5. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980.
6. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
7. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – Мир, 1976.
8. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии. — М.: Экзамен, 2003.
9. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. — М.: Высшая школа, 1976.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

5

А.Н.Огурцов

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 5

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

http://www.ilt.kharkov.ua/bvi/ogurtsov/ogurtsov.htm

2nd ed., 2003

Химическая кинетика — это учение о ***химическом процессе***, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Для практики важно знать не только, осуществима ли данная химическая реакция (ответ на этот вопрос дает химическая термодинамика), но и то, ***как быстро*** будет протекать реакция в данных условиях, и как изменение условий повлияет на ***скорость протекания реакции***.

Выделяют ***прямую*** и ***обратную*** задачи химической кинетики.

Прямой задачей называется ***расчет кинетических закономерностей***, т.е. по известным константам скоростей протекания этапов химической реакции рассчитываются зависимости концентрации всех реагентов от времени.

Обратной задачей называется ***определение кинетических параметров*** стадий химических реакций, т.е. из измеренных экспериментально зависимостей концентрации всех реагентов от времени рассчитываются такие кинетические параметры как порядок стадии, значение константы скорости реакции и т.д.

Для получения ***кинетических закономерностей*** необходимо знать не только начальное и конечное состояние системы, но и ***путь***, по которому протекает реакция.

Зная кинетические закономерности (математическую модель) изучаемой химической реакции и ее кинетические параметры, можно рассчитать ее скорость и оптимальные условия проведения в данных промышленных условиях.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.

Химические реакции, как правило, являются ***сложными***, т.е. протекают через ряд элементарных стадий — наиболее простых составных частей сложной реакции.

(Примитивная аналогия: сложная реакция – молекула, состоит из элементарных стадий – атомов).

Механизмом реакции называется совокупность элементарных стадий, обеспечивающих протекание данного химического превращения.

При протекании реакции по стадиям получаются и расходуются ***промежуточные частицы***.

Промежуточными частицами называются частицы, которые возникают при протекании сложной реакции, которые далее, в ходе данной реакции, реагируют с образованием продуктов реакции.

Промежуточными частицами обычно являются ***радикалы*** — активные частицы с неспаренными электронами, например, $\dot{\mathrm{I}}, \dot{\mathrm{H}}, \dot{\mathrm{O}}\mathrm{H}, \mathrm{H}\dot{\mathrm{O}}_2, \mathrm{C_2}\dot{\mathrm{H}}_5$ и т. д.

Сложные реакции могут состоять из ***двусторонних, параллельных и последовательных*** элементарных стадий.

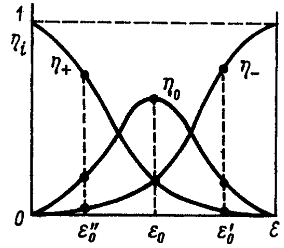
Двусторонняя элементарная стадия является (обратимой), т.е. состоит из двух взаимно противоположных реакций, которые ***одновременно*** протекают в прямом и обратном направлениях, но с ***разной скоростью***.

Параллельными называются элементарные стадии, в которых данное вещество одновременно расходуется по нескольким путям с образованием ***разных*** продуктов.

Последовательными называются элементарные стадии, в которых промежуточное вещество, полученное в одной стадии, расходуется в другой.

Для примера рассмотрим реакцию

$$\mathrm{H_2 + I_2 = 2HI}$$



Относительное содержание этих трех видов связи определяется положением уровня Ферми, что позволяет управлять селективностью катализатора, выбирая соответствующий (n или p) полупроводник.

Недостаток теории — пренебрежение пространственной структурой электронных орбиталей реагентов — в настоящее время пытаются преодолеть, при создании ***квантово-химической теории катализа.***

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ.

Катализатор должен иметь ***максимально развитую поверхность***, причем ***с наибольшим числом активных участков на единицу поверхности***.

Для этого, на основе ***теории пресыщения Рогинского***, катализатор готовят в условиях, ***возможно более далеких от равновесных***.

Полученную при этом ***сильную неоднородность*** и ***неравновесность*** поверхности ***стабилизируют*** введением специальных примесей (***промоторов***).

На такой поверхности энергия связи с реагентами на различных участках будет сильно различаться.

При этом участки ***с очень большой силой связи*** дадут прочные соединения с реагентами, покроются ими и будут неактивны.

Участки поверхности ***с очень малой энергией связи*** будут очень слабо и медленно реагировать с молекулами исходных веществ и также окажутся неактивными.

И только участки поверхности ***с оптимальной энергией связи*** будут участвовать в каталитической реакции и ускорять ее.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПРИ ВЫБОРЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

1. Исключаются твердые вещества, которые не могут образовывать поверхностные химические соединения с реагирующими веществами.

2. Промежуточное химическое соединение катализатора с реагентами должно быть менее прочным, чем продукты реакции (иначе образование продуктов будет энергетически не выгодным).

3. Для быстрого протекания каталитических реакций нужно, чтобы катализатор снижал энергию активации.

Хотя природа каталитического действия в настоящее время в основных чертах ясна, общая и строгая теория предвидения каталитической активности пока не может быть создана.

Это обусловлено многообразием специфических ситуаций для различных наборов *реагенты+катализатор* и, как следствие этого, чрезвычайной сложностью расчета скоростей каталитических реакций даже для простейших химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

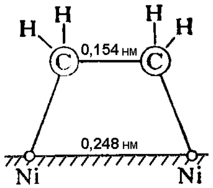
1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001.
2. Физическая химия / под. ред. К.С. Краснова – М.: Высшая школа, 2001.
3. Білий О.В. Фізична хімія. — К.: ЦУП, 2002.
4. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. — М.: Изд. МГУ, 1993.

30. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА.

МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА А.А.БАЛАНДИНА.

Предполагается, что в образовании поверхностного активного комплекса для ускорения данной реакции участвуют группы активных атомов — ***мультиплеты***, — удовлетворяющие ***принципам геометрического и энергетического соответствия***.

Согласно ***принципу геометрического соответствия*** мультиплет должен геометрически соответствовать молекулам реагирующих веществ.

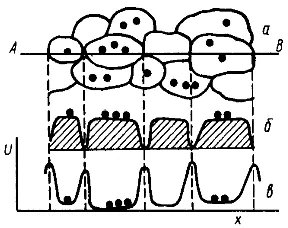


Например, в реакции гидрирования этилена на никеле с образованием этана $\mathrm{C_2H_4 + H_2 \to C_2H_6}$ атомы углерода связываются с атомами никеля, при этом двойная связь между углеродами превращается в одинарную и свободными валентностями оба атома углерода присоединяются к двум атомам мультиплета (дуплета) никеля.

Принцип *энергетического соответствия* требует, чтобы энергетический уровень мультиплета был расположен приблизительно посередине между уровнями исходных молекул и продуктов реакции, а энергии его образования и распада должны быть минимальными.

ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ Н.И.КОБОЗЕВА.

Для адсорбционных катализаторов (атомы которых статистически (аморфно) распределены по поверхности твердого тела) ***активными ансамблями*** будут только наборы (ансамбли) атомов катализатора ***с определенным числом атомов*** внутри области миграции (область, пределы которой не могут покинуть атомы катализатора вследствие теплового движения).



Поверхность любого тела состоит из большого числа таких областей, разделенных энергетическими и механическими барьерами.

Число атомов в активном ансамбле определяется экспериментально из зависимости активности катализатора от среднего числа атомов в одной области.

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ Л.В.ПИСАРЖЕВСКОГО И Ф.Ф.ВОЛЬКЕНШТЕЙНА.

Согласно зонной теории в идеальном полупроводнике уровень Ферми ε_0 расположен в центре запрещенной зоны.

При наличии донорных примесей (полупроводник n-типа) уровень Ферми поднимается ε_0'. Акцепторные примеси (дырочная проводимость p-типа) опускают уровень Ферми ε_0''.

При данных условиях (температура, примеси и пр.) мобильные свободные валентности (электроны и дырки) формируют на поверхности (потенциальную) химическую связь, состоящую из доли слабой одноэлектронной связи η_0, долей сильных двухэлектронных связей — акцепторной (n) связи η_- и донорной (p) связи η_+. При этом $\eta_0 + \eta_- + \eta_+ = 1$.

которая протекает через три последовательные элементарные стадии

$$\mathrm{I_2 \to 2\dot{I}} \quad (а)$$

$$\mathrm{\dot{I} + H_2 \to HI + \dot{H}} \quad (б)$$

$$\mathrm{2\dot{H} \to H_2} \quad (в)$$

В этой реакции участвуют пять компонентов: исходные вещества $\mathrm{H_2}$ и $\mathrm{I_2}$, продукт реакции HI и два промежуточных вещества $\mathrm{\dot{I}}$ и $\mathrm{\dot{H}}$.

Элементарной стадией химической реакции называется сумма актов химического превращения при одновременном сближении (столкновении) одной или нескольких частиц, при котором происходит постепенная перестройка связей между атомами и образуется ***активированный комплекс***.

Активированным комплексом называется ***неустойчивое промежуточное переходное состояние системы*** (в которой происходит химическая реакция) в котором сила связей в исходных веществах уже уменьшилась (связи "растянулись", но еще не разорвались), а образующиеся новые связи еще не сформировались окончательно.

Активированный комплекс формируется и распадается в ходе одной элементарной стадии.

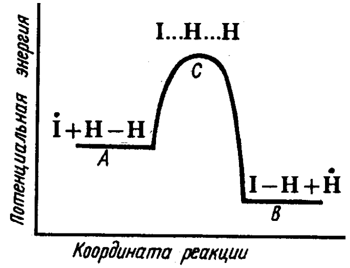
1 — молекула находится в устойчивом состоянии в потенциальной яме; 2 — активированный комплекс движется вдоль координаты реакции через вершину потенциального барьера

Для системы, преодолевающей энергетический барьер, активированный комплекс соответствует состоянию ***на вершине барьера***. Это состояние является ***неустойчивым,*** в нем происходит непрерывный процесс образования и разрушения, к нему ***неприменимо*** понятие "продолжительность жизни", и его нельзя назвать промежуточной частицей.

В отличие от активированного комплекса, промежуточные частицы ***находятся в потенциальной яме***, для них применимо понятие ***времени существования***, и они могут в принципе быть выделены из системы в форме индивидуального вещества, которое называется ***промежуточным***.

В нашем примере на элементарной стадии (б) образуется активированный комплекс из трех атомов $[\mathrm{I \ldots H \ldots H}]$ при сближении атома йода и молекулы водорода, а саму элементарную стадию можно записать как

$$\mathrm{\dot{I} + H - H \to I \ldots H \ldots H \to I - H + \dot{H}}$$



Изменение энергии при протекании этого элементарного акта схематически представляется как преодоление потенциального барьера при "движении" системы вдоль "координаты реакции" (другие названия — "конфигурационная координата" или "путь реакции").

Молекулярностью реакции называется число молекул, одновременное взаимодействие между которыми осуществляет акт химического превращения.

Мономолекулярной называется элементарная стадия, в которой участвует одна исходная частица (***молекулярность*** стадии равна единице). Пример — (а).

Бимолекулярной (молекулярность равна двум) называется стадия, в которой участвуют две исходные частицы. Примеры — (б) и (в).

В ***тримолекулярной*** стадии, соответственно, молекулярность равна трем. Однако тримолекулярные стадии встречаются крайне редко, т.к. встреча трех частиц в элементарном акте химического превращения маловероятна.

Четырехмолекулярные элементарные стадии можно считать ***не реализуются*** в действительности.

Если в уравнении химической реакции ***сумма стехиометрических коэффициентов исходных веществ больше трех***, то такая реакция обязательно ***сложная***.

По характеру разрыва химической связи элементарные реакции подразделяются на ***гомолитические*** и ***гетеролитические***.

Гомолитической называется реакция, в которой разрывается электронная пара (например, окислительно-восстановительные реакции).

Гетеролитической называется реакция, в которой оба электрона двухэлектронной химической связи переходят к одному из атомов.

В зависимости от фазового состояния компонентов (исходных веществ и продуктов) различают реакции ***гомофазные*** и ***гетерофазные***.

Гомофазной называется реакция, в которой все компоненты находятся в одной фазе.

Гетерофазной называется реакция, в которой компоненты находятся в разных фазах.

В зависимости от того, в какой именно части системы — в пределах одной фазы или на границе раздела фаз — происходит химическая реакция, различают реакции ***гомогенные*** и ***гетерогенные***.

Гомогенной называется химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы — в газовой смеси, в жидком растворе или (реже) в твердой фазе.

Гетерогенной называется химическая реакция, протекающая на границе раздела двух фаз.

Можно выделить ***пять различных границ фаз***: (1) Т–Т, (2) Т–Ж, (3) Т–Г, (4) Ж–Ж, (5) Ж–Г. Граница Г–Г обычно на практике не реализуется, поскольку газы смешиваются в любых соотношениях.

Примеры:

Гомогенная гомофазная реакция протекает в смеси газов и все компоненты — газы

$$H_2(г) + I_2(г) = 2HI(г)$$

Гетерогенная гомофазная реакция синтеза аммиака на поверхности платины

$$N_2(г) + 3H_2(г) \xrightarrow[\text{Pt}]{} 2NH_3(г)$$

Гомогенная гетерофазная реакция

$$NH_3(г) + HCl(г) = NH_4Cl(т)$$

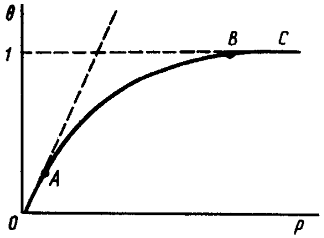
протекает в объеме газа, но компоненты находятся в разных фазах

Гетерогенная гетерофазная реакция

$$CaCO_3(т) = CaO(т) + CO_2(г)$$

протекает на границе двух твердых фаз, причем компоненты находятся в двух разных твердых фазах.

где $b = \dfrac{k_а}{k_д}$ — адсорбционный коэффициент.



При слабой адсорбции или малом давлении (b или p мало) — ***область Генри*** — $\Theta = bp$ — степень заполнения поверхности пропорциональна давлению вещества в газе.

При сильной адсорбции или высоком давлении (b или p велико) — $\Theta = 1$ — все активные центры уже заполнены адсорбентом и дальнейшее увеличение давления газа не увеличивает количество адсорбированных частиц.

В действительности, различные ***активные места*** на поверхности ***энергетически неравноценны***.

Различают ***биографическую*** и ***индуцированную*** неоднородности катализатора.

Биографическая неоднородность обусловлена изначальным различием в кристаллическом окружении (дефекты, примеси, ступеньки) активных центров на поверхности, образовавшемся при изготовлении катализатора.

Индуцированная неоднородность возникает вследствие взаимодействия между адсорбированными частицам и влияния адсорбата на электронные свойства катализатора.

В каталитических реакциях, протекающих на поверхности твердого катализатора ***можно выделить ряд стадий***:

1) диффузия исходных веществ из потока к внешней поверхности катализатора,
2) диффузия исходных веществ в порах зерна катализатора,
3) адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора,
4) собственно химическая реакция,
5) десорбция продуктов с поверхности катализатора,
6) диффузия продуктов с внутренней поверхности зерна катализатора (через поры к поверхности)
7) диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в поток.

Различают ***пять*** основных ***кинетических областей работы катализатора:***

1) ***внешнекинетическая область*** — скорость процесса лимитируется самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора,
2) ***адсорбционная область*** — скорость процесса определяется адсорбцией исходного вещества или десорбцией продуктов реакции,
3) ***внешнедиффузионная область*** — скорость процесса лимитируется скоростью диффузии исходных веществ из потока к внешней поверхности катализатора или скоростью диффузии продуктов реакции от поверхности в поток,
4) ***внутридиффузионная область*** — скорость процесса определяется диффузией исходных веществ от внешней поверхности гранулы внутрь к внутренней поверхности или диффузией продуктов реакции обратно,
5) ***внутрикинетическая область*** — скорость процесса определяется скоростью химической реакции, протекающей на внутренней поверхности пор зерна.

Адсорбентом называется твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция.

Адсорбатом называется адсорбирующееся вещество.

Различают два вида адсорбции — физическую и химическую.

При физической адсорбции молекулы адсорбата связаны с атомами поверхности слабыми поляризационными силами.

Химическая адсорбция (***хемосорбция***) обусловлена образованием химической связи между адсорбатом и адсорбентом.

При этом существенным образом ***перераспределяется электронная плотность*** в адсорбированном комплексе, некоторые связи в адсорбированной молекуле могут ***ослабнуть или разорваться***, что приводит к образованию соединений с ***высокой реакционной способностью***.

Хемосорбция, как и любая химическая реакция, характеризуется скоростью в прямом (адсорбция) и обратном (десорбция) направлениях.

В состоянии равновесия количество адсорбированного реагента зависит от его парциального давления в газовой или концентрации в жидкой фазе.

Изотермой адсорбции $a = a(p)$ (или $a = a(c)$) называется зависимость равновесного количества a адсорбата на поверхности твердого тела (в моль/м^2 или моль/г) от давления газа p (или концентрации вещества в растворе c) при постоянной температуре.

Простейшей является ***изотерма адсорбции Лэнгмюра***.

Упрощающие предположения ***модели идеального адсорбционного слоя Ленгмюра***:

1) все точки поверхности твердого тела идентичны (идеальная поверхность),
2) между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие,
3) на каждый активный центр поверхности может адсорбироваться только одна молекула.

Обозначим: a_0 — ***общее число*** активных центров, a — ***число "занятых"*** центров, на которых уже адсорбировались молекулы. Тогда $\Theta = \dfrac{a}{a_0}$ — ***доля занятых мест***, а $(1-\Theta)$ — ***доля свободных мест*** на поверхности.

Скорость адсорбции w_a пропорциональна площади поверхности S адсорбента, доле свободных мест $(1-\Theta)$ и давлению газа

$$w_a = k_a S(1-\Theta)p$$

Аналогично для десорбции

$$w_д = k_д S\Theta p$$

Здесь k_a и $k_д$ — константы скорости адсорбции и десорбции соответственно.

При равновесии

$$k_a S(1-\Theta)p = k_д S\Theta p$$

$$\frac{k_a}{k_д}(1-\Theta)p = \Theta p$$

Уравнение изотермы Лэнгмюра — зависимость доли занятой поверхности Θ (степень покрытия) от давления вещества в объеме газа

$$\Theta = \frac{bp}{1+bp},$$

2. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ.

Скорость элементарной реакции есть число однотипных элементарных актов химического перврващения, совершающихся в единицу времени в единице объема или на единице поверхности реакционного пространства R.

Скоростью образования данного i-го компонента или ***скоростью реакции*** $w^{(i)}$ ***по данному*** i ***-му веществу*** называется изменение количества этого вещества m_i (в молях) в единицу времени t в единице реакционного пространства R

$$w^{(i)} = \frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t}$$

Реакционным пространством для гомогенных реакций, протекающих в объеме данной фазы, является объем $(R \equiv V)$, для гетерогенных реакций, протекающих на поверхности раздела фаз, — площадь поверхности $(R \equiv S)$.

Очевидно, ***скорость "образования" исходных веществ*** в ходе реакции будет ***отрицательной***.

Изменение количества вещества в реакционном пространстве может быть обусловлено как протеканием реакции, так и обменом веществ с окружающей средой. Поэтому следует рассмотреть отдельно ***закрытые*** и ***открытые*** системы.

Рассмотрим скорость реакции в ***замкнутой гомогенной*** системе.

Изменения количеств каждого из реагентов не являются независимыми, а связаны стехиометрическими соотношениями. Например, для реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \to \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

с учетом правила знаков

$$\frac{\mathrm{d}m_1}{\nu_1} = \frac{\mathrm{d}m_2}{\nu_2} = \frac{\mathrm{d}m_3}{\nu_3} = \frac{\mathrm{d}m_4}{\nu_4}$$

Тогда для скоростей образования реагентов $w^{(i)} = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t}$ будут верны аналогичные соотношения

$$\frac{1}{\nu_1}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_2}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}m_2}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_3}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}m_3}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_4}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}m_4}{\mathrm{d}t}$$

Следовательно, величина (***скорость реакции)***

$$w = \frac{1}{\nu_i}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t}$$

одинакова для всех веществ, участвующих в данной реакции и не зависит от выбора реагента

$$w = \frac{1}{\nu_i}w^{(i)}$$

Скорость реакции равна скорости образования какого либо реагента, деленной на его стехиометрический коэффициент с учетом принятых знаков.

Действительно, для реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ из одного моля H_2 и одного моля I_2 получается два моля HI, поэтому скорость образования HI будет вдвое выше скоростей расходования H_2 и I_2, а значит скорость реакции

$$w = \frac{1}{(-1)} w^{(H_2)} = \frac{1}{(-1)} w^{(I_2)} = \frac{1}{2} w^{(HI)}$$

Скорость реакции для гетерогенной реакции

$$w = \frac{1}{\nu_i}\frac{1}{S}\frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t}$$

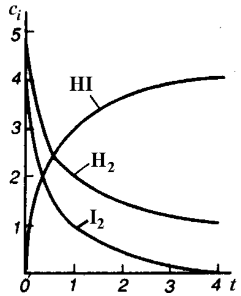
Размерность скорости реакции моль/(м^3·с) для гомогенных реакций и моль/(м^2·с) для гетерогенных реакций.

Если протекание гомогенной реакции ***не сопровождается изменением объема***, то V можно внести под знак дифференциала и с учетом $c_i = m_i / V$ скорости образования i-го компонента и скорость реакции будут иметь вид

$$w^{(i)} = \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}$$

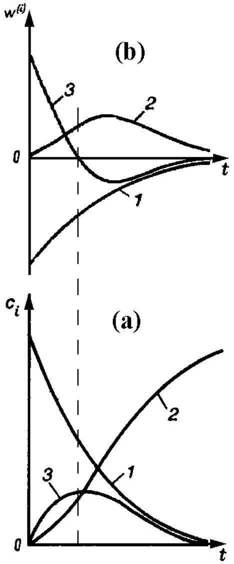
$$w = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}$$

где c_i — концентрация i-го реагента.



Графическое изображение зависимости концентрации данного компонента ***от времени*** $c_i = c_i(t)$ называют ***кинетической кривой***.

Кинетические кривые трех компонентов реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ представлены на рисунке.



Видно, что скорости образования $\mathrm{d}c_i/\mathrm{d}t$ исходных веществ H_2 и I_2 отрицательны, а скорость образования продукта реакции HI положительна.

Рассмотрим ***сложную реакцию***, протекающую в нестационарных условиях в закрытой системе и состоящую из двух ***последовательных*** стадий.

$$A \underset{w_{-1}}{\overset{w_1}{\rightleftarrows}} P \qquad P \underset{w_{-2}}{\overset{w_2}{\rightleftarrows}} B$$

где A, P и B — исходное, промежуточное и конечное вещество, соответственно, w_1, w_{-1} и w_2, w_{-2} — скорости прямой и обратной реакций в первой и во второй стадии, соответственно.

На рисунке представлены:

(a) кинетические кривые $c_i = c_i(t)$ и

(b) зависимости $w^{(i)} = w^{(i)}(t)$ скорости образования компонентов от времени для исходного вещества A (кривые 1), продукта реакции B (кривые 2) и промежуточного вещества P (кривые 3).

Для исходного вещества (1) эта зависимость не отличается качественно от рассмотренного ранее случая.

линейности $k = \mathrm{const}\cdot(K)^{\alpha}$) между константами скорости кислотной каталитической реакции k_{HA} и константой кислотности K_a (константа диссоциации кислоты)

$$k_{HA} = \mathrm{const}\cdot(K_a)^{\alpha}$$

или между константами скорости основной каталитической реакции k_B и константой основности K_b (константа диссоциации основания)

$$k_B = \mathrm{const}\cdot(K_b)^{\beta}$$

где α и β —константы, не превышающие 1.

29. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ.

При гетерогенном катализе катализатор представляет собой твердое тело, а реагирующие вещества могут находиться в газовой фазе или в растворе.

Отличие гетерогенного катализа ***от гомогенного*** заключается в том, что помимо собственно химического механизма образования активированных комплексов на поверхности раздела фаз, при котором снижается энергия активации и реакция ускоряется в том или ином термодинамически возможном направлении, эффективность гетерогенного катализа определяется ***еще и транспортом*** исходных веществ к активным частицам ***и отводом*** продуктов реакции.

Абсолютный выход гетерогенной каталитической реакции, при прочих равных условиях, ***пропорционален площади*** поверхности границы раздела фаз. Поэтому, катализаторы часто наносят на поверхности твердых тел ***с развитой поверхностью***, так называемых ***носителей***. Примеры — древесный уголь, силикагель, алюмогель, асбест, пемза, фарфор.

Носитель способен ***влиять на активность*** и ***селективность*** катализатора, проявляя определенный промотирующий эффект, а также способен резко ***повышать устойчивость*** нанесенных катализаторов ***к спеканию*** при температурном воздействии и к ***отравлению*** ядами.

Спеканием называется уменьшение удельной (истинной) поверхности катализатора.

Удельной поверхностью $S_{уд}$ называется отношение общей поверхности границы раздела фаз S к массе катализатора m_K

$$S_{уд} = \frac{S}{m_K}$$

Катализаторы в форме ***пористых гранул*** имеют ***внутреннюю поверхность*** (суммарная поверхность всех пор гранулы) 5–500 м^2/г, в то время как ***внешняя поверхность*** гранул (зерен) обычно не превышает 0,01–1 м^2/г.

Каталитическое действие твердых тел связывают с наличием на их поверхности активных центров на которых адсорбируются реагенты.

Активными центрами называются определенные структурные элементы поверхности кристалла или функциональные группы атомов на этой поверхности.

Адсорбцией называется присоединение молекул вещества к поверхности твердого тела.

Процесс обратный адсорбции называется ***десорбцией***.

Видно, что константа Михаэлиса K_M равна концентрации исходного вещества c_A, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости $w_P = w_{max}/2$.

Уравнение Михаэлиса можно переписать в виде

$$\frac{1}{w_P} = \frac{1}{w_{max}} + \frac{K_M}{w_{max}} \frac{1}{c_A} \qquad \text{или} \qquad \frac{w_P}{c_A} = \frac{w_{max}}{K_M} - \frac{1}{K_M} w_P$$

Это — уравнения прямых в координатах $(1/w_P, 1/c_A)$ и $(w_P/c_A, w_P)$, соответственно. Построив экспериментальные графики в нужных координатах, по углу наклона и отрезкам, отсекаемым прямыми на осях, можно определить w_{max} и K_M.

28. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ.

Согласно ***протонной*** теории кислот Бренстеда и Лоури, ***кислота*** — это вещество, способное отдавать протон, а ***основание*** — вещество, способное его присоединять.

(Заметим, что согласно апротонной теории кислот Льюиса, кислота — это акцептор неподеленной пары электронов, а основание — вещество, являющееся донором электронной пары при образовании соединения с донорно-акцепторной связью $BF_3(\text{кислота}) + NH_3(\text{основание}) \Leftrightarrow F_3B - NH_3$. Типичными ***апротонными*** кислотами Льюиса являются $AlBr_3$, $FeCl_3$, BF_3,...)

Различают ***специфический*** и ***общий*** кислотно-основной катализ.

Специфическим кислотно-основным катализом называется катализ, в котором катализатором-кислотой является ***только*** ион H^+ (протон, точнее, ион гидроксония H_3O^+, поскольку в водных растворах протон не бывает свободным), а катализатором-основанием — ***только*** ион гидроксила OH^-.

Например, специфический кислотный катализ превращения исходного вещества (субстрата) S в продукт P можно записать в виде схемы

$$S + H_3O^+ \Leftrightarrow SH^+ + H_2O$$

$$SH^+ \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+ \quad \text{(лимитирующая стадия)}$$

А специфический основной катализ

$$^+SH + OH^- \Leftrightarrow S^- + H_2O$$

$$S^- \xrightarrow{k_2} P + OH^-$$

Общий кислотный или основной катализ осуществляется протонными кислотами (HA) или основаниями (B) Бернстеда. Схемы:

Общий кислотный катализ

$$S + HA \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + A^- \xrightarrow{k_2} P + HA$$

Общий основной катализ

$$SH + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} S^- + BH^+ \xrightarrow{k_2} P + B$$

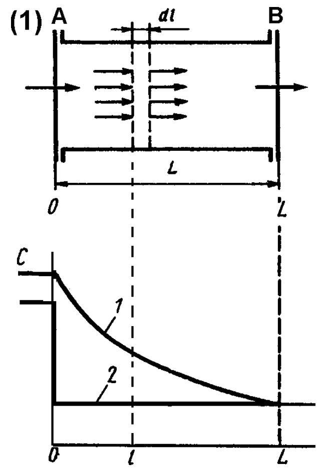
Для реакций общего или основного катализа с одним и тем же субстратом известны ***корреляционные соотношения Бренстеда*** (соотношение

Для продукта реакции (2) из-за образования промежуточного вещества на кинетической кривой имеется точка перегиба, а скорость образования в начальный момент равна нулю, затем проходит через максимум и к концу реакции снова стремится к нулю.

Кинетическая кривая промежуточного вещества (3) имеет максимум, поскольку скорость его получения с течением времени уменьшается, а скорость расходования увеличивается. В любой момент до максимума кинетической кривой (3) скорость образования промежуточного вещества P положительна, после максимума — отрицательна. В максимуме кинетической кривой концентрация P постоянна и скорость его образования равна нулю.

3. (*) ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ.

Имеется ***две модели реакторов непрерывного действия*** (открытые системы, в которые непрерывно подаются исходные вещества, а продукты реакции выводятся из реактора) — ***идеального вытеснения*** и ***идеального смешения***.



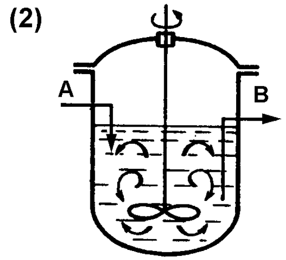
В аппарате идеального вытеснения (1) поток движется через него без перемешивания.

Если аппарат имеет форму цилиндра сечением S, то каждый цилиндрический элемент объема Sdl движется через аппарат как единое целое (как поршень).

При этом по мере продвижения этого "поршня" в нем протекает соответствующая реакция, и концентрация реагентов меняется.

Например, концентрация исходных веществ, в смеси поступающей на вход аппарата (А) по мере продвижения по нему уменьшается и на выходе (В) будет наименьшей (кривая 1).

Если во время реакции элементарный объем не меняется, то к потоку идеального вытеснения применимо выражение $w^{(i)} = \frac{dc_i}{dt}$ (полученное для закрытой системы при постоянном объеме).



В аппарате идеального смешения (2) реакционная смесь с помощью мешалки перемешивается настолько хорошо, что концентрация исходных веществ и продуктов реакции во всех точках реакционного пространства одинакова. При этом концентрация исходного вещества на входе (А) в аппарат скачком уменьшается до постоянного значения (кривая 2), которое затем остается постоянным.

Если в аппарате установился ***стационарный режим*** (состав смеси не изменяется во времени), то количество реагента i, которое испытало превращение в единицу времени будет равно разности между количеством реагента выходящего из аппарата и поступившего в него в единицу времени (***уравнение баланса*** по i-му веществу)

$$V_a w^{(i)} = c_{i,B}\upsilon - c_{i,A}\upsilon$$

где υ — объемная скорость движения потока через аппарат — объем реакционной смеси, как поступающей в аппарат, так и выходящей из него в единицу времени (например, кубометров газа в час),

$c_{i,A}$ и $c_{i,B}$ — концентрация i-го вещества в реакционной смеси на входе и выходе,

V_a — объем аппарата,

$w^{(i)}$ — скорость реакции по i-му веществу.

В данном случае (поток идеального смешения) ***нельзя*** использовать выражение для скорости реакции в виде производной от концентрации по времени $w^{(i)} = \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}$, поскольку концентрация во всем объеме реактора одинакова, а нужно пользоваться общим выражением $w^{(i)} = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t}$. Скорость реакции затем может быть рассчитана [Кр99] по уравнению $w = \frac{w^{(i)}}{\nu_i}$.

4. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС.

Для ***элементарной бимолекулярной реакции*** в закрытой системе

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \to \text{Продукты}$$

вероятность того, что молекулы A и B встретятся (столкнутся) в данной точке реакционного пространства ***пропорциональна произведению вероятностей*** того, что каждая из молекул окажется в данной точке пространства.

В свою очередь, вероятность нахождения молекулы типа A ***пропорциональна*** числу частиц в единице объема, т.е. ***концентрации*** c_A.

Поэтому скорость элементарной бимолекулярной реакции

$$w = \frac{1}{(-1)} w^{(A)} = \frac{1}{(-1)} w^{(\mathrm{B})} = k c_\mathrm{A} c_\mathrm{B}$$

где $w^{(\mathrm{A})}$ и $w^{(\mathrm{B})}$ — скорости образования (отрицательны), (-1) — стехиометрические коэффициенты и c_A c_B — концентрации исходных веществ

Константа k — называется ***константой скорости реакции***.

Если элементарная бимолекулярная реакция происходит между двумя ***одинаковыми*** молекулами

$$2\mathrm{A} \to \text{Продукты}$$

то

$$w = \frac{1}{(-2)} w^{(A)} = k c_\mathrm{A}^2$$

***<u>Закон действующих масс.</u>* Скорость бимолекулярных элементарных реакций пропорциональна произведению концентраций реагентов в степени, равной абсолютному значению их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.**

В отличие от просто стехиометрических коэффициентов, ν_i, которые для

27. КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА.

Простейшая схема гомогенного катализа включает в себя:

1) обратимое образование промежуточного комплекса AK в результате присоединения исходного вещества A к катализатору K и
2) превращение этого комплекса в продукты P, R,... реакции с высвобождением катализатора.

$$\mathrm{A} + \mathrm{K} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{AK}$$

$$\mathrm{AK} \xrightarrow{\mathrm{k}_2} \mathrm{P} + \mathrm{R} + \mathrm{K}$$

Определим в квазистационарном приближении концентрацию промежуточного комплекса из соотношения

$$w_\mathrm{AK} = \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{AK}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} c_\mathrm{K} - k_{-1} c_\mathrm{AK} - k_2 c_\mathrm{AK} = 0$$

с учетом того, что общая концентрация катализатора постоянна и равна начальной $c_\mathrm{K}^0 = c_\mathrm{K} + c_\mathrm{AK}$,

$$k_1 c_\mathrm{A} (c_\mathrm{K}^0 - c_\mathrm{AK}) = (k_{-1} + k_2) c_\mathrm{AK}$$

$$c_\mathrm{AK} = \frac{k_1 c_\mathrm{A} c_\mathrm{K}^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 c_\mathrm{A}}$$

При этом мы пренебрегаем незначительным изменением концентрации исходного вещества A из-за включения его в состав промежуточного комплекса AK.

Скорость образования целевого продукта P равна

$$w_\mathrm{P} = k_2 c_\mathrm{AK} = \frac{k_1 k_2 c_\mathrm{A} c_\mathrm{K}^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 c_\mathrm{A}}$$

Разделим числитель и знаменатель на k_1

$$w_\mathrm{P} = \frac{k_2 c_\mathrm{A} c_\mathrm{K}^0}{\frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} + c_\mathrm{A}}$$

Постоянная $K_\mathrm{M} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ называется ***константа Михаэлиса.***

$$w_\mathrm{P} = \frac{k_2 c_\mathrm{A} c_\mathrm{K}^0}{K_\mathrm{M} + c_\mathrm{A}}$$

При увеличении концентрации исходного вещества так, чтобы знаменатель $K_\mathrm{M} + c_\mathrm{A} \approx c_\mathrm{A}$, скорость реакции стремится к некоторому максимальному предельному значению w_max

$$w_\mathrm{P} = w_\mathrm{max} = k_2 c_\mathrm{K}^0 = \mathrm{const}$$

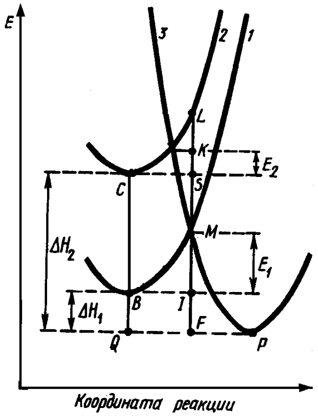
В итоге получаем ***уравнение Михаэлиса***

$$w_\mathrm{P} = \frac{w_\mathrm{max} c_\mathrm{A}}{K_\mathrm{M} + c_\mathrm{A}}$$

где E_0 и α — постоянные коэффициенты, одинаковые для однотипных катализаторов для данной реакции (или однотипных реакций для данного катализатора).

Так, например, ***для двух однотипных катализаторов*** изменение энергии активации в данной реакции пропорционально изменению теплового эффекта

$$E_2 - E_1 = \alpha(\Delta H_2 - \Delta H_1)$$



В самом деле, рассмотрим две идентичные потенциальные кривые 1 и 2 сдвинутые друг относительно друга вертикально на $|BC| = \Delta H_1 - \Delta H_2$.

Точки M и L — соответствуют активированным комплексам, а кривая 3 — потенциальная кривая продукта реакции.

Отрезки $|ML| = |BC|$, $|IM| = |SL| = E_1$, $|KL| = |SL| - |SK| = E_1 - E_2$.

Обозначим $\alpha = \dfrac{|KL|}{|ML|} = \dfrac{E_1 - E_2}{\Delta H_1 - \Delta H_2}$, откуда сразу же следует $E_2 - E_1 = \alpha(\Delta H_2 - \Delta H_1)$.

Ограниченности и приближенность соотношения линейности:

1. Предполагается ***идентичность*** активированного комплекса (механизма реакции) у обоих катализаторов.
2. Форма потенциальных кривых предполагается ***идентичной***.

Соотношение линейности $E = E_0 + \alpha\Delta H$ можно представить в форме

$$k = \mathrm{const}\cdot(K)^{\alpha}$$

где k — константа скорости реакции, K — константа равновесия реакции.

Действительно, из уравнения Аррениуса $k = B\exp(-E/RT)$ получаем

$$\ln k = \ln B - \frac{E}{RT}$$

и подставляем $E = E_0 + \alpha\Delta H$

$$\ln k = \ln B - \frac{E}{RT} - \frac{\alpha\Delta\mathrm{H}}{RT} = const_1 - \frac{\alpha\Delta\mathrm{H}}{RT}$$

С другой стороны, ***из уравнения изобары*** константа равновесия реакции

$$\ln K = const_2 - \frac{\Delta\mathrm{H}}{RT}$$

Откуда

$$\alpha\frac{\Delta\mathrm{H}}{RT} = const_3 - \alpha\ln K$$

Следовательно

$$\ln k = const + \alpha\ln K$$

или

$$k = \mathrm{const}\cdot(K)^{\alpha}$$

исходных веществ отрицательны, ***абсолютные значения стехиометрических коэффициентов*** всегда ***положительны***, мы будем обозначать их a_i (не путать с активностями молекул).

<u>Основной постулат химической кинетики</u>: *в гомогенной закрытой системе при постоянстве объема и температуры скорость элементарной реакциипропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Причем каждая из концентраций берется в степени, равной абсолютному значению стехиометрического коэффициента (т.е. коэффициента перед формулой данного вещества в уравнении реакции).*

Для любой элементарной реакции

$$a_1\mathrm{A}_1 + a_3\mathrm{A}_3 + a_3\mathrm{A}_3 \to \text{Продукты}$$

закон действующих масс выражается ***кинетическим уравнением***

$$w = kc_{\mathrm{A}_1}^{a_1}c_{\mathrm{A}_2}^{a_2}c_{\mathrm{A}_3}^{a_3}$$

Показатели степени a_1, a_2, a_3 (абсолютные значения стехиометрических коэффициентов) называются ***порядками реакции по веществам*** $\mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \mathrm{A}_3$.

Общим или ***суммарным порядком реакции*** называется сумма

$$a = a_1 + a_2 + a_3 = \sum_i a_i$$

Одновременная встреча четырех частиц — событие практически невероятное, поэтому общий порядок элементарной стадии (сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении элементарной реакции) не может быть больше трех

$$a = \sum_i a_i \le 3$$

Кинетическим уравнением реакции называется зависимость скорости реакции от концентрации.

Для элементарной реакции может быть ***только шесть типов*** кинетических уравнений.

Тип №№	Общий порядок реакции	Элементарная реакция	Кинетическое уравнение
1	$a = 1$	$\mathrm{A} \to$ Продукты	$w = kc_{\mathrm{A}}$
2 3	$a = 2$	$\begin{cases}\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 \to \text{Продукты}\\ 2\mathrm{A} \to \text{Продукты}\end{cases}$	$w = kc_{\mathrm{A}_1}c_{\mathrm{A}_2}$ $w = kc_{\mathrm{A}}^2$
4 5 6	$a = 3$	$\begin{cases}\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{A}_3 \to \text{Продукты}\\ 2\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 \to \text{Продукты}\\ 3\mathrm{A} \to \text{Продукты}\end{cases}$	$w = kc_{\mathrm{A}_1}c_{\mathrm{A}_2}c_{\mathrm{A}_3}$ $w = kc_{\mathrm{A}_1}^2c_{\mathrm{A}_2}$ $w = kc_{\mathrm{A}}^3$

На практике известно очень мало реакций, которые состоят из одной элементарной стадии.

Однако известно много ***сложных*** реакций с очень неустойчивыми промежуточными веществами. Эти реакции, состоящие из нескольких стадий, в определенном диапазоне концентраций ***формально*** можно представить ***как одну стадию***. Для таких — ***формально простых*** — реакций ***справедлив закон действующих масс***, но с показателями степени, ***отличными*** от стехиометрических.

Формально простыми реакциями (в некотором диапазоне концентраций) называются сложные реакции, для которых ***кинетическое уравнение*** (в данном диапазоне концентраций) имеет вид ***степенной*** зависимости

$$w = kc_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} c_{A_3}^{n_3}$$

где n_1, n_2, n_3 — порядок реакции по веществам A_1, A_2, A_3. Общий порядок реакции $n = n_1 + n_2 + n_3$.

Значения n_1, n_2, n_3:

(1) могут быть ***не равны*** стехиометрическим коэффициентам;
(2) могут быть ***дробными***;
(3) могут иметь значение ***больше трех*** (и даже отрицательными).

Дробный порядок может получиться, если в ходе реакции одновременно реализуются ***несколько путей*** получения одного и того же продукта.

Пример [С299]. Для бензидиновой перегруппировки o-гидразотолуола (исходное вещество A) в кислой среде, которая катализируется ионом водорода, в определенном интервале изменения концентрации вещества A, получается выражение $w = kc_A c_{H^+}^{1,6}$, поскольку o-гидразотолуол перегруппировывается в кислой среде одновременно по двум путям с участием одного и двух ионов водорода (моно- и дипротонированные частицы) и выражение для суммарной скорости реакции имеет вид $w = k_1 c_A c_{H^+} + k_2 c_A c_{H^+}^2$. Поэтому порядок $1{,}6$ является усредненным значением, отражающим вклад каждого из двух путей в общее выражение для скорости реакции.

Формальная кинетика — раздел химической кинетики, изучающий зависимость скорости реакции от различных факторов: концентрации реагентов и температуры.

Рассмотрим формальную кинетику элементарных и формально простых гомогенных односторонних реакций целых порядков (первого, второго и третьего) в закрытых системах при постоянстве объема и температуры.

5. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ И ФОРМАЛЬНО ПРОСТЫХ ГОМОГЕННЫХ ОДНОСТОРОННИХ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА.

Элементарная реакция (стадия) первого порядка

$$A \rightarrow \text{Продукты}$$

может быть реализована как непосредственно, так и ***методом понижения порядка реакции***

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \dots + a_i A_i \rightarrow \text{Продукты},$$

при котором все исходные вещества $A_2, A_3, \dots, A_i$, кроме исследуемого A_1, берутся в избытке так, чтобы их концентрация во время реакции не менялась. Тогда порядок реакции по любому (кроме A_1) веществу равен нулю ($w^{(i \neq 1)} = 0$).

Кинетическое уравнение реакции первого порядка

ядами.

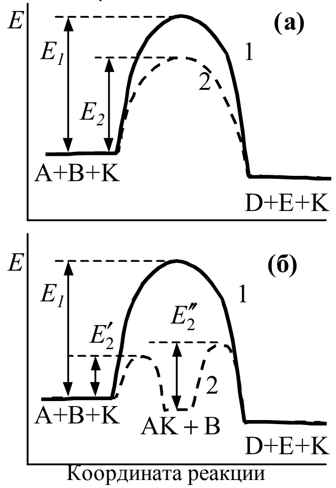
Каталитические яды в ферментативном катализе называются ***ингибиторами***.

Например, CO, PH_3, HCN, соединения мышьяка, ртути, серы являются каталитическими ядами как для гомогенных, так и для гетерогенных катализаторов.

Некоторые вещества ***при низкой концентрации*** их в катализаторе могут проявлять промотирующее действие, ***а при высоких*** — отравлять (ингибировать) катализатор.

Частичное отравление или ***ингибирование*** катализаторов используется на практике для повышения их селективности.

Промежуточное химическое взаимодействие реагентов с катализатором может протекать ***слитно*** или ***раздельно***.



При слитном каталитическом процессе (а) в состав активированного комплекса входят катализатор и все реагирующие вещества. Так элементарная реакция

$$A + B \rightarrow D + E$$

без катализатора протекает через активированный комплекс $AB^{\neq}$

$$A + B \rightarrow AB^{\neq} \rightarrow D + E$$

а в присутствии катализатора — через активированный комплекс $ABK^{\neq}$

$$A + B + K \rightarrow ABK^{\neq} \rightarrow D + E + K$$

Увеличение скорости при ***слитном*** механизме достигается в результате уменьшения энергии активации.

При ***раздельном механизме*** (б) каталитический процесс осуществляется поэтапно, в виде нескольких стадий.

Энергетический профиль реакционного пути характеризуется при этом несколькими максимумами (активированные комплексы отдельных стадий) и минимумами (продукты промежуточного взаимодействия). Например, для случая (б)

$$A + K \rightarrow AK^{\neq} \rightarrow AK$$

$$AK + B \rightarrow AKB^{\neq} \rightarrow D + E + K$$

В каждой последовательной стадии рвется только часть старых связей, поэтому энергии активации таких разрывов E_2' и E_2'' заметно меньше энергии активации некатализируемой реакции E_1.

Энергии разрыва отдельных связей ***входят в значение теплового эффекта реакции***. Если для заданной реакции использовать однотипные катализаторы, то ***должна быть корреляция*** между изменением энергии активации и теплоты химических превращений.

Связь между ***энергией активации*** и ***тепловым эффектом*** реакции (или энергией разрыва отдельной связи в этой реакции) описывается эмпирическим ***соотношением Бренстеда–Поляни*** (***соотношение линейности***)

$$E = E_0 + \alpha \Delta H$$

В гетерогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к единице поверхности S твердого катализатора

$$a = \frac{A}{S} \approx \frac{w_K}{S}$$

Отношение удельных активностей двух разных, но однотипных катализаторов одной и той же реакции можно оценить по отношению констант скорости реакции на этих катализаторах.

Константа скорости

$$k(T) = \chi \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^{\neq}}{T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT}\right)$$

И можно считать $\Delta H_0^{\neq} = E - RT \approx E$. Поэтому

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{\Delta S_1^{\neq} - \Delta S_2^{\neq}}{T}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$$

Для однотипных катализаторов энтропии активации с участием катализатора считаем равными $\Delta S_1^{\neq} = \Delta S_2^{\neq}$, а значит

$$\frac{k_1}{k_2} \approx \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$$

Строго говоря, для гетерогенного катализа, при определении каталитической активности учитывать не только свойства катализатора, но и всей реакционной смеси, поскольку состав и свойства катализатора в значительной степени определяются составом реакционной смеси.

Поэтому ***правильнее говорить о каталитической активности*** для ***всей системы***, включающей катализатор и реакционную смесь данного состава.

Селективностью (избирательностью) ***катализатора*** называется его способность ускорять один из возможных путей реакции, если она может протекать по разным направлениям с образованием различных продуктов.

Интегральной селективностью катализатора называется отношение реального количества полученного целевого продукта реакции к теоретически возможному в данной реакции.

Дифференциальной селективностью катализатора называется отношение скорости образования целевого продукта к сумме превращения реагентов по всем возможным направлениям.

Наибольшей селективностью (95–100%) обладают ферменты и некоторые гомогенные катализаторы. Гетерогенные катализаторы, как правило, обладают более низкой селективностью (~70%).

Активность и селективность можно изменить путем ***модификации*** катализатора.

В гомогенном катализе это достигается изменением строения молекулы катализатора и его активных центров.

В гетерогенном катализе модификация катализатора достигается путем введения в объем или на поверхность твердого тела дополнительных веществ, не обладающих каталитическим действием, но повышающих активность катализатора. Такие вещества называются ***промоторами***.

Вещества, добавление которых в реакционную систему резко снижает каталитическую активность катализатора, называются ***каталитическими***

$$w = kc$$

Для соответствующих реакций

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{Продукты} \qquad a_1\mathrm{A}_1 + a_2\mathrm{A}_2 + \cdots \rightarrow \text{Продукты}$$

по определению, соответствующие скорости реакций

$$w = \frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} \qquad w = \frac{1}{(-a_1)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}$$

Индексы A и A_1 у концентраций c_A и c_{A_1} мы опустим для простоты.

Т.о. получаем ***единообразные*** соотношения

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc \qquad -\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = ka_1c = k'c$$

где $k' = ka_1$. Везде ниже для реакции $a_1\mathrm{A}_1 + a_2\mathrm{A}_2 + \cdots \rightarrow$ Продукты вместо k нужно подставлять k'.

Уравнение типа $w = \frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}$ решается следующим образом:

— разделяем переменные

$$k\,\mathrm{d}t = -\frac{\mathrm{d}c}{c}$$

— интегрируем части в пределах $(0,t)$ и (c_0,c) соответственно

$$\int_0^t k\,\mathrm{d}t = -\int_{c_0}^{c}\frac{\mathrm{d}c}{c} \qquad \Rightarrow \qquad kt = -(\ln c - \ln c_0)$$

$$kt = \ln\frac{c_0}{c}$$

Откуда получаем выражения для расчета константы скорости химической реакции и концентрации реагирующего вещества в любой момент времени.

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c}$$

$$c = c_0\exp(-kt)$$

где c_0 — концентрация вещества A в начальный момент времени $t = 0$, c — концентрация в момент времени t.

Размерность константы скорости реакции ***первого*** порядка:

$$\frac{1}{\text{время}}$$

Средней продолжительностью жизни отдельной частицы τ называется величина обратная константе скорости реакции первого порядка

$$\tau = \frac{1}{k}$$

Время полупревращения (или ***полураспада***) $t_{1/2}$ называется время, в течение которого реагирует (распадается) половина взятого исходного вещества $(c = 0{,}5c_0)$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{c_0}{0{,}5c_0} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}$$

Для реакции первого порядка время полупревращения ***не зависит от начального количества*** (или концентрации) исходного вещества и ***обратно пропорционально*** константе скорости реакции.

Степень превращения α — доля распавшегося вещества к моменту времени t.

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} \qquad \text{или} \qquad (1-\alpha) = \frac{c}{c_0}$$

Уменьшение концентрации $x = c_0 - c$ вещества к моменту времени t связано со степенью превращения

$$x = c_0\alpha$$

Поскольку $c = c_0 \exp(-kt)$, то $(1-\alpha) = \dfrac{c}{c_0} = \exp(-kt)$, откуда

$$-\ln(1-\alpha) = kt$$

Для реакции первого порядка степень превращения ***не зависит*** от начального количества вещества.

Относительно переменной x кинетическое уравнение и его решение будут иметь вид

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(c_0 - x) \qquad \text{и} \qquad x = c_0\left(1 - \exp(-kt)\right)$$

Поскольку в выражение для константы скорости ***реакции первого порядка*** $k = \dfrac{1}{t}\ln\dfrac{c_0}{c}$ входит отношение концентраций $\dfrac{c_0}{c}$, то вместо концентраций можно использовать любые другие величины, пропорциональные концентрациям (например количество исходного вещества, или оптическую плотность системы D, которая по закону Бугера пропорциональна концентрации $D = \varepsilon lc$, ε — молярный коэффициент поглощения, l — длина поглощающего слоя). При подстановке их в $k = \dfrac{1}{t}\ln\dfrac{c_0}{c}$ коэффициенты пропорциональности сократятся, и величина под логарифмом не изменится.

Напомним, что для формально простой реакции первого порядка типа $a_1\mathrm{A}_1 + a_2\mathrm{A}_2 + \cdots \to \text{Продукты}$ во все выражения вместо k войдет константа скорости реакции $k' = ka_1$.

6. КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА.

(I) Кинетическое уравнение для ***элементарной*** реакции ***второго порядка***, когда в элементарном акте реагируют ***две одинаковые частицы***

$$2\mathrm{A} \to \text{Продукты} \qquad a_1\mathrm{A}_1 + a_2\mathrm{A}_2 \to \text{Продукты}$$

имеет вид

$$w = k'c^2$$

Аналогичное выражение справедливо и для ***формально простой*** реакции ***второго*** порядка по веществу A_1 (считаем, что по A_2 порядок реакции понижен до нуля)

Снова запишем парами ***скорости реакций*** (для обеих реакций)

26. КАТАЛИЗ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Катализом называется явление изменения скорости химической реакции в присутствии катализаторов.

Катализ называется ***положительным***, если скорость реакции увеличивается, и ***отрицательным***, если скорость уменьшается.

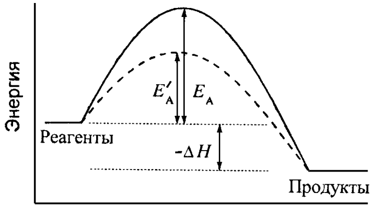
Катализ называется ***гомогенным***, если реагенты и катализатор находятся в одной фазе, и ***гетерогенным***, если — в разных фазах.

Катализатором называется вещество, которое участвует в химической реакции и изменяет ее скорость, но не входит в состав конечных продуктов и остается неизменным после завершения химической реакции.

Катализатор, замедляющий реакцию, называется ***ингибитором***.

Биологические катализаторы белковой природы называют ***ферментами***.

Поскольку ***катализатор не входит в состав*** как исходных веществ, так и продуктов реакции, то он не может оказать влияние на изменение энергии Гиббса ΔG. Следовательно, он ***не может*** вызвать протекание реакций, для которых в данных условиях $\Delta G > 0$, а может лишь ускорить скорость реакции в том случае, если $\Delta G < 0$.



В состоянии равновесия $(\Delta G = 0)$ катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции.

Механизм действия катализаторов связан с тем, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и тем самым ***изменяют путь реакции,*** причем новый путь характеризуется меньшей высотой энергетического барьера, т.е. меньшей энергией активации E'_A по сравнению с E_A в исходной (некатализируемой) реакции.

Каталитическая активность A характеризует изменение скорости данной реакции при введении в реакционную систему катализатора

$$A = w_K - w_0$$

Часто w_0 настолько мала, что ***вторым слагаемым пренебрегают***:

$$A = w_K$$

Если реакция протекает ***вблизи состояния равновесия*** и является двухсторонней, то за меру каталитической активности принимают скорость протекания реакции ***в прямом направлении***.

Удельной каталитической активностью a называется каталитическая активность, отнесенная к единице массы катализатора.

В гомогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к числу молей катализатора в единице объема (к концентрации c_K катализатора в системе)

$$a = \frac{A}{c_K} \approx \frac{w_K}{c_K}$$

Поскольку собственно катализатором может являться какая-либо ассоциированная или диссоциированная форма катализатора, то необходимо указывать, ***по отношению к какой именно форме катализатора*** определяется удельная каталитическая активность в случае гомогенного катализа.

Второй закон Фика для одномерной диффузии имеет вид

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=D\frac{\mathrm{d}^2 c}{\mathrm{d}x^2}$$

Если диффузия происходит в пространстве, то второй закон Фика

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=D\nabla^2 c$$

где ∇^2 — оператор Лапласа — $\nabla^2 c=\dfrac{\partial^2 c}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2 c}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2 c}{\partial z^2}$

Различают диффузию линейную и пространственную; бесконечную и ограниченную; стационарную и нестационарную.

Линейная диффузия происходит в одном направлении, ***пространственная*** – в разных направлениях.

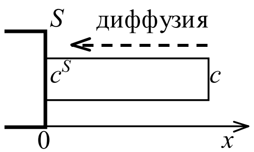
Диффузия называется ***бесконечной***, если фронт диффузии в процессе гетерогенной реакции не успевает достичь границы системы.

Диффузия является ***ограниченной***, если она достигает границ системы.

Фронтом диффузии называется поверхность внутри среду, отделяющая ту область, в которой начались процессы изменения концентрации вследствие диффузии, от той области, где такие процессы еще не начались.

При ***стационарной*** диффузии концентрация вещества в любой точке среды не меняется со временем; при ***нестационарной*** — меняется.

Для примера рассмотрим нестационарную линейную $c=c(x,t)$

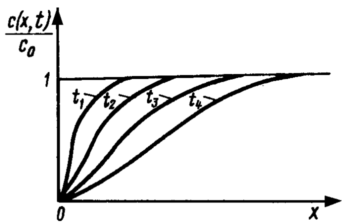


полубесконечную диффузию вдоль направления оси $(0,x)$. Пусть поверхность S находится в начале координат $x=0$.

В начальный момент времени, когда реакция еще не началась, концентрация вещества вблизи поверхности равна его концентрации в объеме раствора $c^S(t=0)=c^S(0)=c_0$ (начальное условие).

Пусть реакция на поверхности идет достаточно быстро, чтобы в любой момент времени на поверхности $c^S(t)=0$ (первое граничное условие).

При полубесконечной диффузии в любой момент времени концентрация $c(x,t)$ в глубине раствора должна оставаться постоянной $c(\infty,t)=c_0$ (второе граничное условие). Тогда решение второго уравнения Фика



$$c(x,t)=c_0\frac{2}{\sqrt{\pi}}\operatorname{erf} z,$$

где $$\operatorname{erf} z=\int_0^z \exp\left(-z^2\right)\mathrm{d}z,$$

где $$z=\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

На рисунке представлено семейство кривых, демонстрирующих эволюцию во времени в распределении концентрации в растворе в направлении x $(t_1<t_2<t_3<t_4)$.

$$w=\frac{1}{(-2)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\qquad\qquad w=\frac{1}{(-a_1)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}$$

Из $w=k'c^2$ получаем ***кинетическое уравнение***

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=kc^2$$

где, соответственно, (для двух рассматриваемых реакций)

$$k=2k' \quad\text{и}\quad k=a_1k'$$

Интегрируем кинетическое уравнение

$$\int_0^t k\,\mathrm{d}t=-\int_{c_0}^{c}\frac{\mathrm{d}c}{c^2}\qquad kt=-\left(-\frac{1}{c}+\frac{1}{c_0}\right)=\frac{c_0-c}{c_0c}$$

Решение кинетического уравнения

$$k=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_0}-\frac{1}{c}\right)$$

Константа скорости ***зависит*** от концентрации.

Размерность константы скорости реакции ***второго*** порядка

$$\frac{1}{\text{время}\cdot\text{концентрация}}$$

Время полупревращения

$$t_{1/2}=\frac{1}{k}\frac{c_0-0{,}5c_0}{c_0 0{,}5c_0}=\frac{1}{kc_0}$$

обратно пропорционально начальной концентрации исходного вещества.

Эти уравнения справедливы ***также*** и для реакции $\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2\to\text{Продукты}$, в случае ***равенства концентраций*** $c_1=c_2=c$.

(II) Кинетическое уравнение ***для элементарной*** реакции ***второго порядка***, когда в элементарном акте реагируют ***две различные частицы***

$$\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2\to\text{Продукты}$$

причем концентрации разные $c_1\neq c_2$, имеет вид

$$w=kc_1c_2$$

Скорость элементарной реакции выражается через скорости образования веществ A_1 и A_2

$$w=\frac{1}{-1}\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{-1}\frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t}$$

Получаем ***кинетическое уравнение***

$$-\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t}=kc_1c_2$$

Удобно перейти к переменной x — уменьшению концентрации вещества A_1 или A_2 к моменту времени t. Очевидно $x=c_{01}-c_1=c_{02}-c_2$, откуда $c_1=c_{01}-x$ и $c_2=c_{02}-x$, и ***кинетическое уравнение*** примет вид

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k(c_{01}-x)(c_{02}-x)$$

Разделяем переменные и интегрируем в интервалах $(0,t)$ и $(0,x)$

$$k\,\mathrm{d}t=\frac{\mathrm{d}x}{(c_{01}-x)(c_{02}-x)}=\frac{1}{c_{02}-c_{01}}\left(\frac{\mathrm{d}x}{c_{01}-x}-\frac{\mathrm{d}x}{c_{02}-x}\right)$$

$$\int_0^t k\mathrm{d}t=\frac{1}{c_{02}-c_{01}}\left(\int_0^x\frac{\mathrm{d}x}{c_{01}-x}-\int_0^x\frac{\mathrm{d}x}{c_{02}-x}\right)$$

$$kt=\frac{-\ln(c_{01}-x)-(-\ln c_{01})-[-\ln(c_{02}-x)-(-\ln c_{02})]}{c_{02}-c_{01}}=\frac{1}{c_{02}-c_{01}}\ln\frac{c_{01}(c_{02}-x)}{c_{02}(c_{01}-x)}$$

Получаем ***решение кинетического уравнения***

$$k=\frac{1}{t(c_{01}-c_{02})}\ln\frac{c_{02}(c_{01}-x)}{c_{01}(c_{02}-x)}$$

Подставим $x=c_{01}\alpha$, обозначим $\beta=\frac{c_{02}}{c_{01}}$, получим

$$k=\frac{1}{tc_{01}\left(1-\frac{c_{02}}{c_{01}}\right)}\ln\frac{c_{02}}{c_{01}}\frac{(c_{01}-c_{01}\alpha)}{c_{01}\left(\frac{c_{02}-c_{01}\alpha}{c_{01}}\right)}=\frac{1}{tc_{01}(1-\beta)}\ln\frac{\beta(1-\alpha)}{(\beta-\alpha)}$$

(III) Кинетическое уравнение ***для формально простой*** реакции ***второго порядка*** по обоим исходным веществам

$$a_1\mathrm{A}_1+a_2\mathrm{A}_2\rightarrow\text{Продукты}$$

Скорость реакции

$$w=kc_1c_2 \quad \text{и} \quad w=\frac{1}{(-a_1)}\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{(-a_2)}\frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t}$$

Кинетические уравнения

$$-\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}=k_1c_1c_2 \qquad \text{и} \qquad -\frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t}=k_2c_1c_2$$

где $k_1=a_1k$ и $k_2=a_2k$

Перейдем к переменным $x_1=c_{01}-c_1$ и $x_2=c_{02}-c_2$. Поскольку в этой реакции с a_1 молей вещества A_1 реагирует a_2 молей вещества A_2, то $\frac{x_1}{a_1}=\frac{x_2}{a_2}$ откуда $x_2=\frac{a_2}{a_1}x_1$ и $c_2=c_{02}-\frac{a_2}{a_1}x_1$.

Получаем ***кинетическое уравнение***

$$\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t}=k_1(c_{01}-x_1)(c_{02}-\frac{a_2}{a_1}x_1)$$

Его решение

$$k=\frac{1}{t\left(\frac{a_2}{a_1}c_{01}-c_{02}\right)}\ln\frac{c_{02}(c_{01}-x)}{c_{01}\left(c_{02}-\frac{a_2}{a_1}x\right)}$$

7. КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА.

(I) Кинетическое уравнение для ***элементарной*** реакции ***третьего порядка***, когда в элементарном акте реагируют ***три одинаковые частицы***

катализ.

К собственно химическим стадиям гетерогенных реакций ***добавляются*** ещё стадии ***доставки*** реагентов к границе фаз и ***отвод*** продуктов реакции от границы фаз.

Доставка вещества может осуществляться за счет конвекции или диффузии.

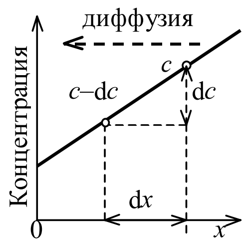
Конвекцией называется перемещение всей среды в целом относительно границы фаз.

Диффузией называется перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации.

Скоростью диффузии численно равна массе вещества, проходящего через данное поперечное сечение в единицу времени.

Первый закон Фика — скорость диффузии $\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$ пропорциональна площади поперечного сечения S и градиенту концентрации $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=DS\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$



где D — коэффициент диффузии. Уравнение записано для случая, когда концентрация растет вдоль оси x, а вещество одномерно диффундирует в противоположном направлении.

Коэффициент диффузии сферических объектов радиуса r в среде вязкостью η при температуре T определяется уравнением Стокса–Эйнштейна

$$D=\frac{RT}{6\pi r\eta N_A}$$

Динамическая вязкость экспоненциально зависит от температуры

$$\eta=\eta_0\exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

где E — энергия активации вязкого течения жидкости

Следовательно, выражение для коэффициента диффузии аналогично уравнению Аррениуса.

$$D=D_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{или} \quad \ln D=\ln D_0-\frac{E}{R}\frac{1}{T} \quad \text{где} \quad D_0=\frac{RT}{6\pi r\eta_0 N_A}$$

Т.е. в координатах $(\ln D, 1/T)$ температурная зависимость диффузии описывается уравнением прямой.

Коэффициент диффузии увеличивается с повышением температуры по закону, ***аналогичному*** уравнению Аррениуса. Однако энергия активации диффузии в газах или жидкостях обычно во много раз ***меньше*** энергии активации химических реакций $E<<E_a$. Следовательно, с повышением температуры скорость диффузии растет ***значительно медленнее*** ($\gamma\approx$ 1,1), ***чем скорость химического процесса*** ($\gamma_a\approx$ 2—4) и температурный коэффициент активации диффузии ***существенно меньше***, чем температурный коэффициент скорости химического процесса $\gamma<<\gamma_a$.

весь свет поглощается, и скорость реакции определяется только величиной I_0, т.е. имеет нулевой порядок по реагенту

$$w=\frac{\gamma I_0}{N_A h\nu}$$

Помимо полного квантового выхода γ, вводят еще ***квантовый выход первичной фотохимической реакции*** γ_1, который равен отношению числа возбужденных молекул, прореагировавших в первичной фотохимической реакции, к числу поглощенных квантов.

Обозначим k_{+1} — константу скорости образования частиц под действием квантов света, k_{-1} — константу скорости излучательной дезактивации молекул (с излучением света), k'_{-1} — константу скорости безызлучательной дезактивации молекул (с превращением энергии возбуждения тепловую энергию). Тогда в фотохимической реакции

$$\mathrm{A}+h\nu \underset{k_{-1},k'_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} \mathrm{A}^* \overset{k_2}{\rightarrow} \text{Продукты}$$

скорость изменения концентрации c^* возбужденных частиц A^* равна

$$\frac{\mathrm{d}c^*}{\mathrm{d}t}=w_1-w_{-1}-w'_{-1}-w_2=k_1c-k_{-1}c^*-k'_{-1}c^*-k_2c^*$$

Считая процесс стационарным ($\mathrm{d}c^*/\mathrm{d}t=0$), получим

$$c^*=\frac{k_1c}{k_{-1}+k'_{-1}+k_2}$$

Тогда квантовый выход первичной фотореакции

$$\gamma_1=\frac{w_2}{w_0}=\frac{k_2c^*}{k_1c}=\frac{k_2}{k_{-1}+k'_{-1}+k_2}$$

Среди многочисленных фотохимических реакций особое значение имеет реакция ***ассимиляции углерода растениями*** (фотосинтез)

$$6\mathrm{CO_2}+6\mathrm{H_2O}\overset{h\nu}{\rightarrow}\mathrm{C_6H_{12}O_6}+6\mathrm{O_2}, \qquad \Delta G^0=2860\ \text{кДж/моль}$$

Фотографический процесс основан на фотостимулированной диссоциации бромида серебра

$$\mathrm{AgBr}+h\nu\rightarrow\mathrm{Ag}+\mathrm{Br}$$

Агрегатизация атомов серебра формирует скрытое изображение. Атомы брома связываются желатиной. Непродиссоциировавшие молекулы AgBr удаляются гипосульфитом натрия при фиксировании изображения .

Добавление в фотографическую эмульсию ***сенсибилизаторов*** — веществ, которые не участвуют в фотохимической реакции, но поглощают свет в нужном спектральном диапазоне и передают возбуждение реагентам, обеспечивает нужную чувствительность фотоматериалов к фотонам различных диапазонам света.

25. СПЕЦИФИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ.

Гетерогенные процессы протекают на границе двух фаз.

Примеры — процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, электрохимические процессы на электродах, гетерогенный

$$3\mathrm{A}\rightarrow\text{Продукты}$$

имеет вид

$$w=k'c^3$$

Аналогичное выражение справедливо и для реакции ***третьего*** порядка

$$\mathrm{A_1}+\mathrm{A_2}+\mathrm{A_3}\rightarrow\text{Продукты}$$

при одинаковых концентрациях исходных веществ $c_1=c_2=c_3=c$

Соответственно для реакций

$$3\mathrm{A}\rightarrow\text{Продукты} \qquad \text{и} \qquad \mathrm{A_1}+\mathrm{A_2}+\mathrm{A_3}\rightarrow\text{Продукты}$$

Скорость реакций

$$w=\frac{1}{(-3)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} \qquad \text{и} \qquad w=\frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}$$

Кинетические уравнения

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=kc^3,\ \text{где}\ k=3k' \qquad \text{и} \qquad -\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=kc^3,\ \text{где}\ k=k'$$

Разделяем переменные и интегрируем в пределах $(0,t)$ и (c_0,c)

$$\int_0^t k\,\mathrm{d}t=-\int_{c_0}^{c}\frac{\mathrm{d}c}{c^3} \quad\Rightarrow\quad kt=-\frac{1}{(-2)}\left(\frac{1}{c^2}-\frac{1}{c_0^2}\right) \quad\Rightarrow\quad k=\frac{1}{t}\frac{c_0^2-c^2}{2c_0^2c^2}$$

Время полупревращения (при $c=0{,}5c_0$)

$$t_{1/2}=\frac{1}{k}\frac{c_0^2-\frac{1}{4}c_0^2}{2c_0^2\frac{1}{4}c_0^2}=\frac{3}{2kc_0^2}$$

обратно пропорционально квадрату начальной концентрации исходных веществ.

Размерность константы скорости реакции ***третьего*** порядка

$$\frac{1}{\text{время}\cdot\text{концентрация}^2}$$

(II) Кинетические уравнения для ***элементарной*** реакции ***третьего порядка*** вида

$$\mathrm{A_1}+2\mathrm{A_2}\rightarrow\text{Продукты} \qquad \text{или} \qquad 2\mathrm{A_1}+\mathrm{A_2}\rightarrow\text{Продукты}$$

имеют вид

$$w=\frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}=kc_1c_2^2 \qquad \text{или} \qquad w=\frac{1}{(-2)}\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}=kc_1^2c_2$$

При одинаковых начальных концентрациях $c_{01}=c_{02}=c_0$, перейдя к переменной $x=c_0-c_1$ — изменение концентрации вещества $\mathrm{A_1}$, соответствующие кинетические уравнения будут иметь вид

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k(c_0-x)(c_0-2x)^2 \qquad \text{и} \qquad \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=2k(c_0-x)^2\left(c_0-\frac{1}{2}x\right)$$

(III) Кинетические уравнения для ***элементарной*** реакции ***третьего порядка*** вида

$$\mathrm{A_1}+\mathrm{A_2}+\mathrm{A_3}\rightarrow\text{Продукты}$$

при **разных** концентрациях исходных веществ $c_1 \neq c_2 \neq c_3$ имеет вид

$$w = \frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = kc_1c_2c_3$$

или

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(c_{01}-x)(c_{02}-x)(c_{03}-x)$$

8. СВОДНАЯ ТАБЛИЦА.

Для общности отметим еще существование реакций нулевого порядка, в которых скорость реакции не зависит от концентрации

$$w = k \qquad \text{или} \qquad -\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k$$

Это имеет место в тех случаях, когда убыль вещества в результате протекания химической реакции восполняется доставкой его из другой фазы. Или скорость процесса лимитируется не концентрацией вещества, а, как например в случае фотохимических реакций, эффктивностью подачи энергиии (поглощением света), необходимой для активации реакции. Еще пример, часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Для реакции нулевого порядка

$$c_0 - c = kt, \qquad t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$$

Кинетические уравнения реакций различных порядков и их решения

Порядок	Уравнение скорости	Решение	Размерность скорости	Функция концентрации линейно зависящая от времени	$t_{1/2}$
0	$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k$	$c_0 - c = kt$	$\frac{\text{концентрация}}{\text{время}}$	c	$\frac{c_0}{2k}$
1	$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc$	$\ln\frac{c_0}{c} = kt$	$\frac{1}{\text{время}}$	$\ln c$	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc^2$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$	$\frac{1}{\text{конц.}\cdot\text{время}}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{kc_0}$
3	$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc^3$	$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt$	$\frac{1}{\text{конц.}^2\cdot\text{время}}$	$\frac{1}{c^2}$	$\frac{3}{2kc_0^2}$
n	$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc^n$	$\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)kt$	$\frac{1}{\text{конц.}^{n-1}\cdot\text{время}}$	$\frac{1}{c^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)c_0^{n-1}}$

1) ***Флуоресценция*** — быстрое испускание света и переход в невозбужденное состояние

$$\mathrm{A}^* \to \mathrm{A} + h\nu_f$$

при этом частота испускаемого света $\nu_f \leq \nu$ меньше или равна частоте поглощаемого в первичном процессе света (правило Стокса)

2) ***Фосфоресценция*** — испускание света с некоторой задержкой во времени, которая вызвана заселением долгоживущих возбужденных состояний молекулы.

3) ***Дезактивация*** при соударении

$$\mathrm{A}^* + \mathrm{M} \to \mathrm{A} + \mathrm{M}$$

4) ***Диссоциация***

$$\mathrm{A}^* \to \mathrm{B} + \mathrm{C}$$

5) Реакция с другими молекулами

$$\mathrm{A}^* + \mathrm{B} \to \mathrm{C}$$

Для учета разнообразия вторичных процессов вводится понятие квантового выхода.

Квантовым выходом γ ***фотохимического процесса*** называется отношение числа действительно прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов.

Квантовый выход меняется от 10^{-3} до 10^6. Высокие значения квантового выхода $\gamma > 1$ свидетельствуют о протекании цепной реакции. Низкие значения $\gamma < 1$ характерны для реакций, включающих процессы безызлучательной релаксации.

Поглощение монохроматического света однородной средой подчиняется ***закону Ламберта–Бера*** — интенсивность света после прохождения через слой вещества толщиной l равна

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon c l)$$

где I_0 — интенсивность (энергия в единицу времени) падающего света, ε — молярный коэффициент поглощения, c — концентрация вещества, поглощающего свет.

Энергия, которая поглощается единицей объема системы в единицу времени

$$E = I_0 - I = I_0(1 - \exp(-\varepsilon c l))$$

Число молей, которое под действием облучения активируется в единицу времени в единице объема

$$w_0 = \frac{E}{N_A h\nu}$$

Скорость фотохимической реакции

$$w = \gamma w_0 = \frac{\gamma}{N_A h\nu} I_0 (1 - \exp(-\varepsilon c l))$$

Если $\varepsilon c l << 1$, то $(1 - \exp(-\varepsilon c l)) \approx \varepsilon c l$ и фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту

$$w = \frac{\gamma I_0 \varepsilon l}{N_A h\nu} c$$

Если толщина поглощающего слоя велика $\varepsilon c l >> 1$, то $(1 - \exp(-\varepsilon c l)) \approx 1$,

1. Сначала в так называемых ***первичных процессах*** под действием активирующего агента образуются активные частицы — возбужденные молекулы, атомы, радикалы, ионы.

Далее — ***вторичные процессы*** — активные частицы взаимодействуют с другими молекулами или друг с другом.

Вторичные процессы идут, как обычные термические реакции, но с ***малыми энергиями активации***.

2. ***Скорость реакций*** с нетермическим характером активации ***слабо зависит от температуры***, поскольку на первичные процессы температура не влияет, а вторичные процессы характеризуются малыми энергиями активации.

3. ***Концентрация активных частиц*** при нетермической активации обычно ***превышает равновесную*** для данной температуры концентрацию, определяемую распределением Максвелла-Больцмана.

Следовательно ***нет термодинамического равновесия*** между активными молекулами и другими частицами в реакционной смеси.

Поэтому концентрации продуктов реакции, как правило, ***больше*** концентраций, отвечающих равновесию при данной температуре.

В частности, вследствие постоянного подвода к реагирующим веществам энергии (например, световой) ***оказывается возможным осуществление реакций***, для которых при обычных условиях $\Delta G > 0$, т.е. не идущих самопроизвольно. Примерами могут быть процессы фотосинтеза или реакция образования озона из кислорода.

24. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.

Фотохимическими называются реакции, возникающие под действием света.

Поглощение квантов света приводит к возбуждению молекул или к их диссоциации и, следовательно, к образованию активных частиц.

Законы фотохимии.

Первый закон фотохимии (Гротгуса – Дрепера) — **Только поглощаемое средой излучение может произвести ее химическое превращение**.

Второй закон фотохимии (Эйнштейна – Штарка) — **Каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу.**

Энергия одного кванта света E связана с длиной волны λ соотношением

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

где ν — частота излучения, $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с — постоянная Планка, $c = 3 \cdot 10^{8}$ м/с — скорость света.

Один моль квантов света иногда называют ***эйнштейном***.

Еще один закон фотохимии — ***закон Вант-Гоффа*** — **Количество химически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной световой энергии.**

При поглощении света происходит ***первичная реакция*** (фотохимическая активация) и молекула переходит в возбужденное состояние

$$\mathrm{A} + h\nu \to \mathrm{A}^*$$

Возбужденная молекула может участвовать в следующих ***вторичных реакциях***

9. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ.

Рассмотрим формально простую реакцию

$$a_1\mathrm{A}_1 + a_2\mathrm{A}_2 \to \text{Продукты}$$

порядок которой по A_1 и A_2 равен n_1 и n_2, соответственно.

Кинетическое уравнение

$$w = \frac{1}{(-a_1)}\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = kc_1^{n_1}c_2^{n_2}$$

Общий порядок реакции

$$n = n_1 + n_2$$

Необходимо определить порядок реакции по каждому из веществ отдельно, а затем по ($n = n_1 + n_2$) определить общий порядок реакции.

Чтобы определить порядок реакции только по одному из веществ, например A_1, необходимо, чтобы скорость реакции зависела от концентрации только этого вещества.

Для этого используют ***способ избыточных концентраций*** (другое название — ***метод понижения порядка реакции***) — проводят реакцию в условиях такого избытка концентрации c_2 вещества A_2 по сравнению с концентрацией c_1 вещества A_1, чтобы при протекании реакции концентрация c_2 не менялась, оставаясь равной начальной концентрации $c_2 = c_{02}$. Тогда ее можно включить в константу и кинетическое уравнение примет вид

$$-\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = k_1 c_1^{n_1} \qquad \text{где} \qquad k_1 = a_1 k c_{02}^{n_2}$$

Затем проводят аналогичную операцию по отношению к веществу A_2

$$-\frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t} = k_2 c_2^{n_2} \qquad \text{где} \qquad k_2 = a_2 k c_{01}^{n_1}$$

<u>Дифференциальный способ (Способ Вант-Гоффа).</u>

По опытным данным ***строим кинетическую кривую*** (зависимость концентрации от времени), ***графически дифференцируем*** ее (строим касательные и определяем тангенсы угла наклона) тем самым получаем зависимость скорости реакции от времени.

Скорость образования $w^{(1)}$ исходного вещества A_1 (отрицательная) при избыточных концентрациях всех других веществ выражается уравнением

$$w^{(1)} = \frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = (-1)w = (-1)k_1c_1^{n_1} \qquad \text{или} \qquad -w^{(1)} = k_1c_1^{n_1}$$

Логарифмируем это выражение

$$\ln(-w^{(1)}) = \ln k_1 + n_1 \ln c_1$$

Это — ***уравнение прямой*** в координатах $(\ln(-w^{(1)}), \ln c_1)$. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает значение $\ln k_1$, а тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции n_1 по веществу A_1.

Если точки ***не располагаются на прямой***, то это указывает на то, что скорость реакции зависит от концентрации рассматриваемого вещества по более сложной зависимости, чем степенной закон.

К сожалению, все дифференциальные способы дают большую погрешность (при определении тангенса угла наклона касательных к кинетической кривой).

Интегральные способы.

Пусть методом избыточных концентраций опытным путем получена кинетическая кривая, соответствующая кинетическому уравнению типа

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=kc^n$$

или

$$k\,\mathrm{d}t=-\frac{\mathrm{d}c}{c^n}$$

Если порядок реакции по данному веществу — целое число, то определить его можно ***методом подстановки*** или ***графическим методом***.

Метод подстановки.

Если проинтегрировать кинетическое уравнение $k\,\mathrm{d}t=-\frac{\mathrm{d}c}{c^n}$ в пределах $(0,t)$ и (c_0,c), то для реакций первого, второго и третьего порядка получим соответственно

$$kt=\ln\frac{c_0}{c} \qquad \text{при } n=1$$

$$kt=\frac{c_0-c}{2c_0c} \qquad \text{при } n=2$$

$$kt=\frac{c_0^2-c^2}{2c_0^2c^2} \qquad \text{при } n=3$$

где c_0 — начальная концентрация.

Подставляем в эти уравнения значения концентрации исследуемого вещества в разные моменты времени и вычисляем значение k. Если, к примеру, исследуемая реакция — третьего порядка, то только по уравнению $kt=\frac{c_0^2-c^2}{2c_0^2c^2}$ будут получаться одинаковые значения k при разных парах (c,t).

Графический способ.

Перепишем уравнения в виде

$$\ln c=\ln c_0-kt \qquad \text{при } n=1$$

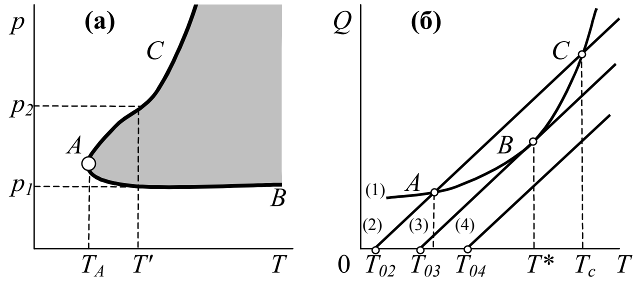
$$\frac{1}{c}=\frac{1}{c_0}+kt \qquad \text{при } n=2$$

$$\frac{1}{2c^2}=\frac{1}{2c_0^2}+kt \qquad \text{при } n=3$$

В зависимости от порядка данной реакции по веществу график кинетической кривой будет ***прямой*** линией, если его перестроить:

1) в координатах $(\ln c,t)$ для кинетики первого порядка;

2) в координатах $\left(\frac{1}{c},t\right)$ для $n=2$;



Тепловой взрыв возникает при обычной (не цепной) экзотермической реакции, в условиях, когда тепловыделение превышает теплоотдачу в окружающую среду.

Скорость тепловыделения Q_1 растет с температурой по экспоненциальному закону (уравнение Аррениуса) — кривая (1) на рисунке (б). Скорость теплоотдачи в окружающую среду растет линейно с температурой

$$Q_{234}=S\,æ\,\Delta T$$

где S — площадь наружной поверхности стенки реактора, æ — коэффициент теплопередачи, равный количеству теплоты, которая передается в единицу времени от единицы поверхности стенки в окружающую среду при разности температур в один градус, ΔT — градиент температур между реакционной смесью и наружной стенкой реактора.

Кривые (2), (3), (4) представляют три возможных ситуации для различных температур наружной стенки реактора.

В первом случае при $T<T_A$ $Q_1>Q_2$ и происходит разогрев. В точке A разогрев прекратится, т.к. при $T>T_A$ $Q_1<Q_2$ система охлаждается. Если каким-либо (внешним) образом поднять температуру выше T_C, то начнется самопроизвольный разогрев, который может закончиться самопроизвольным воспламенением или взрывом.

Во втором случае кривые (1) и (3) касаются только в одной точке B. Температура T^*, соответствующая точке B называется ***температурой воспламенения*** реакционной смеси.

В третьем случае всегда $Q_1>Q_4$ тепловыделение выше теплоотдачи и процесс будет идти с саморазогревом.

23. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ С НЕТЕРМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРОМ АКТИВАЦИИ.

В реакциях с термической активацией реагирующие молекулы получают энергию активации в результате перераспределения энергии при столкновениях. при этом активные молекулы находятся в термическом равновесии с остальными.

В реакциях с нетермическим характером активации необходимая энергия доставляется иными путями — при поглощении кванта лучистой энергии, при столкновении с быстрыми элементарными частицами и т. д. Такие реакции изучаются в фотохимии, плазмохимии, радиационной химии.

Для этих реакций есть несколько ***общих особенностей***.

Определим ***вероятность обрыва цепи*** как $\beta = \frac{1}{\nu}$.

Тогда

$$w = \frac{m_0}{\beta}\left(1 - \exp\left(-\frac{\beta}{\tau}t\right)\right)$$

Для разветвленной цепи вводят понятие ***вероятность разветвления цепи*** δ.

Тогда ***вероятность обрыва цепи при наличии разветвления*** $\beta - \delta$ можно приближенно выразить как $\beta - \delta = \frac{1}{\nu}$.

Скорость цепной разветвленной реакции будет равна

$$w = \frac{m_0}{\beta - \delta}\left(1 - \exp\left(-\frac{\beta - \delta}{\tau}t\right)\right)$$

1. Если вероятность разветвления ***меньше*** вероятности обрыва $\delta < \beta$, то $\beta - \delta > 0$ и при $t \to \infty$ $w = \frac{m_0}{\beta - \delta} = \text{const}$ как и в случае неразветвленной цепи.

2. Если вероятность разветвления ***больше*** вероятности обрыва $\delta > \beta$, то $\beta - \delta < 0$, соответственно $\delta - \beta > 0$

Тогда

$$w = \frac{m_0}{\beta - \delta}\left(1 - \exp\left(-\frac{\beta - \delta}{\tau}t\right)\right) = \frac{m_0}{\delta - \beta}\left(\exp\left(\frac{\delta - \beta}{\tau}t\right) - 1\right)$$

При $t \to \infty$ скорость возрастает по экспоненте $w \to \infty$ и заканчивается взрывом даже при постоянной температуре.

22. ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ.

Горением называется химическая реакция, протекающая в условиях ее прогрессирующего самоускорения.

Обычно горением называют реакции окисления, сопровождающиеся свечением и значительным выделением теплоты.

Взрывом называют процесс быстрого выделения энергии, связанного с внезапным изменением состояния вещества, в результате чего в среде образуется ударная или взрывная волна.

Различают ***цепной*** и ***тепловой*** взрывы.

Цепной взрыв, или воспламенение, происходит при протекании химических реакций с разветвленными цепями.

На рисунке (а) представлен полуостров самовоспламенения (заштрихованная область). Кривая CAB является границей самовоспламенения. При температуре T' нижний p_1 и верхний p_2 пределы давления, ниже и выше которых самовоспламенение невозможно: ниже — цепные реакции обрываются на стенках сосуда, выше — гасятся примесями, концентрация которых растет с давлением.

Цепной взрыв возникает в результате лавинообразного нарастания числа активных частиц (свободных радикалов) при постоянной температуре в результате протекания разветвленной цепной реакции.

3) в координатах $\left(\frac{1}{c^2}, t\right)$ для реакции третьего порядка.

<u>Способ определения времени полупревращения (способ Оствальда-Нойеса).</u>

Подставляем $c = 0{,}5c_0$ в $kt = \ln\frac{c_0}{c}$, $kt = \frac{c_0 - c}{2c_0 c}$, $kt = \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2}$, получим

$$kt_{1/2} = \ln 2 \quad \text{при } n = 1$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{c_0} \quad \text{при } n = 2$$

$$kt_{1/2} = \frac{3}{2c_0^2} \quad \text{при } n = 3$$

По характеру зависимости времени полупревращения от начальной концентрации определяем порядок реакции.

Для любого порядка реакции

$$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}$$

Порядок реакции (в том числе и нецелочисленный (дробный)) можно определить следующим способом.

Определим время полупревращения при двух значениях начальной концентрации

$$t'_{1/2} = \frac{\text{const}}{(c'_0)^{n-1}} \qquad t''_{1/2} = \frac{\text{const}}{(c''_0)^{n-1}}$$

Логарифмируем эти соотношения

$$\ln t'_{1/2} = \ln(\text{const}) - (n-1)\ln c'_0 \qquad \ln t''_{1/2} = \ln(\text{const}) - (n-1)\ln c''_0$$

Вычтем из правого уравнения левое

$$\ln t''_{1/2} - \ln t'_{1/2} = (n-1)(\ln c'_0 - \ln c''_0)$$

Откуда получаем выражение для расчета n

$$n = 1 + \frac{\ln t''_{1/2} - \ln t'_{1/2}}{\ln c'_0 - \ln c''_0}$$

10. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ.

Скорость реакции сильно зависит от температуры, поскольку при повышении температуры возрастает энергия частиц и повышается вероятность того, что произойдет столкновение в результате столкновения.

Для реакций протекающих при обычных температурах (273–373 К) можно грубо оценить увеличение скорости реакции при повышении температуры по эмпирическому **<u>правилу Вант–Гоффа</u>**: ***увеличение температуры на 10 К вызывает увеличение скорости реакции в 2–4 раза.***

$$\gamma = \frac{w(T_1 + 10)}{w(T_1)} \approx 2 \div 4$$

$$\frac{w(T_2)}{w(T_1)} = \gamma^{(T_2-T_1)/10}$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2 \div 4$).

Гораздо более точным является ***уравнение Аррениуса*** для температурной зависимости константы скорости реакции

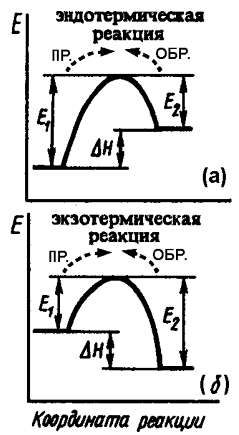
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где R — универсальная газовая постоянная, A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры (точнее говоря, температурной зависимостью которого обычно можно пренебречь), а определяется только природой реакции, E — энергия активации.

Дифференциальную форму уравнения Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R}\frac{1}{T} \qquad \text{откуда} \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\ln k = \frac{E}{RT^2}$$

Энергией активации называется то ***избыточное количество энергии***, которой должны обладать молекулы в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию.



Энергия активации E равна (приближенно) превышению ***средней*** энергии активированного комплекса над ***средним*** уровнем энергии исходных веществ.

Пусть E_1 — энергия активации прямой реакции, а E_2 — энергия активации обратной реакции. Тогда они связаны с тепловым эффектом реакции соотношением

$$\Delta H = E_1 - E_2$$

Если реакция ***эндотермическая*** (с поглощением энергии или охлаждением) и $\Delta H > 0$, то энергия активации прямой реакции больше обратной $E_1 > E_2$.

Если реакция ***экзотермическая*** (с выделением энергии или нагревом) и $\Delta H < 0$, то энергия активации прямой реакции меньше обратной $E_1 < E_2$.

Отметим, что существуют реакции, для которых уравнение Аррениуса не выполняется (некоторые: сложные, ферментативные, "теплового взрыва" ...).

Связь температурного коэффициента скорости и энергии активации:

$$\gamma = \frac{w(T_1+10)}{w(T_1)} = \frac{A\exp\left(-\dfrac{E}{R(T+10)}\right)}{A\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{10E}{RT(T+10)}\right) \approx \exp\left(\frac{10E}{RT^2}\right)$$

$$\ln\gamma = \frac{10E}{RT^2}$$

$$E \approx \frac{RT^2}{10}\ln\gamma$$

Если это соотношение выполняется для E и T, то правилом Вант-Гоффа

НАПРИМЕР:

Если в смеси водорода и кислорода образуются радикалы

$$H_2 + O_2 \to 2\dot{O}H \qquad \text{или} \qquad H_2 + O_2 \to \dot{H} + H\dot{O}_2$$

то начинается разветвленная цепная реакция

Цепь 1	***Цепь 2***
(1) $\dot{H} + O_2 \to \dot{O}H + \ddot{O}$	(3) $\ddot{O} + H_2 \to +\dot{O}H + \dot{H}$
(2) $\dot{O}H + H_2 \to +H_2O + \dot{H}$	(2) $\dot{O}H + H_2 \to +H_2O + \dot{H}$
(1) $\dot{H} + O_2 \to \dot{O}H + \ddot{O}$	(1) $\dot{H} + O_2 \to \dot{O}H + \ddot{O}$
(2) $\dot{O}H + H_2 \to +H_2O + \dot{H}$	(3) $\ddot{O} + H_2 \to +\dot{O}H + \dot{H}$

Цепь 1 состоит из чередующихся стадий 1, 2, 1, 2, ..., цепь 2 состоит из стадий 3, 2, 1, 3, 2, 1, ... При этом только на стадии 2 образуется молекула продукта, остальные же стадии приводят только к размножению активных частиц.

Для регулирования скорости разветвленных цепных реакций в реакционную смесь добавляют ***замедлители*** (***ингибиторы***) — вещества, которые обрывают цепи, уменьшая скорость процесса.

Допустим, для неразветвленной цепной реакции созданы условия, в которых скорость возникновения активных частиц поддерживается постоянной $m_0 = \mathrm{const}$ (изотермические условия, исходные вещества непрерывно подаются в зону реакции, а продукты — удаляются, как, например, в реакторе идеального вытеснения).

Тогда скорость изменения концентрации активных частиц

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = m_0 - \frac{n}{\nu\tau}$$

где ν — среднее число звеньев в цепи, τ — время между двумя последовательными стадиями, $\dfrac{1}{\tau}$ — число молекул продукта, которое образуется в единицу времени из одной активной частицы. Обозначим $a = \dfrac{1}{\nu\tau}$

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} + an = m_0 \;\Rightarrow\; \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} + an\right)\exp(at) = m_0\exp(at) \;\Rightarrow\; \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(n\exp(at)\right) = m_0\exp(at)$$

$$\int_o^{n\exp(at)} \mathrm{d}\left(n\exp(at)\right) = m_0\int_o^t \exp(at)\mathrm{d}t \;\Rightarrow\; n\exp(at) = \frac{m_0}{a}\left(\exp(at) - 1\right) \;\Rightarrow$$

$$n = \frac{m_0}{a}\left(1 - \exp(-at)\right) \;\Rightarrow\; n = m_0\nu\tau\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\nu\tau}\right)\right)$$

Скорость цепной неразветвленной реакции

$$w = \frac{n}{\tau} = m_0\nu\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\nu\tau}\right)\right)$$

При $t \to \infty$ скорость реакции стремится к постоянному значению $w = m_0\nu$ — устанавливается стационарный режим.

НАПРИМЕР:

— под действием облучения $\mathrm{Cl_2} + h\nu \to \mathrm{Cl_2}^* \to 2\dot{\mathrm{Cl}}$

— при столкновении со стенкой сосуда $\mathrm{Cl_2} + \text{стенка} \to \dot{\mathrm{Cl}} + \mathrm{Cl}_{\text{адсорб}}$

— в результате столкновения молекул при повышении температуры

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \to 2\dot{\mathrm{O}}\mathrm{H} \quad \text{или} \quad \mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \to \dot{\mathrm{H}} + \mathrm{H}\dot{\mathrm{O}}_2$$

— в результате взаимодействия с веществами, называемыми ***инициаторами***, например $\mathrm{Cl_2} + \mathrm{Na(г)} \to \mathrm{NaCl(тв)} + \dot{\mathrm{Cl}}$

Развитие цепи характеризуется ***длиной цепи***.

Длиной цепи ν ***называется*** число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи.

Обрывом цепи называется процесс, в результате которого активные частицы исчезают (или перестают быть активными — дезактивируются).

НАПРИМЕР:

— адсорбция, сопровождающаяся дезактивацией, активной частицы в результате ***столкновения со стенкой сосуда*** (что является причиной существования критического объема — минимального объема, в котором может самоподдерживаться цепная реакция),

— ***тройное столкновение*** типа $\dot{\mathrm{Cl}} + \dot{\mathrm{Cl}} + \mathrm{M} \to \mathrm{Cl_2} + \mathrm{M}$, при котором избыточная энергия передается объекту M (третьей частице или стенке сосуда). Поэтому узкие сосуды или инертные примеси "гасят" цепные реакции.

По особенностям стадии развития цепи цепные реакции делятся на ***неразветвленные*** и ***разветвленные***.

В неразветвленной цепи одна активная частица при своем взаимодействии вызывает образование только одной новой активной частицы.

ПРИМЕР:

При облучении смеси водорода и хлора

$$\mathrm{Cl_2} + h\nu \to 2\dot{\mathrm{Cl}} \qquad (1)$$

$$\dot{\mathrm{Cl}} + \mathrm{H_2} \to \mathrm{HCl} + \dot{\mathrm{H}} \qquad (2)$$

$$\dot{\mathrm{H}} + \mathrm{Cl_2} \to \mathrm{HCl} + \dot{\mathrm{Cl}} \qquad (3)$$

$$\dot{\mathrm{Cl}} + \mathrm{H_2} \to \mathrm{HCl} + \dot{\mathrm{H}} \qquad (2)$$

. . . .

$$\dot{\mathrm{Cl}} + \dot{\mathrm{Cl}} + \mathrm{M} \to \mathrm{Cl_2} + \mathrm{M} \qquad (4)$$

$$\dot{\mathrm{H}} + \dot{\mathrm{H}} + \mathrm{M} \to \mathrm{H_2} + \mathrm{M} \qquad (5)$$

Зарождение цепи — стадия (1). Развитие цепи — стадии (2) и (3). Обрыв цепи — стадии (4) и (5). Большая экзотермичность реакции — 92,3 кДж/моль — приводит к быстрому разогреву смеси и взрыву.

Разветвленная цепная реакция происходит, когда в результате одного элементарного акта генерируются две или более активных частиц.

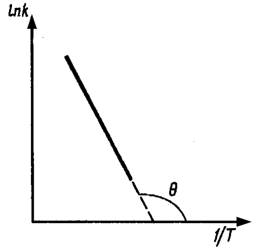
можно пользоваться.

Энергию активации E и предэкспоненциальный множитель A определяют следующими способами.

Прологарифмированное уравнение Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R}\frac{1}{T}$$

в координатах $(\ln k, 1/T)$ представляет собой уравнение прямой.



Тангенс угла θ наклона этой прямой определяется энергией активации

$$\mathrm{tg}\,\theta = -\frac{E}{R} \quad \Rightarrow \quad E = -R\,\mathrm{tg}\,\theta$$

Предэкспоненциальный множитель определяем по формуле

$$\ln A = \ln k + \frac{E}{R}\frac{1}{T}$$

Энергию активации можно рассчитать, измерив константу скорости при двух температурах

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E}{R}\frac{1}{T_1} \quad \text{и} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E}{R}\frac{1}{T_2}$$

Вычитая из правого уравнения левое, получаем

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

откуда

$$E = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}$$

Предэкспоненциальный множитель снова определяем по формуле

$$\ln A = \ln k + \frac{E}{R}\frac{1}{T}$$

11. (∗) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ — ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ПО ВЕЩЕСТВУ, ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО МНОЖИТЕЛЯ — МЕТОДОМ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.

Рассмотрим специальным образом подобранные ***неизотермические*** условия протекания реакции.

Пусть во время протекания реакции температура со временем повышается с постоянной скоростью (***линейный нагрев***)

$$T(t) = T(0) + \Theta t \qquad \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \Theta = \mathrm{const}$$

Кинетическое уравнение для элементарной реакции n-го порядка

$$\mathrm{B} \to \text{Продукты}$$

имеет вид

$$w = \frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc^n \quad \text{или} \quad -\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc^n$$

Поскольку концентрация c вещества B является функцией температуры, которая, в свою очередь, является функцией времени $c = c(T(t))$, то

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}T}\Theta$$

и используя уравнение Аррениуса $k = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, получим

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}T}\Theta = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot c^n$$

Выразим c и $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}T}$ ***через степень превращения вещества*** $\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0}$ и ***температурный коэффициент степени превращения вещества*** $\gamma = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}$

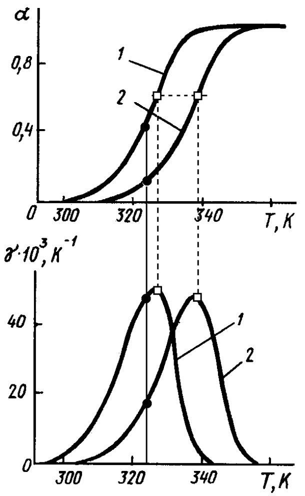
$$c = c_0(1-\alpha) \quad \text{и} \quad \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}(c_0(1-\alpha))}{\mathrm{d}T} = -c_0\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = -c_0\gamma$$

Теперь уравнение $-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}T}\Theta = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot c^n$ примет вид

$$c_0\gamma\Theta = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot c_0^n(1-\alpha)^n$$

или

$$\gamma\Theta = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot(1-\alpha)^n c_0^{n-1}$$



Экспериментально измерим зависимости $\alpha = \alpha(T)$ и $\gamma = \gamma(T)$ (помним, что температура сама является линейной функцией времени $T = T(t)$).

График $\alpha = \alpha(T)$ изображается S-образной кривой, а график $\gamma = \gamma(T)$ — кривой с максимумом (в точке перегиба на кривой $\alpha = \alpha(T)$).

На каждом графике представлены ***две кривые***, полученные при ***двух разных скоростях*** Θ_1 и Θ_2 ***нагрева***.

Запишем уравнение Аррениуса для двух режимов нагрева

$$\gamma_1\Theta_1 = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)\cdot(1-\alpha_1)^n c_0^{n-1}$$

$$\gamma_2\Theta_2 = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right)\cdot(1-\alpha_2)^n c_0^{n-1}$$

разделим и прологарифмируем обе части

$$\frac{\gamma_2\Theta_2}{\gamma_1\Theta_1} = \exp\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}\right)\cdot\frac{(1-\alpha_2)^n}{(1-\alpha_1)^n}$$

$$\begin{cases} \mathrm{A} + \mathrm{A} \underset{k_Д}{\overset{k_A}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}^* + \mathrm{A} & (1) \\ \mathrm{A}^* \xrightarrow{k_P} \text{Продукты} & (2) \end{cases}$$

где A — неактивная молекула, A^* — активная молекула, k_A — константа скорости процесса активации, $k_Д$ — константа скорости процесса дезактивации, k_P — константа превращения (распада) активных молекул в продукты реакции.

При стационарном процессе скорость активации равна скорости дезактивации и распада

$$k_A c^2 = k_Д c c^* + k_P c^*$$

Откуда

$$c^* = \frac{k_A c^2}{k_Д c + k_P}$$

Поэтому скорость реакции первого порядка (2) $w = k_P c^*$

$$w = \frac{k_A c^2}{1 + \frac{k_Д c}{k_P}}$$

В случае $k_P \ll k_Д$ или c велика, то $1 + \frac{k_Д c}{k_P} \approx \frac{k_Д c}{k_P}$ и $w = \frac{k_A k_P}{k_Д} c$

Процесс кинетически является реакцией ***первого*** порядка.

В случае $k_P \gg k_Д$ или c мала, то $1 + \frac{k_Д c}{k_P} \approx 1$ и $w = k_A c^2$

Процесс кинетически является реакцией ***второго*** порядка.

Именно поэтому ***при малых концентрациях*** (или давлении) уменьшается дезактивация возбужденных молекул при соударениях и реакция идет по кинетическому уравнению ***второго*** порядка.

При повышении концентрации (или давления) возбужденные молекулы чаще дезактивируются, при этом доля активных молекул остается постоянной, их число пропорционально концентрации и реакция идет по кинетическому уравнению ***первого*** порядка.

21. ЦЕПНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.

Цепными называются реакции, продуктами которых являются химически активные частицы, стимулирующие повторное протекание реакции.

К цепным реакциям относятся реакции сгорания топлива, окисления молекулярным кислородом, хлорирования, бромирования, многие процессы полимеризации, крекинг тяжелых нефтепродуктов, процессы получения ядерной энергии и др.

Во всякой цепной реакции можно выделить ***три стадии***:

(1) зарождение цепи, (2) развитие цепи, (3) обрыв цепи

Зарождение цепи начинается с образования химически активных частиц — радикалов, возбужденных частиц, ионов.

концентрации $K_c^{\neq}$

$$K_c^{\neq} = K_0^{\neq}\left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{\Delta\nu\neq}$$

где $\Delta G_0^{\neq}$ — изменение энергии Гиббса, p_i^0 — стандартное парциальное давление, $\Delta\nu^{\neq}$ — изменение числа молей в процессе активации реакции.

Тогда ***для мономолекулярной реакции*** $\Delta\nu^{\neq}$=0, $K_c^{\neq} = K_0^{\neq}$

$$k(T) = \chi\frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT}\right) = \chi\frac{k_B T}{h}\cdot\exp\left(\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT}\right)$$

Таким образом, ***фактор соударений*** — $A = \frac{k_B T}{h} = \frac{RT}{N_A h}$,

стерический фактор — $P = \exp\left(\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}\right)$.

Для бимолекулярной реакции, протекающей в газовой фазе $\Delta\nu^{\neq} = 1 - 2 = -1$

$$k(T) = \chi\frac{k_B T}{h}\frac{RT}{p^0}\exp\left(-\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT}\right) = \chi\frac{k_B T}{h}\cdot\frac{RT}{p^0}\cdot\exp\left(\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT}\right)$$

где p^0=1 бар=100 кПа=1 атм.

Энтальпия активации $\Delta H_0^{\neq}$ связана с ***энергией активации*** E

$$E = \Delta H_0^{\neq} + RT$$

Действительно

$$k = \chi\frac{k_B T}{h}K_c^{\neq} \;\Rightarrow\; \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\ln k = \ln\chi\frac{k_B}{h} + \ln T + \ln K_c^{\neq}\right) \;\Rightarrow\; \frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{T} + \frac{\mathrm{d}\ln K_c^{\neq}}{\mathrm{d}T}$$

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \;\Rightarrow\; \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}\right) \;\Rightarrow\; \frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E}{RT^2}$$

$-\ln K_0^{\neq} = \frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT} - \frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}$ $\Rightarrow$ (учитывая $\mathrm{d}\ln K_P^{\neq} = \mathrm{d}\ln K_c^{\neq}$) $\Rightarrow \frac{\mathrm{d}\ln K_c^{\neq}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT^2}$

Следовательно

$$\frac{E}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT^2} \quad \text{или} \quad E = \Delta H_0^{\neq} + RT$$

20. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ.

В случае мономолекулярной реакции

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{Продукты},$$

согласно теории Линдемана, распад исходного вещества является сложным процессом, состоящим из (1) бимолекулярной стадии активации–дезактивации и (2) мономолекулярного превращения активных частиц

$$\ln\frac{\gamma_2\Theta_2}{\gamma_1\Theta_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) + n\ln\left(\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}\right)$$

Если теперь на кривых 1 и 2 выбрать ***по две точки*** (α_1, T_1), (α_2, T_2), (γ_1, T_1), (γ_2, T_2) ***при одной температуре*** $T_1 = T_2$, тогда для выбранных режимов нагрева со скоростями Θ_1 и Θ_2 мы ***можем определить порядок реакции*** n по веществу B

$$\ln\frac{\gamma_2\Theta_2}{\gamma_1\Theta_1} = n\ln\left(\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}\right) \quad \text{или} \quad n = \ln\frac{\gamma_2\Theta_2}{\gamma_1\Theta_1}\left(\ln\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}\right)^{-1}$$

Для определения ***энергии активации*** выберем на графике $\alpha = \alpha(T)$ две точки (α_1, T_1), (α_2, T_2) с одинаковыми значениями $\alpha_1 = \alpha_2$, а на кривых $\gamma = \gamma(T)$ значения γ_1 и γ_2 при этих же температурах. Тогда

$$E = R\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{\gamma_2\Theta_2}{\gamma_1\Theta_1}$$

При этом чтобы определить величину энергии активации ***не нужно знать*** порядок реакции n по веществу B.

Если ***порядок*** реакции ***заранее известен***, то величину энергии активации можно определить, проведя измерения только при одном способе нагрева (например, кривые 1). Тогда для двух температур (при условии $\Theta_1 = \Theta_2$) получаем

$$\ln\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) + n\ln\left(\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}\right)$$

или

$$E = R\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\left(\ln\frac{\gamma_2}{\gamma_1} - n\ln\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}\right)$$

12. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ.

Сложными реакциями называются реакции, состоящие из нескольких элементарных стадий.

Любую сложную реакцию ***можно представить в виде комбинации*** следующих типов простейших сложных реакций: ***двусторонних***, ***параллельных*** и ***последовательных*** реакций.

Модельными являются реакции, которые протекают в ***стационарных*** условиях и одна из стадий сложной реакции является ***лимитирующей***.

Лимитирующей стадией сложной реакции ***называется*** элементарная стадия, которая ***определяет*** кинетические закономерности протекания всей реакции ***в целом***.

Для последовательных реакций лимитирующей является стадия, константа скорости которой ***намного меньше*** констант скоростей остальных стадий.

Для параллельных реакций лимитирующей является стадия, константа скорости которой ***намного больше*** констант скоростей для других параллельных стадий.

Стационарными называются условия протекания реакции в ***открытой*** системе, при которых сохраняется постоянство концентрации промежуточных веществ.

Квазистационарными называются условия протекания реакции в ***закрытой*** системе, при которых в каждый момент протекания реакции ее состояние соответствует стационарному состоянию в открытой системе.

Заметим, что использование понятия лимитирующей стадии возможно только для реакций, протекающих в стационарных (или квазистационарных) условиях.

Мы будем предполагать, что элементарные стадии сложной реакции протекают ***независимо.***

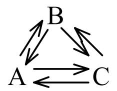
Независимость протекания элементарных стадий предполагает, что нарушения равновесия в системе, вследствие химических превращений, мгновенно восстанавливается. Это предположение верно для большинства реакций на практике и не верно для разного рода "экстремальных" ситуаций (например для плазмохимических реакций).

13. ПРИНЦИП ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ.

Для реакции, состоящей из двух последовательных двухсторонних стадий

$$\mathrm{A} \underset{w_{-1}}{\overset{w_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \underset{w_{-2}}{\overset{w_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{C}$$

можно представить ситуацию, при которой кроме превращения вещества A в C через B, реализуется и непосредственная реакция $\mathrm{A} \Leftrightarrow \mathrm{C}$



Однако при такой циклической ситуации не может быть реализовано состояние равновесия.

Это является следствием принципа детального равновесия: ***при равновесии в химической реакции любая элементарная стадия протекает с одинаковой скоростью как слева направо, так и справа налево.***

Поэтому в ситуации обратной

$$\mathrm{C} \underset{w_2}{\overset{w_{-2}}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \underset{w_1}{\overset{w_{-1}}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}$$

вещество C, являясь исходным, превращается в вещество A по тому же механизму и через то же промежуточное вещество B.

14. ДВУСТОРОННИЕ РЕАКЦИИ.

Двусторонней (другое название — обратимая) ***элементарной реакцией первого порядка*** называется реакция, состоящая из прямой и обратной элементарных реакций первого порядка.

$$\mathrm{A}_1 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_2$$

где k_+ и k_- — константы скорости соответственно прямой и обратной элементарных стадий. (Пример — изомеризация).

Скорость двусторонней реакции равна разности скоростей прямой и

свободы).

$$\tilde{K}_c^{\neq} = \frac{\tilde{Q}^{\neq}}{Q_{\text{реагентов}}} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right)$$

где $Q_{\text{реагентов}}$ — произведение полных статистических сумм реагентов, $E_0^{\neq}$ — энергия активации при T=0 К.

Полные статистические суммы можно представить в виде произведения сумм, соответствующих различным видам движения молекул — поступательному, электронному, вращательному и колебательному.

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{вращ}} Q_{\text{колеб}}$$

Поступательная сумма по состояниям для частицы массой m

$$Q_{\text{пост}} = \sqrt{\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^3}$$

Электронная сумма по состояниям при обычных температурах принимается постоянной и равной вырожденности основного электронного состояния

$$Q_{\text{эл}} = g_0$$

Вращательная сумма по состояниям для двухатомной молекулы

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{8\pi r^2 k_B T}{\sigma h^2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

где $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса молекулы, r — межъядерное расстояние, $\sigma = 1$ для несимметричных молекул (AB) и $\sigma = 2$ для симметричных молекул (AA).

Для линейных многоатомных молекул вращательная сумма по состояниям пропорциональна T, а для нелинейных молекул — $T^{3/2}$.

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

$$Q_{\text{колеб}} = \prod_{i=1}^{n} \left(1 - \exp\left\{-\frac{hc\nu_i}{k_B T}\right\}\right)^{-1}$$

где n — число колебаний (для линейной молекулы, состоящей из N атомов, $n = 3N - 5$, для нелинейной молекулы $n = 3N - 6$), c — скорость света, ν_i — частоты колебаний (в см$^{-1}$).

Константу скорости можно выразить через изменение термодинамических функций при образовании активированного комплекса (разность термодинамических функций активированного комплекса и исходных веществ).

Учитываем уравнение изотермы химической реакции при образовании активированного комплекса из исходных веществ в ***стандартном*** состоянии

$$\Delta G_0^{\neq} = -RT \ln K_0^{\neq}$$

общее термодинамическое соотношение

$$\Delta G_0^{\neq} = \Delta H_0^{\neq} - T\Delta S_0^{\neq}$$

и связь между константами скорости, выраженными через давления $K_0^{\neq}$ и

$$w = \chi \frac{c^{\neq}}{\tau} = \chi \frac{c^{\neq}}{\delta} \upsilon^{\neq}$$

где $c^{\neq}$ — концентрация активированных комплексов (число элементарных актов реакции за время τ) в 1 м^3, χ — ***трансмиссионный коэффициент***, равный доле активированных комплексов, которые с перевала P переходят в долину P_2 — распадаются на конечные продукты реакции (при этом $(1-\chi)$ комплексов скатывается обратно в долину P_1, распадаясь на исходные вещества).

Для бимолекулярной реакции

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \to \mathrm{AB}^{\neq} \to \text{Продукты}$$
$$c_1 \quad c_2 \quad c^{\neq}$$

скорость w (с учетом $w = \chi \frac{c^{\neq}}{\tau} = \chi \frac{c^{\neq}}{\delta} \upsilon^{\neq}$) равна

$$w = k c_1 c_2 = \chi \frac{c^{\neq}}{\delta} \upsilon^{\neq}$$

Откуда

$$k = \frac{\chi \upsilon^{\neq}}{\delta} \frac{c^{\neq}}{c_1 c_2} = \chi \frac{1}{\tau} K^{\neq}$$

Предположим (хоть это и не верно для самопроизвольно протекающей слева направо реакции $\mathrm{A} + \mathrm{B} \to \mathrm{AB}^{\neq} \to \text{Продукты}$), что в ходе реакции достигнуто состояние ***близкое к равновесному***, когда можно определить константу равновесия образования активированного комплекса

$$K_c^{\neq} = \frac{c^{\neq}}{c_1 c_2}$$

которая выражается через эффективные суммы по состояниям активированного комплекса $Q^{\neq}$ и исходных веществ Q_1 и Q_2. Существенно в этом то, что, выделив из суммы по состояниям активированного комплекса $Q^{\neq} = Q_{\text{п}}^{\neq} \widetilde{Q}^{\neq}$ ту сумму по состояниям $Q_{\text{п}}^{\neq}$, соответствующую дополнительной внутренней поступательной степени свободы вдоль координаты реакции, мы можем, пользуясь результатами статистической термодинамики, рассчитать сомножитель

$$\frac{Q_{\text{п}}^{\neq}}{\tau} = \frac{Q_{\text{п}}^{\neq} \upsilon^{\neq}}{\delta} = \frac{k_B T}{h} = \frac{RT}{N_A h}$$

где h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана.

Таким образом, уравнение $k = \chi \frac{1}{\tau} K^{\neq}$ будет иметь вид

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \widetilde{K}_c^{\neq}$$

где $\widetilde{K}_c^{\neq}$ — константа равновесия между исходными веществами и активированным комплексом (без одной внутренней поступательной степени

обратной элементарных реакций

$$w = w_+ - w_- = k_+ c_1 - k_- c_2$$

где c_1 и c_2 — концентрации веществ A_1 и A_2 в момент времени t

Для реакции $\mathrm{A}_1 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_2$ уменьшение концентрации $x = c_{01} - c_1$ вещества A_1 равно увеличению концентрации $x = c_2 - c_{02}$ вещества A_2 к моменту времени t. Отсюда

$$w = \frac{1}{(-1)} \frac{\mathrm{d} c_1}{\mathrm{d} t} = \frac{\mathrm{d} x}{\mathrm{d} t}$$

$$\frac{\mathrm{d} x}{\mathrm{d} t} = k_+ (c_{01} - x) - k_- (c_{02} + x)$$

В состоянии равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, соответственно скорость двусторонней реакции равна нулю

$$w_+ = w_- \qquad \text{и} \qquad w = \frac{\mathrm{d} x}{\mathrm{d} t} = 0$$

При достаточно долгом $t \to \infty$ протекании реакции $\mathrm{A}_1 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_2$ наступает состояние равновесия, в котором $x = x_\infty = \mathrm{const}$ и $\left.\frac{\mathrm{d} x}{\mathrm{d} t}\right|_{x = x_\infty} = 0$. при этом

$$k_+ (c_{01} - x_\infty) - k_- (c_{02} + x_\infty) = 0$$

и состояние равновесие можно охарактеризовать ***константой равновесия***

$$K = \frac{c_{02} + x_\infty}{c_{01} - x_\infty} = \frac{k_+}{k_-}$$

при этом

$$x_\infty = \frac{k_+ c_{01} - k_- c_{02}}{k_+ + k_-}$$

Решим ***кинетическое уравнение*** $\frac{\mathrm{d} x}{\mathrm{d} t} = k_+ (c_{01} - x) - k_- (c_{02} + x)$

$$\frac{\mathrm{d} x}{\mathrm{d} t} = k_+ (c_{01} - x) - k_- (c_{02} + x) = (k_+ c_{01} - k_- c_{02}) - (k_+ + k_-) x =$$

$$= (k_+ + k_-) \left(\frac{(k_+ c_{01} - k_- c_{02})}{(k_+ + k_-)} - x \right) = (k_+ + k_-)(x_\infty - x)$$

$$\frac{\mathrm{d} x}{x_\infty - x} = (k_+ + k_-) \mathrm{d} t$$

$$\int_0^t (k_+ + k_-) \mathrm{d} t = \int_0^x \frac{\mathrm{d} x}{x_\infty - x}$$

$$(k_+ + k_-) t = -\ln(x_\infty - x)\Big|_0^x = -\ln(x_\infty - x) - (-\ln x_\infty) = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

$$\frac{x_\infty - x}{x_\infty} = \exp[-(k_+ + k_-)t]$$

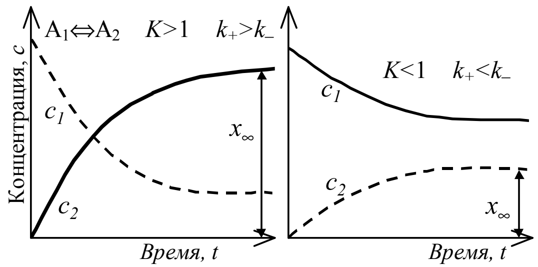
$$x = x_\infty\left(1 - e^{-(k_+ + k_-)t}\right)$$

Соответственно

$$c_1 = c_{01} - x = c_{01} - x_\infty\left(1 - e^{-(k_+ + k_-)t}\right)$$

$$c_2 = c_{02} + x = c_{02} + x_\infty\left(1 - e^{-(k_+ + k_-)t}\right)$$

Зависимость концентрации c_1 исходного вещества A_1 и c_2 продукта реакции A_2 от времени t для обратимой реакции первого порядка $\mathrm{A}_1 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_2$ для случаев $K > 1$ и $K < 1$ представлена на рисунке.



Если скорость обратной элементарной реакции ***значительно меньше*** скорости прямой реакции $w_+ >> w_-$, то такую реакцию можно считать ***практически односторонней***. При этом

$$k_+(c_{01} - x) >> k_-(c_{02} + x)$$

Следовательно, практически односторонними будут все двухсторонние реакции, у которых большие значения c_{01} и k_+ (или K) и малые значения c_{02}, k_- и x.

В частности, ***в начальный период реакции***, когда изменение концентрации x еще мало, любая двусторонняя реакция является практически односторонней.

С другой стороны, ***при приближении к концу реакции*** (при $t \to \infty$) в любой системе устанавливается состояние равновесия, и все стадии сложной реакции становятся двухсторонними, в которых скорости прямых и обратных реакций выравниваются.

Заметим, что выражение $K = \dfrac{k_+}{k_-}$ для константы равновесия двусторонней реакции справедливо ***только для одностадийной двусторонней элементарной реакции***. Уже для сложной реакции, состоящей из двух последовательных элементарных стадий первого порядка

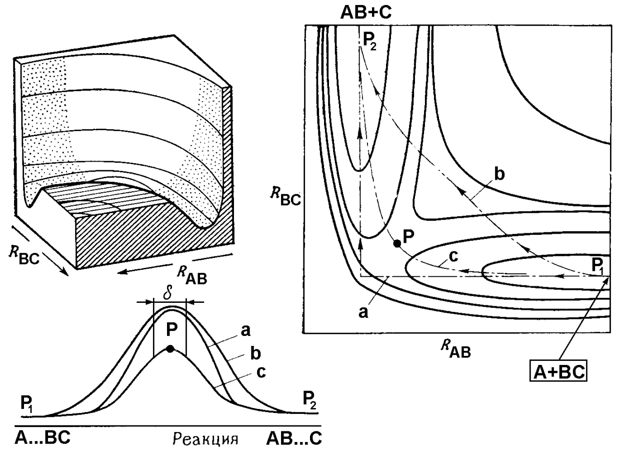
$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{C}$$

константа равновесия связана со всеми четырьмя константами скорости

проходит через активированный комплекс $\mathrm{ABC}^{\neq}$

$$\mathrm{A} + \mathrm{BC} \to \mathrm{ABC}^{\neq} \to \mathrm{AB} + \mathrm{C}$$

при этом расстояние между A и B уменьшается, а расстояние между B и C растет. Хорошей иллюстрацией для данного случая является ***трехмерная диаграмма***, на двух координатных осях которой наносят расстояния между атомами R_{AB} и R_{BC} (считая атомы расположенными на одной прямой), а отвечающую им энергию откладывают вдоль третьей координаты. Трехмерную диаграмму удобно представлять в виде ***контурной диаграммы*** (карты поверхности потенциальной энергии).



На энергетической карте в долине P_1 система $\mathrm{A} + \mathrm{BC}$ находилась до реакции, в долине P_2 находится система $\mathrm{AB} + \mathrm{C}$ возникшая после реакции. ***Наиболее выгодный энергетический путь*** из долины P_1 в долину P_2 проходит по маршруту c ***через*** самую низкую (***седловую***) точку P перевала.

В некоторой окрестности δ точки P расположена область существования активированного комплекса $\mathrm{ABC}^{\neq}$, который ***"движется"*** вдоль пути реакции по энергетической поверхности, тогда как стабильные молекулы находятся в долинах.

Особенность активированного комплекса — у него на одну колебательную степень свободы меньше, чем у обыкновенных (в данном случае линейных трехатомных) молекул, а именно, не учитывается то колебание, которое приводит к распаду активированного комплекса.

С другой стороны, он имеет дополнительную (к трем обычным) внутреннюю поступательную степень свободы соответствующую "движению" вдоль пути реакции.

Среднее время жизни активированного комплекса

$$\tau = \frac{\delta}{\upsilon^{\neq}}$$

где $\upsilon^{\neq}$ — средняя скорость прохождения активированным комплексом вершины потенциального барьера P.

Скорость реакции (число актов реакции в единице объема за единицу времени)

$$z_a = -\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = -N_A\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t}$$

Скорость бимолекулярной реакции $\mathrm{A}+\mathrm{B}\to\text{Продукты}$

$$w = -\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = \frac{z_a}{N_A} = \frac{1}{N_A}N_A^2 c_1 c_2 \pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{пр}}}}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

С другой стороны, по закону действующих масс

$$w = kc_1c_2$$

Следовательно, ***константа скорости***

$$k = N_A\pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8R}{\pi M_{\text{пр}}}}\sqrt{T}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Таким образом, мы получили уравнение Аррениуса

$$k = A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

с предэкспоненциальным множителем — ***фактором соударений*** —

$$A = N_A\pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8R}{\pi M_{\text{пр}}}}\sqrt{T}$$

слабо зависящим от температуры.

Вследствие упрощений, которые были использованы в теории активных столкновений, в реальных реакциях предэкспоненциальные множители ***сильно отличаются*** от рассчитанных теоретически.

В связи с этим в уравнение Аррениуса вводится дополнительный множитель P, учитывающий отклонение теоретических расчетов от опытных данных. Этот множитель называется ***стерическим*** или ***энтропийным фактором***.

$$k = P\cdot A\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Стерический фактор ***сильно отличается от единицы*** при (1) неблагоприятной ориентации молекул друг относительно друга, (2) при туннельном преодолении активационного барьера, (3) при образовании сильно возбужденных неустойчивых продуктов реакции, которые могут вновь превратиться в молекулы исходного вещества.

В теории активных столкновений стерический фактор представляет собой ***эмпирический поправочный коэффициент***.

Теория активных столкновений показала, что элементарная химическая реакция протекает через стадию активации реагирующих молекул. Но из-за своей схематичности она зачастую противоречила с опытом.

19. ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ЭЙРИНГА И ПОЛЯНИ.

Дальнейшее развитие представлений о механизме химической реакции было развито в теории активированного комплекса, математически оформленную в виде теории абсолютных скоростей реакций Эйрингом и Поляни.

Согласно теории активированного комплекса реакция

$$\mathrm{A}+\mathrm{BC}\to\mathrm{AB}+\mathrm{C}$$

$$K = \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}} = K_1K_2$$

А для более сложных случаев константы скорости k реакций зависят от концентраций компонентов, и кинетические уравнения являются слишком сложными для аналитического решения.

15. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.

Параллельной называется реакция, в которой исходное вещество претерпевает одновременное изменение ***по нескольким путям*** с образованием ***разных*** продуктов. ***Например***, разложение гидроксиламина может протекать по двум путям
$$\begin{cases}3\mathrm{NH_2OH} = \mathrm{NH_3} + \mathrm{N_2} + 3\mathrm{H_2O}\\ 4\mathrm{NH_2OH} = 2\mathrm{NH_3} + \mathrm{N_2O} + 3\mathrm{H_2O}\end{cases}$$

Рассмотрим параллельную гомогенную реакцию в закрытой системе, состоящую из двух мономолекулярных элементарных односторонних реакций первого порядка по исходному веществу A

$$\mathrm{A}\to\begin{cases}\xrightarrow{k_1}\mathrm{B}\\ \xrightarrow{k_2}\mathrm{D}\end{cases}$$

Пусть c_{01} и $c_{02}=c_{03}=0$ — начальные концентрации веществ A, B и D.

Система кинетических уравнений для данного случая

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = -k_1c_1 - k_2c_1 & (1)\\[2ex] \dfrac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t} = k_1c_1 & (2)\\[2ex] \dfrac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t} = k_2c_1 & (3)\end{cases}$$

Интегрируем кинетическое уравнение для вещества A

$$\frac{\mathrm{d}c_1}{c_1} = -(k_1+k_2)\,\mathrm{d}t \quad\Rightarrow\quad \int_{c_{01}}^{c_1}\frac{\mathrm{d}c}{c} = -\int_0^t(k_1+k_2)\,\mathrm{d}t$$

$$\ln\frac{c_1}{c_{01}} = -(k_1+k_2)t$$

$$c_1 = c_{01}\,\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}$$

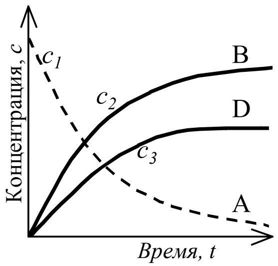
Подставляемэто решение в скорости получения веществ B и D (2) и (3).

$$\mathrm{d}c_2 = k_1c_{01}\,\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\mathrm{d}t \qquad \mathrm{d}c_3 = k_2c_{01}\,\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\mathrm{d}t$$

$$\int_0^{c_2}\mathrm{d}c = k_1c_{01}\int_0^t\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\mathrm{d}t \qquad \int_0^{c_3}\mathrm{d}c = k_2c_{01}\int_0^t\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\mathrm{d}t$$

$$c_2 = \frac{k_1c_{01}}{k_1+k_2}\left(1-\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\right) = \frac{k_1(c_{01}-c_1)}{k_1+k_2}$$

$$c_3 = \frac{k_2c_{01}}{k_1+k_2}\left(1-\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\right) = \frac{k_2(c_{01}-c_1)}{k_1+k_2}$$



Зависимость концентраций реагентов от времени для случая $k_1 > k_2$ приведена на рисунке.

Интегральной селективностью процесса σ при наличии нескольких параллельных реакций называется отношение концентрации основного (полезного) продукта к сумме концентраций всех продуктов, полученных в результате процесса.

Для данного случая интегральная селективность получения вещества B

$$\sigma = \frac{c_2}{c_2 + c_3} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

остается постоянной на протяжении всего времени протекания реакции.

16. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.

Рассмотрим гомогенную реакцию в закрытой системе с двумя односторонними мономолекулярными элементарными стадиями.

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{P} \xrightarrow{k_2} \mathrm{B}$$

$$c_1 \quad c_3 \quad c_2$$

В произвольный момент времени t концентрация исходного вещества A — c_1, продукта реакции B — c_2 и промежуточного вещества P — c_3.

Пусть c_{01} и $c_{02} = c_{03} = 0$ — начальные концентрации веществ A, B и P.

Система кинетических уравнений для данного случая

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_1 & (1) \\ \dfrac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t} = k_1 c_1 - k_2 c_3 & (2) \\ \dfrac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t} = k_2 c_3 & (3) \end{cases}$$

Интегрируем уравнение (1) для ***исходного вещества*** A

$$\int_{c_{01}}^{c_1} \frac{\mathrm{d}c}{c} = -k_1 \int_0^t \mathrm{d}t \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{c_1}{c_{01}} = -k_1 t$$

$$c_1 = c_{01}\,\mathrm{e}^{-k_1 t}$$

Тогда уравнение (2) для ***промежуточного вещества*** P

$$\frac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t} + k_2 c_3 = k_1 c_{01}\,\mathrm{e}^{-k_1 t}$$

Решение этого уравнения

$$c_3 = c_{01}\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}\right)$$

Действительно, подставим решение и сократим $k_1 c_{01}$

относительные скорости $\upsilon_{\text{отн}}$ которых лежат в пределах от $\upsilon_{\text{отн}}$ до $\upsilon_{\text{отн}} + \mathrm{d}\upsilon_{\text{отн}}$

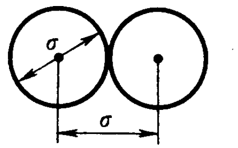
$$\mathrm{d}n_{\upsilon_{\text{отн}}} = n_0 F(\upsilon_{\text{отн}})\,\mathrm{d}\upsilon_{\text{отн}}$$

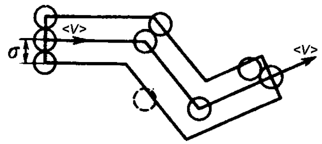
$$F(\upsilon_{\text{отн}}) = \left(\frac{m_0}{4\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0\upsilon^2}{4kT}\right) 4\pi\upsilon_{\text{отн}}^2$$

Средняя относительная скорость молекул идеального газа

$$\langle\upsilon_{\text{отн}}\rangle = \int_0^\infty \upsilon_{\text{отн}} F(\upsilon_{\text{отн}})\,\mathrm{d}\upsilon_{\text{отн}} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{2}\langle\upsilon\rangle$$

Минимальное расстояние σ, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется ***эффективным диаметром молекулы***.





Произведение $\pi\sigma^2$ называется ***сечением соударений***.

При своем движении за единицу времени молекула столкнется со всеми молекулами, попавшими в объем ломаного цилиндра

$$V = \pi\sigma^2\langle\upsilon_{\text{отн}}\rangle.$$

Число соударений в единицу времени (частота соударений)

$$z = n_0\pi\sigma^2\langle\upsilon_{\text{отн}}\rangle$$

Для бимолекулярной реакции

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \text{Продукты}$$

необходимо использовать

средний эффективный диаметр двух молекул — $\sigma_{12} = \dfrac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$

приведенную массу молекул — $m_{\text{пр}} = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$,

и приведенную молярную массу — $M_{\text{пр}} = \dfrac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$.

Число столкновений молекул A и B в единице объема за единицу времени (иногда называют частотой соударений) будет равно

$$z_{12} = n_1 n_2 \pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{\text{пр}}}} = N_A^2 c_1 c_2 \pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{\text{пр}}}} = N_A^2 c_1 c_2 \pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{пр}}}}$$

где $n_1 = c_1 N_A$ и $n_2 = c_2 N_A$ — число частиц данного типа в 1 м^3 смеси.

Активными столкновениями из них будут только те, суммарная энергия частиц в которых, превышает энергию активации E_a. По закону Больцмана ***число активных столкновений***

$$z_a = z_{12}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

С другой стороны, число активных столкновений равно числу прореагировавших молекул

медленно.

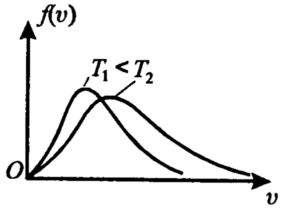
18. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ.

Простейшей моделью, объясняющей механизм протекания химической реакции, является ***теория активных столкновений*** (или соударений) Аррениуса.

В этой теории считается, что
1) элементарные акты химического превращения происходят при столкновении частиц, обладающих кинетической энергией, превышающей среднюю энергию частиц на величину энергии активации, такие частицы называются ***активными*** частицами
2) превращение происходит в момент столкновения ***бесконечно быстро***,
3) молекулы рассматриваются как ***бесструктурные*** материальные точки.

Чтобы определить число молекул, при соударении которых их суммарная энергия превышает среднюю на энергию активации воспользуемся ***законом Максвелла распределения молекул по скоростям***.

В газе концентрацией n_0, находящемся в состоянии равновесия при данной температуре, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям. Это распределение описывается функцией $f(\upsilon)$, называемой ***функцией распределения молекул по скоростям,*** которая определяет относительное число молекул $\frac{\mathrm{d}n(\upsilon)}{n_0}$, массой m_0, скорости которых лежат в интервале от υ до $\upsilon+\mathrm{d}\upsilon$, т.е.



$$\frac{\mathrm{d}n(\upsilon)}{n_0}=f(\upsilon)\,\mathrm{d}\upsilon,$$

$$f(\upsilon)=4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}\upsilon^2\exp\left(-\frac{m_0\upsilon^2}{2kT}\right)$$

Эта функция удовлетворяет ***условию нормировки***: $\int\limits_0^\infty f(\upsilon)d\upsilon=1$.

Очевидно

$$\mathrm{d}n=n_0\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m_0\upsilon^2}{2kT}\right)4\pi\upsilon^2\,\mathrm{d}\upsilon$$

Средняя скорость частиц идеального газа

$$\langle\upsilon\rangle=\int\limits_0^\infty\upsilon\frac{\mathrm{d}n}{n_0}=\int\limits_0^\infty\upsilon f(\upsilon)\,\mathrm{d}\upsilon=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Относительное движение двух частиц с массами m_1 и m_2 эквивалентно движению одной частицы с приведенной массой $m_{\text{пр}}=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$. Для однородного газа $m_1=m_2=m_0$ и $m_{\text{пр}}=\frac{m_0}{2}$. Доля молекул $\mathrm{d}n_{\upsilon_{\text{отн}}}/n_0$,

$$c_{01}\frac{k_1}{k_2-k_1}\left(-k_1\,e^{-k_1t}+k_2\,e^{-k_2t}\right)+k_2c_{01}\frac{k_1}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}\right)=k_1c_{01}\,e^{-k_1t}$$

$$\frac{1}{k_2-k_1}\left(-k_1\,e^{-k_1t}+k_2\,e^{-k_2t}+k_2\,e^{-k_1t}-k_2\,e^{-k_2t}\right)=e^{-k_1t}$$

$$\frac{1}{k_2-k_1}\left(k_2\,e^{-k_1t}-k_1\,e^{-k_1t}\right)=e^{-k_1t}$$

Выражение для концентрации c_2 ***продукта реакции*** B получим из ***уравнения материального баланса***

$$c_{01}-c_1=c_2+c_3$$

Откуда

$$c_2=c_{01}-c_1-c_3$$

Подставляем $c_1=c_{01}\,e^{-k_1t}$ и $c_3=c_{01}\frac{k_1}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}\right)$

$$c_2=c_{01}-c_{01}\,e^{-k_1t}-c_{01}\frac{k_1}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}\right)$$

$$c_2=c_{01}\left(1-e^{-k_1t}-\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right)$$

$$c_2=c_{01}\left(1-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right)$$

На кинетической кривой для промежуточного вещества P имеется максимум. Его координаты получаем из условия $\frac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t}=0$

$$c_{01}\frac{k_1}{k_2-k_1}\left(-k_1\,e^{-k_1t}+k_2\,e^{-k_2t}\right)=0\quad\Rightarrow\quad k_1\,e^{-k_1t}=k_2\,e^{-k_2t}$$

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

$$c_{3\max}=c_3(t_{\max})=c_{01}\frac{k_1}{k_2-k_1}\left(\exp\left(-k_1\frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2-k_1}\right)-\exp\left(-k_2\frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2-k_1}\right)\right)=$$

$$=c_{01}\frac{k_1}{k_2-k_1}\left\{\exp\left(\ln\left\{\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_1}{k_1-k_2}}\right\}\right)-\exp\left(\ln\left\{\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}}\right\}\right)\right\}=$$

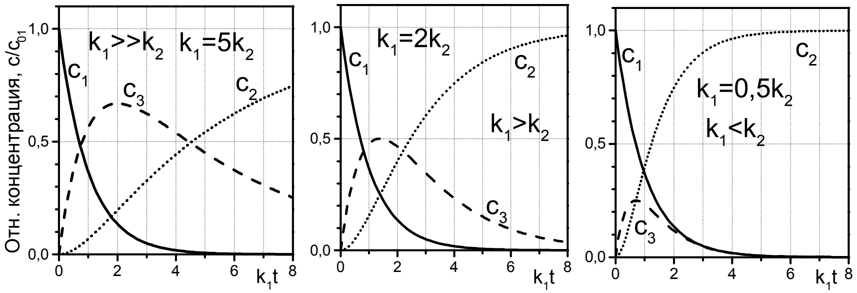
$$=\frac{c_{01}k_1}{k_2-k_1}\left(\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_1}{k_1-k_2}}-\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}}\right)=\frac{c_{01}k_1}{k_2-k_1}\left(\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}+1}-\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}}\right)=$$

$$=\frac{c_{01}k_1}{k_2-k_1}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}}\left(\frac{k_2}{k_1}-1\right)=\frac{c_{01}k_1}{k_2-k_1}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}}\left(\frac{k_2-k_1}{k_1}\right)=c_{01}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}}$$

Итак

$$c_{3\max} = c_{01}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}} = c_{01}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{\frac{k_2}{k_1}}{1-\frac{k_2}{k_1}}}$$

Максимум кинетической кривой для промежуточного вещества P в безразмерных координатах $\left(c_3/c_{01}, k_1 t\right)$ зависит только от отношения k_2/k_1. С ростом k_2/k_1 максимум становится ниже и смещается в сторону начала координат.



17. (*) ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.

Для большинства сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, кинетические уравнения обычно ***настолько сложны***, что их можно точно решить только численным интегрированием.

В то же время, ***если*** разные константы скорости, входящие в эти уравнения, ***отличаются друг от друга во много раз***, то при решении кинетических уравнений используют ***приближенные методы***.

Мы рассмотрим два основных метода — (1) ***метод квазистационарных*** (иногда просто — стационарных) ***концентраций*** и (2) ***квазиравновесное приближение*** — на примере кинетической схемы:

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{P} \xrightarrow{k_2} \mathrm{B} \qquad (*)$$

$$c_1 \quad c_3 \quad c_2$$

1. Приближение квазистационарных концентраций

Приближение квазистационарных концентраций применяют в том случае, когда в ходе реакции образуются ***неустойчивые промежуточные вещества***.

Если скорость распада этих веществ намного превышает скорость их образования $k_2 >> k_1$, то ***концентрация*** промежуточных веществ в любой момент времени ***мала***.

Раз мала концентрация, то мала и скорость ее изменения, которую приближенно принимают равной нулю $c_3 = 0$.

Условие квазистационарности позволяет выражать концентрацию промежуточных веществ через концентрации исходных веществ и тем самым упрощать кинетические уравнения.

Для реакции (*) система кинетических уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_1 + k_{-1} c_3 & (1) \\ \dfrac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t} = k_1 c_1 - k_{-1} c_3 - k_2 c_3 & (2) \\ \dfrac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t} = k_2 c_3 & (3) \end{cases}$$

Если $k_2 >> k_1$, то P — ***неустойчивое промежуточное вещество***, концентрацию которого можно считать ***квазистационарной***:

$$\frac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t} = k_1 c_1 - k_{-1} c_3 - k_2 c_3 \approx 0$$

Откуда

$$c_3 = c_1 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}$$

Скорость образования продукта реакции B равна

$$w = \frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t} = k_2 c_3 = c_1 \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \qquad (**)$$

Таким образом, мы (1) выразили скорость реакции через концентрацию исходного вещества, (2) установили порядок реакции (первый) и (3) выразили эффективную константу скорости реакции $k = \dfrac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$ через константы скорости отдельных элементарных реакций.

Приближение квазистационарных концентраций обычно применяется к реакциям с участием ***свободных радикалов***, которые представляют собой реакционноспособные неустойчивые частицы.

2. Квазиравновесное приближение

Квазиравновесное приближение применяют в том случае, когда одна из реакций — обратимая, причем равновесие ***быстро устанавливается*** и ***медленно разрушается***. Для приведенной выше схемы (*) это означает, что $k_2 << k_{-1}$. Тогда концентрацию c_3 промежуточного продукта P можно выразить через константу равновесия:

$$c_3 = K c_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} c_1$$

Скорость реакции равна

$$w = \frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t} = k_2 c_3 = c_1 \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \qquad (***)$$

Опять, как и в приближении квазистационарных концентраций, мы получили реакцию первого порядка, однако с несколько отличающейся эффективной константой скорости. Уравнение (**) сводится к уравнению (***) при условии, что $k_2 << k_{-1}$.

Приближение квазистационарных концентраций и квазиравновесное приближение ***в некотором смысле противоположны друг другу***.

Приближение квазистационарных концентраций применимо тогда, когда промежуточное вещество распадается ***быстро***.

Квазиравновесное приближение — тогда, когда оно распадается