер, но часто подтверждаются на практике. Они послужили основой многих рецептов приготовления катализатора.

Кроме того, исходя из гипотезы Тейлора, был сделан вывод об энергетической неоднородности адсорбентов и катализаторов.

Далее строение активных центров было уточнено, и за них стали принимать не только пики, но и другие дефекты - трещины, границы между зернами, кристаллами, места дислокаций. Это так называемая геометрическая неоднородность, но она, конечно, связана и с энергетической.

4.4.1. Мультиплетная теория Баландина

В 20-30 годах XX века в теории катализа наибольшее значение имели две теоретические концепции: химическая, наиболее четко выраженная в теории промежуточных соединений; и теория активных центров, которую можно назвать физической. Последняя теория объяснила такие факты, как отравление катализатора, необходимость активированной адсорбции, энергетически неоднородной поверхности.

Однако обе эти теории ничего не говорили о составе и строении активного центра.

Кроме того, теория Тейлора, как чисто энергетическая, не смогла объяснить, почему из многих термодинамически возможных направлений ускоряется данная реакция. Теория промежуточных соединений игнорировала факты влияния физического строения поверхности катализатора на его активность.

Мультиплетная теория катализа Баландина и возникла из стремления отразить как физические, так и химические стороны гетерогенного катализа.

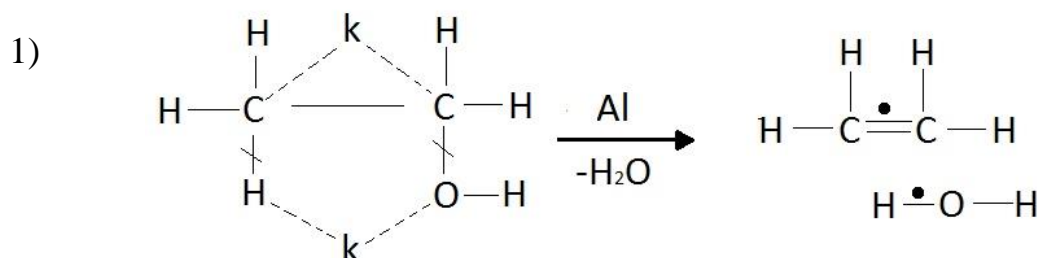
Исторически в начале был выдвинут первый принцип этой теории; так называемый принцип геометрического соответствия.

Основные положения теории Баландина опубликованы в 1929 году и сводятся к следующему:

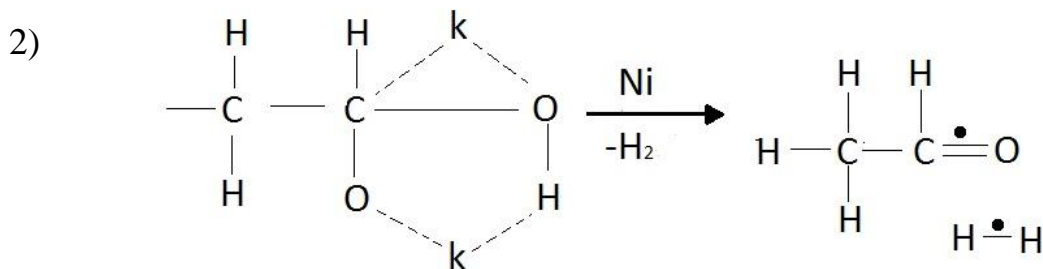
1. Поскольку катализ - явление химическое, а валентно-химические силы действуют на малых расстояниях, в молекуле реагируют только те атомы, которые непосредственно связаны с катализатором.
2. Понятие адсорбционного и активного центра не равнозначны. Активный центр катализатора представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров (активных мест), расположенных на поверхности в геометрическом соответствии с расположением атомов в реагирующих молекулах (собственно структурное или геометрическое соответствие).
3. При адсорбции реагирующих молекул на активном центре образуется мультиплетный комплекс - адсорбционное промежуточное соединение катализатора с реагирующими веществами, в котором все входящие в него атомы связаны друг с другом (циклическое строение). В результате перераспределения связей происходит распад мультиплетного комплекса, в результате чего образуются продукты реакции и освобождается активный центр.

В образовании промежуточного адсорбционного комплекса могут принимать участие два, три, четыре, шесть атомов металлов (катализаторы), или вернее два, три, четыре, шесть активных адсорбционных мест. В соответствии с этим говорят об образовании дуплетов, триплетов, квадруплетов, секстетов, а в общем случае — мультиплетов.

Так, например, по мультиплетной теории дегидратация спиртов происходит следующим образом:



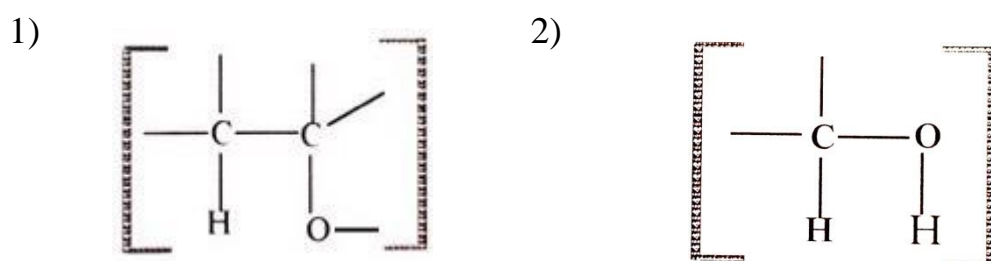
Дегидрогенизация также происходит через образование дуплета, но состав его иной:



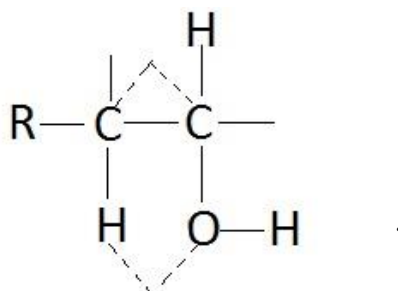
Очевидно, что в зависимости от того, какие дуплеты легче образуются на данном катализаторе, тот процесс и будет преимущественно проходить. Этим можно объяснить то, что с одними реагирующими веществами на разных катализаторах реакции идут по разному пути. Меняя расстояния между активными центрами, например, за счет способа приготовления, можно катализатор из дегидратированного превратить в дегидрированный. Это подтверждается на практике.

Например, от способа приготовления катализатора MgO получают кристаллы с постоянной решетки $4,16 - 4,24 \cdot 10^{-8}$ см.

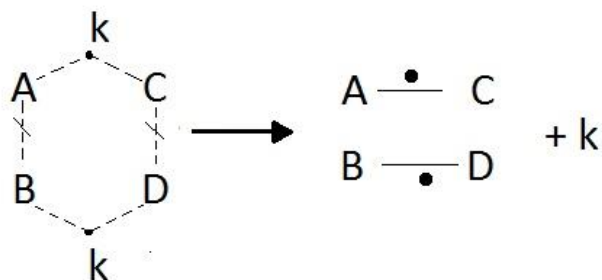
Атомы, непосредственно связанные с катализатором, называются *индексной группой*. Так для рассмотренных реакций индексные группы будут следующие:



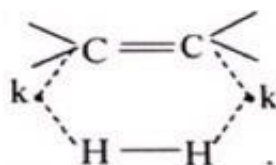
Атомы за пределами индексной группы - это так называемые *зарамочные заместители*, которые мало должны влиять на скорость реакции и ее энергию активации. Это так же подтверждается: при дегидратации спиртов от $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OH}$. $E_{\text{акт.}} \approx 13 - 16$ ккал, так как расположение молекул этих спиртов на катализаторе одинаковое и индексная группа одинаковая:



В общем случае дуплетную реакцию можно записать так:



Для реакции гидрогенизации этилена $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$, где $k=Ni$, дуплет такой:



Как определить расстояние между активными центрами катализатора? Адсорбция этиленовых соединений происходит с разрывом двойной связи. При этом, по принципу сохранения валентных углов, угол связи C-C-Ni должен остаться 109° или близкий к этому:



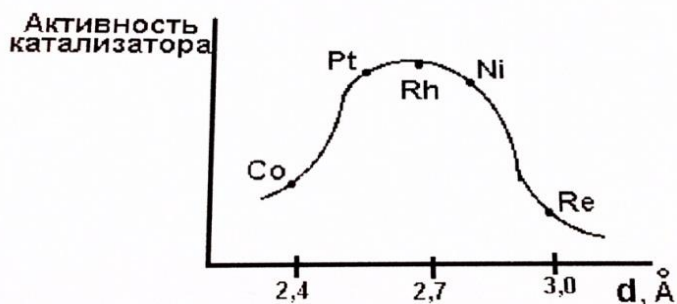
длина C-C 1,54 ангстрема, $\angle \theta = 109^\circ$

длина C-Ni примерно 1,82 ангстрема, (из карбонила Ni)

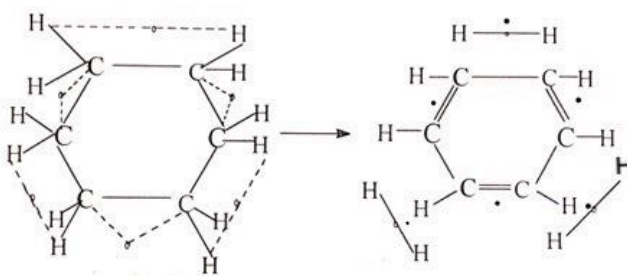
Из трапеции рассчитано оптимальное значение расстояния между активными центрами катализатора, и оно примерно равно 2,73 ангстрема.

Это означает, что среди катализаторов гидрогенизации C = C связей тот катализатор будет наиболее активным, у которого межатомное расстояние в решетке d примерно 2,73 ангстрема. Этому условию удовлетворяют платина Pt, никель Ni, палладий Pd, родий Rh, которые и наиболее активны. У рения Re, технеция Tc, $d > 2,7$, а у кобальта Co $d < 2,4$, поэтому они менее активны.

Рис.57. Зависимость активности катализатора от межатомного расстояния



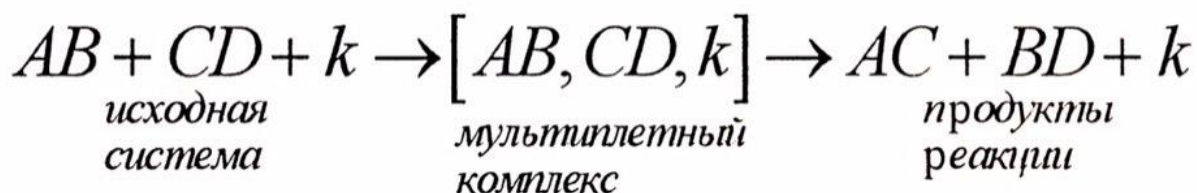
Согласно мультиплетной теории при дегидрогенизации шестичленных циклов образуется секстет. Рассмотрим механизм дегидрогенизации циклогексана в бензол:



Из этой модели видно, что отрыв всех шести атомов водорода происходит одновременно, и в реакционной смеси не должно обнаруживаться циклогексадиена. Так и оказалось. Кроме того, видно, что активными должны быть катализаторы, имеющие треугольное расположение атомов в гранях. Этому требованию удовлетворяют металлы с гексагональной и гранецентрированной кубической решетками. Кроме того, для образования мультиплетного комплекса необходимо определенное расстояние между атомами в решетке. Слишком большое расстояние - не обеспечит отрыв водородных атомов, слишком малое - не обеспечит возможность адсорбции циклогексана. К числу таких металлов относятся Pt, Pd, Rh, Co, Ni и другие. Они действительно являются катализаторами дегидрогенизации циклогексана. Сюда же попадает рений Re, который ранее не был известен как катализатор дегидрогенизации и который им оказался. Медь подходит по всем показателям, но катализатором дегидрогенизации гексана C_6H_{12} не является. Почему?

Для объяснения этого и других подобных фактов был выдвинут второй принцип теории - принцип энергетического соответствия (1935 год).

Согласно этому принципу геометрическое соответствие есть условие необходимое, но не достаточное для проявления данным веществом каталитических свойств. Необходимо еще так называемое энергетическое соответствие, то есть определенная энергия взаимодействия реагирующих молекул с катализатором. Баландин принимает следующую схему процесса:



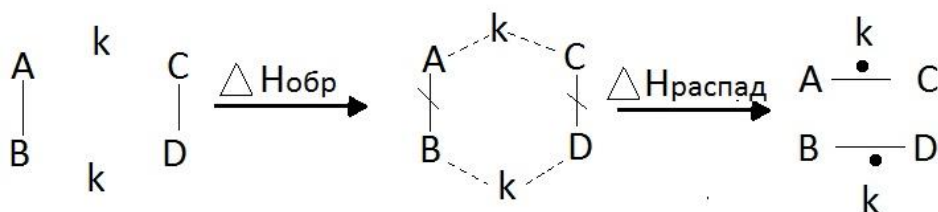
В отличие от теории переходного состояния, когда распад комплекса постулируется безактивационным, как скатывание с наивысшей точки потенциального барьера на пути реакции, в мультиплетной теории необходимо преодоление потенциального барьера как на стадии образования комплекса, так и на стадии его распада.

Для осуществления первой стадии молекулы должны получить энергию для разрыва исходных связей. При этом выделяется энтальпия ΔH образования мультиплетного комплекса. На второй стадии - распада мультиплетного комплекса - необходимо получить энергию для разрыва связей внутри комплекса. При этом выделяется энергия образования конечных продуктов. Иначе говоря, при слишком слабом взаимодействии исходных веществ с катализатором более высоким будет барьер образования мультиплетного комплекса, и эта стадия будет лимитирующей. По мере увеличения сродства субстрата к катализатору образование мультиплетного комплекса все более облегчается, но одновременно будет возрастать барьер, необходимый для распада его на конечные вещества. При этом уже лимитирующей стадией будет распад мультиплетного комплекса (рис. 58). На диаграмме это выглядит так:

Рис.58. Энергетический профиль каталитической реакции



Баландин ввел понятие **адсорбционного потенциала катализатора** « q ». Для реакции $AB + CD \rightarrow AC + BD$ можно записать следующие выражения при образовании и распаде мультиплетного комплекса:



1. $\Delta H_{\text{обр.}} = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} = -Q_{AB} - Q_{CD} + q$
2. $\Delta H_{\text{расп.}} = Q_{AC} + Q_{BD} - q,$

где q – адсорбционный потенциал катализатора, равный сумме энергии связей всех атомов с катализатором.

Оптимальным будет тот катализатор, у которого $\Delta H_{\text{обр.}} = \Delta H_{\text{расп.}}$, тогда

$$-Q_{AB} - Q_{CD} + q = Q_{AC} + Q_{BD} - q; \text{ отсюда найдем}$$

$$q = \frac{1}{2}(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}),$$

то есть адсорбционный потенциал катализатора равен полусумме энергий всех рвущихся и образующихся связей.

Иначе говоря, теория Баландина дает возможность рассчитать величину оптимального адсорбционного потенциала данной реакции.

Однако это не дает еще возможности теоретического расчета энергии активации реакции. Для такого расчета необходимо знать соотношение между энтальпией образования $\Delta H_{\text{обр.}}$ или распада $\Delta H_{\text{расп.}}$ мультиплетного комплекса и энергии активации. Если бы при образовании мультиплетного комплекса происходил полный разрыв всех связей, то в первом приближении можно было принять, что $E_{\text{акт.}} \approx \Delta H$ лимитирующей стадии.

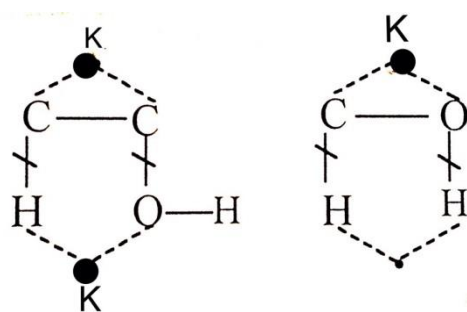
Для учета неполного разрыва связей Баландин постулировал:

$$E_{\text{акт.}} = 0,75 \Delta H_{\text{лимит.стад.}}$$

Таким образом, зная энтальпию, можно найти энергию активации, хотя и приближенно.

Как определить энтальпию связи с kat ? Для этого проводят на одном катализаторе реакции с одними исходными веществами, но с разными продуктами в разных условиях и определяют энергию активации. Составляют далее систему уравнений: например, неизвестна энергия связи $Q_{\text{к-н}}$. Проводят две реакции:

1. Дегидратацию этилового спирта на катализаторе Al_2O_3 ,
2. Дегидрогенизацию на катализаторе Ni . Получают дуплеты:



1)

2)

$$\Delta H_1 = -Q_{C-H} - Q_{C-O} + 2Q_{C-k} + Q_{Ok} + Q_{Hk} \quad 0,75 \cdot \Delta H_1 = E_1$$

$$\Delta H_2 = -Q_{C-H} - Q_{O-H} + 2Q_{H-k} + Q_{C-k} + Q_{Ok} \quad 0,75 \cdot \Delta H_2 = E_2$$

Решая систему уравнений, определяют неизвестные энергии связи.

Расчет Q_{H-k} носит скорее оценочный характер, чем количественный характер. Однако применение таких величин позволило составить сводку данных по Q_{k-H} , это позволяет рассчитывать последовательность протекания различных реакции на данном катализаторе по приближенной оценочной величине энергии активации. Такие расчеты очень часто оправдываются.

Список литературы

1. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976.-376с.
2. Еремин В. В. И др. Задачи по физической химии. М.: Издательство Экзамен, 2005.-320с.
3. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978.-214с.
4. Фок Н. В. Сборник задач по химической кинетике М.: Высшая школа, 1982.-126с.
5. Стромберг А. Г. Физическая химия. Учебник для хим. спец. вузов. М.: Высшая школа, 2003.-527с.
6. Курс физической химии. Т. II/ Под редакцией Герасимова Я. И. М.: Химия, 1973.-624с.
7. Курс химической кинетики/ Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. М.: Высшая школа, 1984.-463с.
8. Л. Л. Макарова, Д. А. Вербюк. Физическая химия. Учебное пособие. Ижевск: издательство УдГУ, 2004.-313с.
9. Л. Л. Макарова, О. А. Овечкина. Семинары по физической химии. Учебное пособие. Ижевск: Издательство УдГУ, 2004.-105с.

Макарова Людмила Леонидовна
Химическая кинетика и катализ
Учебно-методическое пособие

Компьютерный набор Т. М. Цехмейструк
Отпечатанно с оригинал-макета заказчика

Подписанно в печать 01.09.2019
Формат 60x84¹/₁₆. Печать офсетная.
Тираж 100экз. Заказ №

Редакционно-издательский отдел УдГУ.
Типография Удмуртского Университета
426034, Ижевск, Университетская 1, корпус 2
Тел. 68-57-18