

## Предисловие

Настоящий курс лекций основан автором на опыте преподавания химической кинетики сначала в Московском физико-техническом институте (МФТИ), где он вел семинарские и лабораторные занятия, а затем в Новосибирском государственном университете (НГУ), где он читал лекции.

Курс построен в соответствии с классическим подходом школы лауреата Нобелевской премии акад. Н. Н. Семенова к химической кинетике как науке о скоростях и механизмах химических реакций. При подготовке курса автор ставил перед собой задачу продемонстрировать студентам, как один из красивейших разделов современной физической химии – химическая кинетика – строится из простейших принципов и выводов предшествующих курсов физико-химических дисциплин: курсов молекулярной и статистической физики, строения вещества и химической термодинамики.

При подготовке данного курса автор использовал монографии В. И. Веденеева, Я. С. Лебедева и С. Г. Энтелеса «Лекции по химической кинетике» (вводный курс) (М.: МФТИ, 1974); Н. М. Эмануэля и Д. Г. Кнорре «Курс химической кинетики» (М.: Высш. шк., 1984); В. Н. Кондратьева и Е. Е. Никитина «Кинетика и механизм газофазных реакций» (М.: Наука, 1974); С. Глесстона, К. Лейдлера и Г. Эйринга «Теория абсолютных скоростей химических реакций» (М.: Иностран. лит., 1948); С. Г. Энтелеса и Р. П. Тигера «Кинетика реакций в жидкой фазе» (М.: Химия, 1973). В то же время изложение материала во многих разделах данного курса лекций отличается от принятого в указанных монографиях. Это продиктовано желанием сделать курс достаточно строгим и в то же время максимально понятным для студентов-химиков.

С другой стороны, в настоящий курс включены новые научные результаты, полученные в самое последнее время. Примерами являются данные § 4.8 о кинетике туннельных реакций (См.: Khairutdinov R. F., Zamaraev K. I., Zhdanov V. P. *Electron Tunneling in Chemistry. Chemical Reactions over Large*

Distances, Amsterdam; Oxford; N. Y.; Tokyo: Elsevier, 1989) и данные § 4.9 об экспериментальном изучении переходного состояния при помощи фемтосекундной лазерной спектроскопии (См.: Mokhtari A., Cong P., Herek J. L. & Zewail A. H., Direct femtosecond mapping of trajectories in a chemical reaction // Nature. 1990. Vol. 348, 15 November. P. 225–227).

Автор глубоко благодарен д-ру физ.-мат. наук В. П. Жданову и д-ру хим. наук Е. Н. Савинову, которые взяли на себя труд ознакомиться с рукописью данного курса лекций и высказали ряд ценных замечаний. Автор благодарит также канд. хим. наук Т. П. Минюкову, Н. В. Ложкину и Н. С. Крылову за большую помощь в подготовке рукописи к печати.

К. И. Замараев

## **Предисловие ко второму изданию**

Прошло 10 лет с момента первого издания курса лекций по химической кинетике, подготовленного К. И. Замараевым. За это время курс приобрел заслуженную популярность у студентов ФЕН НГУ, многие из которых считают его одним из основных пособий и в своей научной работе. В качестве примера можно привести случаи, когда выпускники, уезжая учиться в аспирантурах зарубежных вузов, ксерокопировали курс лекций, переводя его в компактный электронный формат.

Поэтому при подготовке переиздания курса лекций был сохранен стиль изложения, выбранный К. И. Замараевым. Незначительной доработке были подвергнуты некоторые разделы курса, а также внесены дополнения, касающиеся протекания реакции при постоянном давлении и автоколебательных реакций.

А. Г. Окунев

# Глава 1

## Введение

### § 1.1. Предмет химической кинетики

Химическая кинетика – **наука о скоростях и механизмах химических реакций.**

В отличие от термодинамики, химическая кинетика изучает протекание химических реакций **во времени.**

Химическая кинетика решает следующие задачи, перечисленные в порядке сложности их решения:

**1. Установление экспериментальным путем зависимости между скоростью химической реакции и условиями ее проведения,** т. е. концентрацией реагентов и продуктов, концентрацией катализатора (если он есть в системе), температурой, давлением и т. д.

На основе этого дается **количественное описание** хода химической реакции во времени в виде **математических формул**, называемых **кинетическими уравнениями.** Знание этих уравнений позволяет **оптимизировать** химический процесс, т. е.:

а) вести его в условиях, обеспечивающих **максимальный выход целевых продуктов, минимальный выход побочных продуктов и минимальный расход реагентов.** Это **снижает расход сырья, улучшает качество** продукта за счет уменьшения содержания примесей, **повышает экологическую безопасность** процесса;

б) вести процесс при оптимальных температуре  $T$  и давлении  $P$ . Оптимизация  $T$  **снижает расход энергии** на проведение процесса. Расход энергии можно также снизить, если добиться совмещения его эндотермических и экзотермических стадий. Оптимизация  $P$  **снижает капитальные затраты** на строительство реакторов.

Знание кинетических закономерностей важно также при **хранении и эксплуатации** химических продуктов, когда надо

замедлить их деструкцию. Это важно, например, при хранении пищевых продуктов, лекарств, топлив, полимеров.

2. **Установление механизма** химической реакции, т. е. выяснение элементарных стадий, из которых она состоит, и идентификация активных промежуточных частиц, ответственных за осуществление этих стадий. Знание механизмов позволяет сознательно **управлять** процессом.

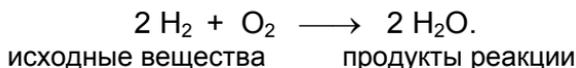
3. Установление связи между **строением** химических соединений и их **реакционной способностью**. Знание такой связи позволяет предсказывать химические свойства веществ, целенаправленно искать новые химические реакции, новые вещества с ожидаемым комплексом свойств. Большая роль в решении этой задачи отводится **теоретическим** методам расчета констант скорости элементарных реакций и теоретическим методам расчета кинетики сложных реакций как совокупности элементарных реакций разных типов.

В сжатой форме эти три основные задачи химической кинетики можно сформулировать так: **изучение химических превращений, предсказание их и управление ими.**

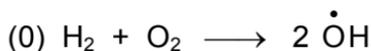
## § 1.2. Основные понятия химической кинетики

1. **Механизм химической реакции** – это совокупность стадий, из которых она складывается.

*Пример.* Реакция окисления водорода кислородом. Стехиометрическое уравнение:

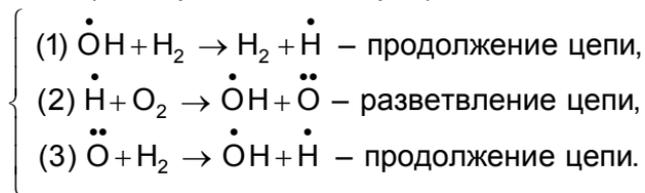


Механизм реакции:



– зарождение цепи.

Звено цепи (повторяется *много* раз):

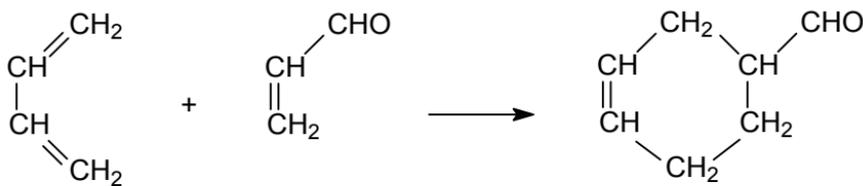


и т. д.

Это – разветвленный цепной механизм. За открытие разветвленных цепных реакций советский ученый акад. Н. Н. Семенов и английский ученый С. Хиншельвуд были удостоены Нобелевской премии. Звено цепи повторяется много раз, пока не погибнут в побочных реакциях **промежуточные частицы** – атомы  $\dot{\text{H}}$ ,  $\ddot{\text{O}}$  и свободный радикал  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , или пока не израсходуется хотя бы одно из исходных веществ.

**2. Простые и сложные реакции.** Простыми называются реакции, состоящие только из одной стадии. Сложными называются реакции, состоящие из двух и более стадий.

Пример **простой** реакции – реакция **Дильса–Альдера**:



Пример **сложной** реакции – окисление  $\text{H}_2$  кислородом.

**3. Скорость химической реакции** – это число актов превращения в единице объема в единицу времени.

Например, для реакции



где  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты, скорость

$$W = -\frac{1}{v_A V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{v_B V} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \dots$$

$$= \frac{1}{v_x V} \cdot \frac{dN_x}{dt} = \frac{1}{v_y V} \cdot \frac{dN_y}{dt} = \dots \quad (1.1)$$

Здесь  $N_i$  – число молекул  $i$ -го вещества, находящихся в системе;  $V$  – объем системы;  $t$  – время. Все  $N_i$  являются функциями от  $t$ .  $V$  также может быть функцией от  $t$ .

При  $V = \text{const}$   $V$  можно внести под знак дифференциала. При этом, учитывая, что  $\frac{N_i}{V} = C_i$ , где  $C_i$  – концентрация вещества  $i$ , получаем

$$W = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}, \quad (1.2a)$$

если  $i$ -е вещество **исходное**, и

$$W = \frac{1}{v_j} \cdot \frac{dC_j}{dt}, \quad (1.2b)$$

если  $j$ -е вещество – **продукт реакции**.

**4. Кинетическое уравнение** – это уравнение, описывающее зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси.

**5. Порядок реакции.** Если зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ представить в виде

$$W = k \prod_{i=1}^n C_i^{n_i}, \quad (1.3a)$$

то величину  $n_i$  называют **порядком реакции по веществу  $i$** . Для сложных реакций часто приходится пользоваться другим, эквивалентным определением, которое не опирается на конкретный вид зависимости скорости реакции от концентрации:

$$n_i = \left( \frac{\partial \ln(W)}{\partial \ln(C_i)} \right)_{C_{j \neq i}}. \quad (1.3b)$$

Сумму порядков по всем веществам

$$n = \sum_{i=1}^{n_i} n_i$$

называют **порядком реакции**.

**6. Константа скорости** химической реакции и энергия активации. Множитель  $k$  в уравнении (1.3а) называют константой скорости.

Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрации всех реагирующих веществ, равной единице;  $k$  не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от температуры.

В большом числе случаев зависимость  $k$  от  $T$  может быть приближенно описана уравнением Аррениуса:

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

где  $T$  – абсолютная температура,  $A$  и  $E$  – параметры, в первом приближении не зависящие от  $T$ .

Параметр  $E$  называется **энергией активации**, а параметр  $A$  – **предэкспоненциальным множителем**. Иногда предэкспоненциальный множитель обозначают не через  $A$ , а через  $k_0$ . Тогда уравнение Аррениуса принимает вид

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}. \quad (1.4a)$$

Появление энергии активации в выражении (1.4а) для константы скорости обусловлено тем, что профиль потенциальной энергии для химической реакции (рис. 1.1) содержит барьер (или барьеры). Только частицы с достаточно большой энергией способны преодолеть эти барьеры.

Для практических расчетов энергии активации часто оказывается удобной формула

$$RT^2 \frac{d \ln(k)}{dT} = E, \quad (1.4б)$$

которую используют для оценки энергии активации сложной реакции.



Рис. 1.1. Профиль потенциальной энергии для химической реакции

**7. Элементарные акты химического превращения и элементарные реакции.** Понятие элементарного акта возникло при рассмотрении химических превращений на атомно-молекулярном уровне.

Каждое единичное превращение исходной или промежуточной частицы (молекулы, иона, свободного радикала, комплекса и т. п.) называется **элементарным актом**.

Совокупность однотипных элементарных актов называют **элементарной реакцией** или **элементарной стадией**.

В ходе элементарной реакции преодолевается только один потенциальный барьер (рис. 1.2, а) или ни одного (см. рис. 1.2, б).

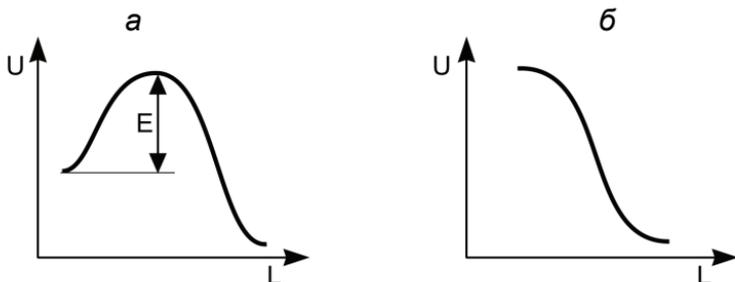
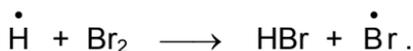


Рис. 1.2. Возможные профили потенциальной энергии для элементарной реакции

Пример реакции типа «а»:



Пример реакции типа «б»:



В последней реакции атом Ag нужен для того, чтобы обеспечить отвод большого количества энергии, выделяющейся при рекомбинации.

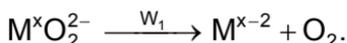
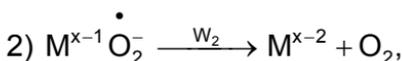
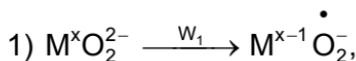
**Различие между простой и элементарной реакцией** состоит в том, что простая реакция иногда может состоять из нескольких элементарных. Например, реакция окисления пероксид-аниона  $\text{O}_2^{2-}$  в координационной сфере атома металла  $\text{M}^x$  со степенью окисления X может протекать по двум механизмам.

I. В одну элементарную стадию двухэлектронного переноса:



В этом случае реакция будет одновременно и **простой**, и **элементарной**.

II. В две элементарные стадии одноэлектронного переноса:



Если  $W_2 \gg W_1$ , то кинетика суммарной реакции при механизме II будет такой же, как при механизме I, и исследователь может не заметить двухстадийности процесса. В этом случае реакция по механизму II будет **простой**, но не **элементарной**.

В зависимости от числа молекул, участвующих в элементарной реакции, она может быть **мономолекулярной**, **бимолекулярной** или **тримолекулярной**.

Элементарные реакции более высокой молекулярности не наблюдаются ввиду малой статистической вероятности одновременного столкновения четырех частиц. Поэтому реакции с участием более чем трех частиц всегда **не элементарные**.

**8. Замкнутые и открытые системы.** **Замкнутой** называется система, в которой отсутствует материальный обмен с окружающей средой.

С точки зрения химии, важнейшей особенностью замкнутых систем является то обстоятельство, что изменение количества какого-либо вещества в них происходит **только** в результате химического превращения.

**Открытой** называется система, в которой имеет место материальный обмен с окружающей средой.

Важнейшим примером открытых систем являются живые организмы, для которых непрерывный материальный обмен с внешней средой является необходимым условием существования.

## **Глава 2**

### **Формальная кинетика простых реакций**

**Формальная кинетика** – это раздел кинетики, рассматривающий временной ход превращений вне связи с конкретной природой объектов, участвующих в превращении. Для формальной кинетики важна лишь математическая форма уравнений, описывающих кинетику превращения, но не детальная природа превращения. Например, в заключительном параграфе этой главы будет показано, что формальная кинетика одинакова для двух таких разных процессов, как распад или изомеризация молекул (это – химические процессы) и радиоактивный распад атомных ядер (это – физический процесс).

#### **§ 2.1. Закон действующих масс**

Кинетический закон действующих масс был сформулирован в 60-е гг. XIX в. Тогда его формулировали так: скорость химической реакции пропорциональна концентрации взаимодействующих частиц.

Сегодня ясно, что в такой формулировке закон действующих масс справедлив только для простых реакций, т. е. он формулируется так: **скорость простой химической реакции**

## **пропорциональна концентрации взаимодействующих частиц.**

Интуитивно закон действующих масс кажется очевидным и можно было бы принять его за аксиому. Однако в действительности закон действующих масс является следствием более общего постулата о независимости элементарных превращений.

### **Постулат о независимости элементарных превращений.**

Примем, что вероятность того, что с данной частицей нечто происходит в данный момент времени, не зависит ни от того, что происходит в те же моменты времени с другими частицами, ни от того, что происходит с данной и другими частицами в другие моменты времени. Например, вероятность того, что данное ядро распадается (например, испускает  $\alpha$ -частицу), не зависит от того, распадается (распалось или распадется) в этот или другие моменты времени соседнее ядро.

Покажем, что этот постулат приводит к закону действующих масс.

### **2.1.1. Дифференциальная форма закона действующих масс**

Начнем вывод закона действующих масс с рассмотрения мономолекулярных реакций.

#### **а) Мономолекулярные реакции**

Рассмотрим необратимое мономолекулярное превращение частиц А в частицы В:



В химической кинетике под необратимостью мы всегда будем понимать возможность пренебречь скоростью обратной реакции, что выполняется, если система далека от термодинамического равновесия.

Будем следить за частицей А. Обозначим через  $P(t)$  вероятность того, что за время  $t$  ее превращение произошло. Тогда  $1 - P(t) = \bar{P}(t)$  – вероятность того, что за время  $t$  превращение не произошло.

Вследствие независимости превращений в разные моменты времени

$$\bar{P}(t + \Delta t) = \bar{P}(t) \cdot \bar{P}(\Delta t).$$

Пусть  $\bar{P}(t)$  – гладкая непрерывная функция, тогда ее можно разложить в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} d\bar{P}(t) &= \bar{P}(t + dt) - \bar{P}(t) = \bar{P}(t) \cdot \bar{P}(dt) - \bar{P}(t) = \\ &= \bar{P}(t) \cdot (\bar{P}(0) + \bar{P}'(0)dt - 1) = \bar{P}(t) \cdot \bar{P}'(0)dt. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\frac{d\bar{P}(t)}{dt} = \bar{P}(t) \cdot \bar{P}'(0) = -k_1 \cdot \bar{P}(t),$$

где  $k_1 = -\bar{P}'(0)$ , а знак «минус» выбран, поскольку константа скорости должна быть неотрицательным числом. Интегрируя это дифференциальное уравнение, имеем

$$\bar{P}(t) = e^{-k_1 t}.$$

Пусть  $N_0$  – начальное число частиц A, а  $N(t)$  – их число в момент времени  $t$  (т. е. текущее число частиц A). Тогда, если  $N(t)$  достаточно велико,

$$\bar{P}(t) = \frac{N(t)}{N_0}$$

и

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_1 \cdot N(t).$$

При  $V = \text{const}$ , поделив обе части уравнения на  $V$  и приняв во внимание, что  $\frac{N(t)}{V} = C(t)$ , получим

$$\boxed{\frac{dC(t)}{dt} = -k_1 \cdot C(t)}. \quad (2.1)$$

Это и есть закон действующих масс для мономолекулярных реакций в дифференциальной форме. Он имеет вид дифференциального уравнения первого порядка.

Размерность константы скорости  $[k_1] = [t^{-1}] = [c^{-1}]$ .

## б) Бимолекулярные реакции

Рассмотрим бимолекулярную реакцию



в системе с  $V = \text{const}$ .

Будем следить за частицей A.

Так как превращение происходит только в паре A + B, то вероятность  $P_A(\Delta t)$  превращения A за время  $\Delta t$  равняется произведению вероятностей следующих двух **независимых событий**:

- 1) A находится рядом (в контакте) с B (вероятность  $P_{A+B}$ );
- 2) находящиеся рядом частицы A + B реагируют (вероятность  $P(\Delta t)$ ).

Таким образом, вероятность превращения A:

$$P_A(\Delta t) = P_{A+B} \cdot P(\Delta t).$$

Для вычисления  $P_{A+B}$  введем понятие об эффективном объеме  $V^*$ , в котором происходит взаимодействие. Например, для частиц сферической формы  $V^*$  можно представить следующим образом (рис. 2.1).

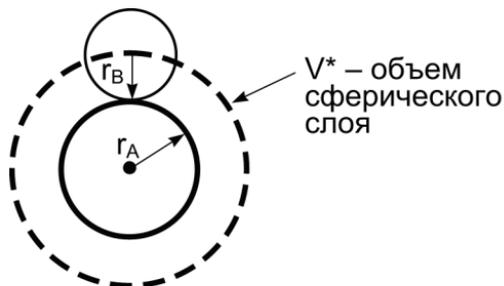


Рис. 2.1. Эффективный объем  $V^*$  для частиц сферической формы

Вероятность того, что в объеме  $V^*$  находится хотя бы одна частица B:

$$P_{A+B} = C_B \cdot V^* \quad (\text{при } C_B \cdot V^* \ll 1).$$

Здесь единицей измерения концентрации  $C_B$  является число молекул в единице объема.  $C_B$  является функцией времени, т. е.  $C_B = C_B(t)$ .

Это выражение для  $P_{A+B}$  легко выводится следующим образом. Будем считать нашу систему изотропной и выделим в ней единичный объем  $V_0 = 1$ . В этом объеме имеется  $C_B$  частиц В. Вероятность найти  $i$ -ю частицу В в объеме  $V^*$ :

$$P_{A+B}^{(i)} = \frac{V^*}{V_0} = V^* .$$

Вероятность найти произвольную частицу В в объеме  $V^*$ :

$$P_{A+B} = \sum P_{A+B}^{(i)} = C_B \cdot V^* .$$

Это равенство справедливо, если  $C_B \cdot V^* \ll 1$ , т. е. когда можно пренебречь попаданием в объем  $V^*$  одновременно двух и более частиц В по сравнению с вероятностью попадания только одной частицы. В этом случае можно считать, что  $P_{A+B}$  совпадает с вероятностью найти хотя бы одну частицу В в объеме  $V^*$  рядом с частицей А.

Концентрация таких пар частиц:

$$C_{A+B}(t) = C_A(t) \cdot P_{A+B}(t) = C_A(t) \cdot C_B(t) \cdot V^* .$$

Реакцию между находящимися в контакте частицами А и В можно рассматривать как мономолекулярное превращение комплекса (А + В). Закон действующих масс применительно к этому комплексу имеет вид

$$\frac{dC_{A+B}(t)}{dt} = -k_1 \cdot C_{A+B}(t) .$$

Учитывая, что А и В гибнут, только если они находятся в комплексе, получаем

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{dC_{A+B}(t)}{dt} = -k_1 \cdot C_{A+B}(t) .$$

Так как  $C_{A+B}(t) = C_A(t) \cdot C_B(t) \cdot V^*$ , то

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = -k_1 \cdot V^* \cdot C_A(t) \cdot C_B(t),$$

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = -k_2 \cdot C_A(t) \cdot C_B(t), \quad (2.2)$$

где  $k_2 = k_1 \cdot V^*$ .

Это – закон действующих масс для бимолекулярной реакции в дифференциальной форме. Он имеет вид кинетического уравнения второго порядка. Размерность константы скорости  $[k_2] = [k_1 \cdot l^3] = [c^{-1} \cdot cm^3]$ .

### в) Тримолекулярные реакции

Рассмотрим тримолекулярную реакцию



в системе с  $V = \text{const}$ .

Будем следить за частицей A.

Вероятность  $P_A(\Delta t)$  превращения A за время  $\Delta t$  равняется произведению вероятностей двух независимых событий:

1) все три частицы A, B и C находятся рядом внутри эффективного реакционного объема  $V^*$  (вероятность  $P_{A+B+C}$ );

2) тройка находящихся рядом частиц A + B + C реагирует (вероятность  $P_A(\Delta t)$ ).

Считая попадание частиц B и C в объем  $V^*$  рядом с A независимыми событиями, находим вероятность того, что в объеме вокруг A находится по одной частице B и C:

$$P_{A+B+C} = C_B \cdot V^* \cdot C_C \cdot V^*$$

(при  $C_B \cdot V^*, C_C \cdot V^* \ll 1$ ).

Тогда концентрация таких троек частиц

$$C_{A+B+C}(t) = C_A \cdot C_B \cdot C_C \cdot (V^*)^2.$$

Рассматривая реакцию в комплексе (A + B + C) как мономолекулярную, можно записать закон действующих масс для комплекса:

$$\frac{dC_{A+B+C}(t)}{dt} = -k_1 \cdot C_{A+B+C}(t).$$

Учитывая, что А, В и С гибнут, только если они находятся в комплексе, получаем

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{dC_C(t)}{dt} = \frac{dC_{A+B+C}(t)}{dt} = -k_1 \cdot (V^*)^2 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C$$

$$\downarrow$$

$$\boxed{\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{dC_C(t)}{dt} = -k_3 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C}, \quad (2.3)$$

где  $k_3 = k_1 \cdot (V^*)^2$ .

Это – закон действующих масс для тримолекулярной реакции в дифференциальной форме. Он имеет вид кинетического уравнения третьего порядка.

Размерность константы скорости  $[k_3] = [k_1 \cdot V^{*2}] = [k_1 \cdot l^6][c^{-1} \cdot cm^6]$ .

### 2.1.2. Закон действующих масс для реакций на поверхности твердого тела

Такие реакции лежат в основе гетерогенного катализа.

#### а) Взаимодействие молекул газа с однородной поверхностью

Рассмотрим взаимодействие частиц А с некоторой однородной поверхностью  $\bar{s}$  в системе с постоянным объемом V:



Этот процесс можно рассматривать как состоящих из двух независимых событий:

1) попадание А в объем  $V^* = S \cdot \lambda^*$  вблизи поверхности, где  $\lambda^*$  – эффективная толщина реакционного слоя, S – площадь поверхности (рис. 2.2);

2) реакция А с поверхностью внутри реакционного объема.

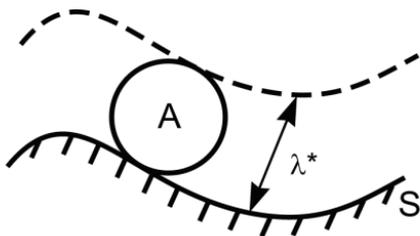


Рис. 2.2. Эффективный объем  $V^*$  для реакции на поверхности

Формально данная реакция аналогична рассмотренной выше бимолекулярной реакции, и закон действующих масс для нее можно записать в виде

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot V^* \cdot C_A \cdot C_S = -k_1 \cdot S \cdot \lambda^* \cdot C_A \cdot C_S,$$

где вместо концентрации вещества В стоит концентрация  $C_S$ .

Мы рассматриваем всю поверхность как одну частицу, поэтому  $C_S = 1/V$  и

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot \lambda^* \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A,$$

или

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A. \quad (2.4)$$

Константа скорости

$$k_S = k_1 \cdot \lambda^*$$

имеет размерность

$$[k_S] = [t^{-1} \cdot l] = [c^{-1} \cdot cm].$$

Таким образом, скорость рассматриваемой гетерогенной реакции пропорциональна отношению  $S/V$ . Наличие множителя  $S/V$  в выражении (2.4) для  $C_A$  отражает, во-первых, тот факт, что гибель А идет только на поверхности, поэтому ее скорость пропорциональна  $S$ . Кроме того, чем больше объем системы  $V$ , тем в меньшей мере гибель А на поверхности скажется на концентрации А в объеме. Поэтому скорость обратно пропорциональна  $V$ .

### **б) Бимолекулярная реакция между молекулами газа и адсорбированными молекулами**

Рассмотрим реакцию



между молекулами А, находящимися в газовой фазе, и молекулами В, адсорбированными на поверхности. Данную реакцию можно рассматривать как реакцию частиц А с однородной поверхностью площадью  $S_B$ :

$$S_B = \theta_B \cdot S,$$

где  $S$  – полная площадь поверхности, а  $\theta_B$  – доля поверхности, занятая частицами  $B_S$ . Тогда уравнение (2.4) принимает вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B. \quad (2.5)$$

Выведем теперь уравнение для  $\frac{d\theta_B}{dt}$ .

Для этого обозначим через  $V^* = \sigma^* \cdot \lambda^*$  реакционный объем вокруг частицы  $B_S$ . Здесь  $\sigma^*$  – площадь поверхности, занимаемая одной частицей  $B_S$ , а  $\lambda^*$  имеет тот же смысл, что в пункте «а» данного параграфа.

$N_o = \frac{S}{\sigma^*}$  – число центров адсорбции для молекул  $B_S$ , а

$N_o \cdot \theta_B = \theta_B \cdot \frac{S}{\sigma^*} = N_{B_S}$  – число частиц  $B_S$ .

Очевидно, что

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_{B_S}}{dt}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{B_S}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{S}{\sigma^*} \cdot \frac{d\theta_B}{dt}, \\ &\quad \downarrow \\ \frac{d\theta_B}{dt} &= \frac{V}{S} \cdot \sigma^* \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{V}{S} \cdot \sigma^* \cdot k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B = \\ &= -k_S \cdot \sigma^* \cdot C_A \cdot \theta_B = -k_1 \cdot \lambda^* \cdot \sigma^* \cdot C_A \cdot \theta_B = -k_1 \cdot \frac{V^*}{\lambda^*} \cdot C_A \cdot \theta_B = -k_2 \cdot C_A \cdot \theta_B. \end{aligned}$$

Итак, закон действующих масс для рассматриваемой системы имеет вид

$$\begin{cases} \frac{d\theta_B}{dt} = -k_2 \cdot C_A \cdot \theta_B, \\ \frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B. \end{cases} \quad (2.6)$$

Как и ранее, размерность  $[k_2] = [c^{-1} \cdot \text{см}^3]$ .

Величину  $\theta_B = \frac{N_{B_s}}{N_o}$  часто называют покрытием поверхности частицами  $B_s$ .  $\theta_B$  изменяется в интервале  $0 \leq \theta_B \leq 1$ .

## в) Взаимодействие молекул газа с неоднородной поверхностью

Пусть поверхность является неоднородной и состоит из  $n$  различных участков, каждый из которых однороден.

*Пример.* Поверхность катализатора Pt/SiO<sub>2</sub> содержит участки четырех типов (рис. 2.3), т. е.  $n = 4$ :

- 1) атомы O поверхности SiO<sub>2</sub>;
- 2) группы OH поверхности SiO<sub>2</sub> (результат гидролиза поверхности);
- 3) Pt<sup>0</sup> – платина в состоянии, близком к металлической Pt;
- 4) Pt<sup>δ+</sup> – платина в состоянии с дефицитом электронной плотности.

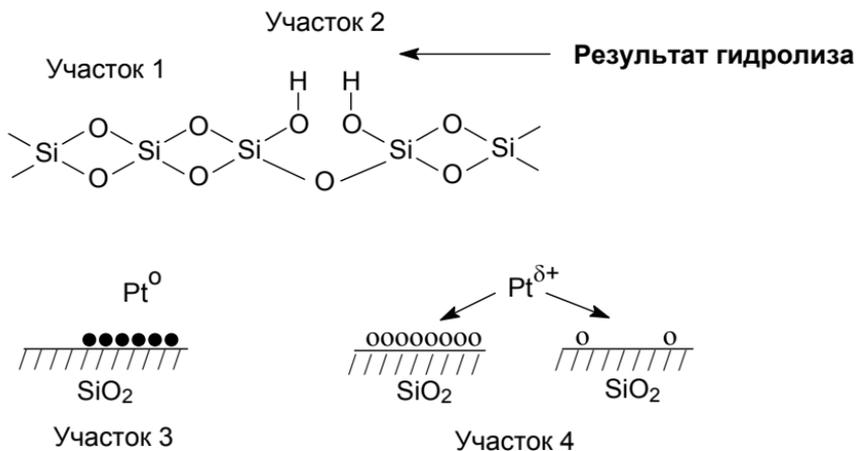


Рис. 2.3. Различные участки поверхности катализатора Pt/SiO<sub>2</sub>

В этом случае закон действующих масс надо записать по-разному для каждого из однородных участков

$$\left( \frac{dC_A}{dt} \right)_i = -k_{S_i} \cdot \frac{S_i}{V} \cdot C_A \quad (2.7)$$

Здесь  $\left( \frac{dC_A}{dt} \right)_i$  – скорость гибели A на  $i$ -м участке.

Учитывая независимость событий гибели на различных участках, для полной скорости гибели А получим

$$\frac{dC_A}{dt} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{dC_A}{dt} \right)_i = - \left( \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^n k_{S_i} \cdot S_i \right) \cdot C_A \cdot k_{эф}$$

Вновь получим закон действующих масс с эффективной константой скорости

$$k_{эф} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^n k_{S_i} \cdot S_i$$

Размерность  $[k_{эф}] = [c^{-1}]$ ,  $[k_{S_i}] = [c^{-1} \cdot см]$ .

### г) Бимолекулярная реакция в адсорбированном слое

Рассмотрим бимолекулярную реакцию  $A_S + B_S \rightarrow X$  между двумя частицами А и В, адсорбированными на поверхности твердого тела (рис. 2.4).

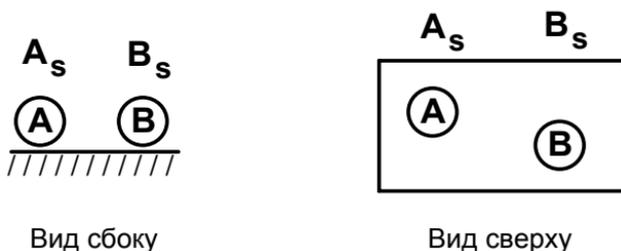


Рис. 2.4. Схематическое изображение адсорбированных молекул  $A_S$  и  $B_S$

В этом случае надо повторить вывод закона действующих масс для бимолекулярной реакции в газах с той лишь разницей, что вместо эффективного реакционного объема  $V^*$  следует ввести эффективную реакционную площадку  $\sigma^*$ , а вместо объемных концентраций реагирующих веществ (т. е. числа частиц, отнесенного к единице объема) — их поверхностные концентрации (т. е. число частиц, отнесенное к единице поверхности).

Получим

$$\frac{dC_{A_s}}{dt} = \frac{dC_{B_s}}{dt} = -k_1 \cdot \sigma^* \cdot C_{A_s} \cdot C_{B_s} = -k_{2S} \cdot C_{A_s} \cdot C_{B_s}. \quad (2.8)$$

Концентрации  $C_{A_s}$  и  $C_{B_s}$  имеют размерность

$$[C_{A_s}] = [C_{B_s}] = [\text{см}^{-2}].$$

Константа скорости  $k_{2S}$  имеет размерность

$$[k_{2S}] = [k_1 \cdot \sigma^*] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^2].$$

**Другая форма уравнения (2.8).** Обозначим через  $C_o = \frac{N_o}{S}$  поверхностную концентрацию центров адсорбции для молекул А и В. Размерность  $[C_o] = [\text{см}^{-2}]$ . Обозначим  $\theta_A = \frac{C_{A_s}}{C_o}$

– покрытие поверхности частицами  $A_s$ ,  $\theta_B = \frac{C_{B_s}}{C_o}$  – покрытие поверхности частицами  $B_s$ .

Преобразуем уравнение (2.8) из уравнения для  $C_i$  в уравнение для  $\theta_i$ . Для этого подставим в него

$$C_{A_s} = \theta_A \cdot C_o,$$

$$C_{B_s} = \theta_B \cdot C_o.$$

Получаем

$$C_o \cdot \frac{d\theta_A}{dt} = C_o \cdot \frac{d\theta_B}{dt} = -k_{2S} \cdot C_o^2 \cdot \theta_A \cdot \theta_B$$

↓

$$\boxed{\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = -k_{2\theta} \cdot \theta_A \cdot \theta_B}, \quad (2.9)$$

где  $k_{2\theta} = k_{2S} \cdot C_o$ .

Размерность  $[k_{2\theta}] = [k_{2S} \cdot C_o] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}] = [\text{с}^{-1}]$ .

### 2.1.3. Интегральная форма закона действующих масс

#### а) Мономолекулярные реакции

Интегрируя уравнение (2.1) в пределах по концентрации от  $C_0$  до  $C(t)$  и по времени от 0 до  $t$ , получаем

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k_1 t}, \quad (2.10)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация вещества А, а  $k$  имеет размерность  $c^{-1}$ ,  $[k_1] = [c^{-1}]$ .

Физический смысл константы  $k_1$  легко понять, вычислив среднее время жизни частицы А:

$$\tau_A = \int_0^{\infty} t \cdot \frac{d\bar{P}(t)}{dt} \cdot dt = \int_0^{\infty} t \cdot d\bar{P}(t) = -t \cdot \bar{P} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \bar{P} \cdot dt = \int_0^{\infty} \bar{P} \cdot dt = \frac{1}{k_1},$$
$$(\bar{P}(t) = e^{-k_1 t}).$$

Следовательно,  $1/k_1$  – это среднее время жизни частиц А. Величину  $1/k_1$  для мономолекулярных реакций также часто называют **средним временем превращения, характеристическим временем реакции или временем релаксации**.

#### б) Бимолекулярные реакции

Чтобы проинтегрировать уравнение (2.2), обозначим начальные концентрации веществ А и В через  $C_A^0 = a$ ,  $C_B^0 = b$  и введем **глубину превращения**

$$x = a - C_A = b - C_B.$$

Тогда уравнение (2.2) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a - x) \cdot (b - x),$$

или

$$k_2 dt = \frac{dx}{(a - x) \cdot (b - x)}.$$

Рассмотрим случай  $a \neq b$ .

Примем для определенности, что  $a > b$ , тогда

$$k_2 \cdot t = \int_0^x \frac{dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \cdot \ln \left( \frac{1 - \frac{x}{a}}{1 - \frac{x}{b}} \right). \quad (2.11)$$

Обозначив  $k_2 \cdot (a-b) = k'_2$ , получим

$$x = a \cdot b \cdot \frac{e^{k'_2 t} - 1}{a \cdot e^{k'_2 t} - b},$$

или

$$C_A = \frac{a-b}{a-b \cdot e^{k'_2 t}} \cdot a, \quad C_B = \frac{a-b}{a \cdot e^{k'_2 t} - b} \cdot b.$$

В этом случае величина

$$\tau = \frac{1}{k_2 \cdot (a-b)}$$

не имеет такого простого смысла, как для мономолекулярных реакций.

Однако  $\tau$  приобретает простой смысл, если  $a \gg b$ . В этом случае концентрацию  $C_A$  в уравнении (2.2) можно считать постоянной:

$$C_A(t) \approx a,$$

и уравнение (2.2) приобретает вид кинетического уравнения первого порядка с константой скорости

$$k'_2 = k_2 \cdot a$$

и характеристическим временем превращения вещества В

$$\tau_B = \frac{1}{k_2 \cdot a}.$$

Зависимость  $C_B$  от времени имеет вид

$$C_B(t) = b \cdot e^{-k_2 a t}.$$

Аналогичным образом, при  $b \gg a$  получим

$$C_B = b - \text{константа},$$

$$C_A = a \cdot e^{-k_2 b t}$$

и характеристическое время превращения

$$\tau_A = \frac{1}{k_2 \cdot b}.$$

Рассмотрим случай  $a = b$ .

Полученное решение не выполняется при  $a = b = C_0$ .  
В этом случае  $C_A(t) = C_B(t) = C(t)$  и уравнение (2.2) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= -k_2 \cdot C^2 \\ \Downarrow \\ k_2 \cdot t &= \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \end{aligned} \quad (2.12)$$

или

$$C = \frac{C_0}{1 + k_2 \cdot C_0 \cdot t}.$$

При  $t = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}$   $C = \frac{1}{2} C_0$ , т. е. время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}.$$

Рассмотрим случай реакции между одинаковыми частицами.

Для бимолекулярной реакции между одинаковыми молекулами



закон действующих масс имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -2k_2 \cdot C_A^2, \\ \Downarrow \\ C &= \frac{C_0}{1 + 2k_2 \cdot C_0 \cdot t}, \\ \Downarrow \\ \tau_{1/2} &= \frac{1}{2k_2 \cdot C_0}. \end{aligned}$$

Размерность константы скорости во всех трех случаях

$$k_2 = [t^{-1} \cdot C^1] = \begin{cases} \left[ \frac{CM^3}{c} \right], \left[ \frac{CM^3}{\text{молекул} \cdot c} \right] \\ \text{или} \\ \left[ \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot c} \right], [M^{-1} \cdot c^{-1}] \end{cases}$$

### в) Тримолекулярные и полимолекулярные реакции

Для полимолекулярной реакции



закон действующих масс в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_n \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \dots, \quad (2.13)$$

где константа скорости  $k_n = k_1 \cdot (V^*)^{n-1}$  имеет размерность

$$[k_n] = [t^{-1} \cdot C^{n-1}] = \left[ \frac{CM^{3(n-1)}}{c} \right].$$

Для тримолекулярных реакций  $n = 3$  и

$$[k_3] = \left[ \frac{CM^6}{c} \right], \left[ \frac{CM^6}{\text{молекул}^2 \cdot c} \right], \left[ \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot c} \right], [M^{-2} \cdot c^{-1}].$$

Интегральный вид уравнения (2.13) рассмотрим только для случая равных начальных концентраций  $a = b = c = \dots = C_0$ . Тогда

$$-\frac{dC}{dt} = k_n \cdot C^n$$

и

$$k_n \cdot t = - \int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = \frac{1}{n-1} \cdot \left( \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right),$$

т. е.

$$\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} = 1 + (n-1) \cdot C_0^{n-1} \cdot k_n \cdot t. \quad (2.14)$$

Найдем время полупревращения

$$2^{n-1} - 1 = (n-1) \cdot C_0^{n-1} \cdot k_n \cdot \tau_{1/2},$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot C_0^{n-1} \cdot k_n}, \quad \tau_{1/2} \approx \frac{1}{k_n \cdot C_0^{n-1}}.$$

Для  $n = 3$

$$\left(\frac{C_0}{C}\right)^2 = 1 + 2C_0^2 \cdot k_n \cdot t;$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_3 \cdot C_0^2} \approx \frac{1}{k_3 \cdot C_0^2}.$$

**2.1.4. Кинетические уравнения для заселенностей уровней и концентраций. Вывод закона Аррениуса. «Нормальные» значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса**

### 1. Заселенности уровней и концентрации. Закон Аррениуса

Применительно к химическим процессам постулат о независимости элементарных превращений предполагает, в частности, что вероятность частицы вступить в реакцию не зависит от времени. Это справедливо только в том случае, если частица все время находится в неизменном квантовом состоянии. Отсюда следует, что закон действующих масс, строго говоря, справедлив для так называемых заселенностей квантовых уровней, а не концентраций частиц. Это означает, например, что для реакции распада молекулы  $Cl_2$  на два атома  $Cl$  нужно, строго говоря, рассматривать не просто процесс  $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ , а процессы распада на атомы молекул  $Cl_2$ , находящихся во всех возможных колебательных состояниях –  $V = 0, 1, 2, \dots$  (рис. 2.5), и только для частиц с фиксированным квантовым числом  $V$  справедлив закон действующих масс.

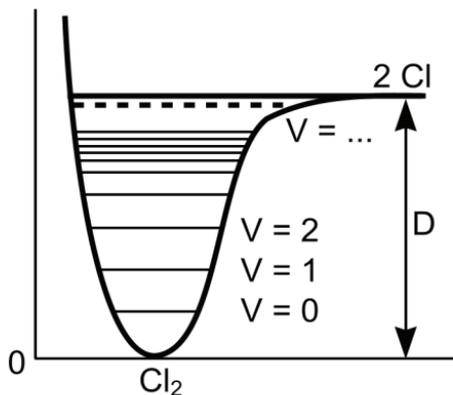


Рис. 2.5. Состояния молекулы  $\text{Cl}_2$  с различными значениями колебательного квантового числа  $V$ ,

Именно такой подход рассматривается в строгой теории элементарных процессов.

Однако, к счастью, во многих практически важных случаях ситуация упрощается благодаря применению статистической термодинамики.

*Случай 1.* Пусть распад молекулы  $\text{Cl}_2$  (или какая-нибудь другая реакция) происходит только с некоторого верхнего уровня  $V = n$ , энергия которого практически равна энергии ее диссоциации.

В равновесии концентрация  $C_{V=n}$  «активных частиц» на этом верхнем уровне может быть выражена через полную концентрацию частиц  $C$  следующим образом:

$$C_{V=n} = C \cdot \frac{g_n e^{-E_n/RT}}{F},$$

где  $F$  – сумма состояний;  $E_n$  – энергия верхнего уровня;  $g_n$  – его статистический вес.

Допустим, что химическая реакция не нарушает распределения частиц по состояниям. Тогда ее скорость

$$-\frac{dC}{dt} = k_{1(V=n)} \cdot C_{V=n} = k_{1(V=n)} \cdot \frac{g_n e^{-E_n/RT}}{F} \cdot C = k_1 \cdot C,$$

где

$$k_1 = \frac{k_{1(V=n)} \cdot g_n}{F} \cdot e^{-E_n/RT},$$

$k_{1(V=n)}$  – константа скорости распада с уровня  $V = n$ .

Таким образом, в рассматриваемом случае: 1) закон действующих масс выполняется и для концентрации частиц, а не только для заселенностей квантовых уровней, и 2) для константы скорости выполняется закон Аррениуса

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-E/RT},$$

где

$$k_0 = \frac{k_{1(V=n)} \cdot g_n}{F}, \quad E = E_n.$$

*Случай 2.* К аналогичным выводам мы придем, если предположить, что распад (или реакция другого типа) возможен для частиц, находящихся на многих верхних уровнях, расположенных начиная с уровня  $V = n$ .

В этом случае в равновесии для концентрации частиц с  $V \geq n$  имеем

$$C_{V \geq n} = \frac{\sum_{V \geq n} e^{-E_V/RT} \cdot g_V}{F} \cdot C.$$

Здесь индекс  $V$  может обозначать любые (не обязательно колебательные) квантовые состояния системы.

Предположим для простоты, что плотность уровней велика и возможны состояния с любой энергией, а все значения  $g_V$  примерно одинаковы. Тогда

$$C_{V \geq n} \approx C \cdot \frac{\int_{E_n}^{\infty} e^{-E/RT} \cdot dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/RT} \cdot dE} = C \cdot e^{-E_n/RT}.$$

Пусть константы скорости  $k_{1(V)} = k_0$ , т. е. одинаковы для всех  $V \geq n$ . В этом случае

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \cdot e^{-E_n/RT} \cdot C.$$

Мы видим, что для двух предельных случаев, когда реагируют только частицы, находящиеся на одном верхнем уровне с  $V = n$ , или когда реагируют частицы, находящиеся на всех верхних уровнях с  $V = n$ , закон действующих масс для полных концентраций выполняется, если химическая реакция не нарушает равновесного распределения частиц по энергиям.

Кроме того, в обоих случаях выполняется закон Аррениуса для константы скорости.

Итак, мы показали, что закон действующих масс, выраженный через концентрации, справедлив при равновесном распределении частиц по энергиям.

Условием корректности такой «равновесной» кинетики является быстрый обмен между разными состояниями частиц, восполняющий потерю (или поступление) частиц с высокой энергией ( $E \geq E_n$ ) за счет реакции.

Равновесная кинетика хорошо описывает реальную ситуацию в большинстве практически важных случаев реакций в **конденсированных средах** и в **газах при высоких давлениях**.

Однако в случае быстрых реакций, протекающих в разреженных газах, или для реакций, протекающих при интенсивном (например, лазерном) облучении системы, возможно нарушение равновесного распределения по энергиям. В этом случае надо пользоваться «неравновесной» кинетикой и применять закон действующих масс только к заселенностям уровней.

Пример, когда приходится учитывать нарушение равновесного распределения вследствие потери высокоэнергетических частиц в ходе химической реакции, будет рассмотрен в гл. 4.

## **2. «Нормальные» значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса**

### **а) Мономолекулярная реакция**

Для мономолекулярной реакции  $A \rightarrow X$  значения констант скорости  $k_{1V}$  для уровней с  $E \geq E_n$  разумно принять равными по порядку величины частоте колебаний атомов в молекулах,

т. е.  $k_{1(V \geq n)} \approx v \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Тогда характеристическое время реакции для частиц, находящихся на этих уровнях,

$$\tau_{1(V \geq n)} = \frac{1}{v} \approx 10^{-13} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таким образом, в уравнении Аррениуса

$$k_1 = k_{10} \cdot e^{-E_n/RT}$$

предэкспоненциальный множитель равняется

$$k_{10} \approx v \approx 10^{13} \text{ с}.$$

Это так называемое «нормальное» значение предэкспоненциального множителя для мономолекулярной реакции.

### **б) Бимолекулярные реакции**

Для бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow X$  константа скорости

$$k_{20} = k_{10} \cdot V^*,$$

где  $V^*$  – реакционный объем.

Приняв характерный размер реакционного объема  $r^*$  по порядку величины равным  $r^* \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , получим

$$V^* \approx (r^*)^3 \approx 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Отсюда

$$k_{20} = k_{10} \cdot V^* \approx 10^{13} \cdot 10^{-23} = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Это так называемое нормальное значение предэкспоненциального множителя для бимолекулярной реакции.

### **в) Тримолекулярные реакции**

Нормальное значение предэкспоненциального множителя для тримолекулярной реакции  $A + B + C \rightarrow X$

$$K_{30} = k_{10} \cdot (V^*)^2 = 10^{13} \cdot (10^{-23})^2 \approx 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}.$$

**3. Нормальные значения предэкспоненциальных множителей при измерении концентраций в моль / л.** До сих пор мы использовали значения концентраций, выраженные в числе молекул в  $1 \text{ см}^3$ . Если измерять  $C$  в других величинах, то «нормальное» значение предэкспоненциального множителя

ля не изменится для мономолекулярной реакции, но изменится для бимолекулярной и тримолекулярной реакции.

Например, можно измерять концентрацию в моль / л. Учтем, что

$$C \text{ (моль/л)} = \frac{C \text{ (см}^{-3}\text{)}}{6 \cdot 10^{20}}.$$

Рассмотрим бимолекулярную реакцию. Для нее

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 \cdot C_A \cdot C_B.$$

При переходе от измерения концентраций в числе молекул в  $1 \text{ см}^3$  к ее измерению в моль / л левая часть уравнения уменьшится в  $6 \cdot 10^{20}$  раз, а правая – в  $(6 \cdot 10^{20})^2$  раз. Следовательно, для сохранения равенства между левой и правой частями уравнения надо умножить  $k_2$  на  $6 \cdot 10^{20}$ , т. е.

$$K_{20}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 6 \cdot 10^{20} (k_{20}/\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}) \approx 6 \cdot 10^{10} \approx 10^{11}.$$

Аналогичным образом получаем для тримолекулярной реакции

$$\begin{aligned} K_{30}/\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} &= (6 \cdot 10^{20})^2 \cdot (k_{30}/\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}) = \\ &= 36 \cdot 10^{+40} \cdot 10^{-33} = 3 \cdot 10^8. \end{aligned}$$

Таким образом:

1) закон действующих масс позволяет **количественно** описать кинетику химических реакций в простых системах с помощью **одной** константы скорости, не зависящей от концентрации реагирующих частиц;

2) интегрирование дифференциальных уравнений, соответствующих закону действующих масс, дает закон изменения концентрации во времени;

3) величина, обратная константе скорости, всегда в той или иной степени характеризует время превращения. Для оценки этого времени часто можно пользоваться соотношением

$$\tau \sim \frac{1}{k \cdot C^{n-1}},$$

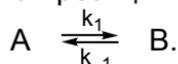
где  $n$  – порядок реакции;

4) данные, полученные в этой главе, позволяют детализировать понятие простой реакции. **Простая реакция** – это такая реакция, скорость которой описывается законом действующих масс, а порядок реакции по каждому из веществ совпадает с соответствующим стехиометрическим коэффициентом.

## § 2.2. Кинетическое описание обратимых реакций. Кинетика и равновесие

### 2.2.1. Обратимые реакции и равновесие

Рассмотрим теперь мономолекулярную реакцию с учетом обратимости. Иначе говоря, наряду с прямым превращением  $A \rightarrow B$ , идет и обратная реакция  $B \rightarrow A$ :



Из принципа независимости элементарных событий прямую и обратную реакции можно рассматривать как два независимые параллельно протекающие превращения. Поэтому

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B, \\ \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}. \end{cases}$$

Что означает достижение равновесия? Очевидно, что в равновесии  $\frac{dC_A}{dt} = 0$ , т. е.

$$k_1 \cdot \tilde{C}_A = k_{-1} \cdot \tilde{C}_B,$$

где  $\tilde{C}_A$  и  $\tilde{C}_B$  – равновесные концентрации.

Значит, в равновесии

$$\frac{\tilde{C}_B}{\tilde{C}_A} = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Но из курса термодинамики известно, что

$$\frac{\tilde{C}_B}{\tilde{C}_A} = K_P,$$

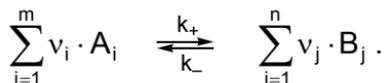
где  $K_P$  – константа равновесия.

Из двух последних равенств следует, что

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_P. \quad (2.15)$$

Таким образом, константа равновесия  $K_P$  представляет собой отношение констант скорости прямой и обратной реакции.

Рассмотрим теперь обратимую простую реакцию в общем виде



Пусть как для прямой, так и для обратной реакции выполняется закон действующих масс, т. е.

$$W_+ = k_+ \cdot \prod_{i=1}^m C_{A_i}^{\nu_i}, \quad W_- = k_- \cdot \prod_{j=1}^n C_{B_j}^{\nu_j}.$$

В состоянии равновесия

$$-\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_{A_i}}{dt} = k_+ \cdot \prod_i \tilde{C}_{A_i}^{\nu_i} - k_- \cdot \prod_j \tilde{C}_{B_j}^{\nu_j} = 0,$$

откуда

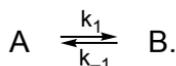
$$K_P = \frac{\prod_j \tilde{C}_{B_j}^{\nu_j}}{\prod_i \tilde{C}_{A_i}^{\nu_i}} = \frac{k_+}{k_-},$$

т. е. вновь получаем, что

$$\frac{k_+}{k_-} = K_P.$$

### 2.2.2. Кинетика релаксации к равновесию в замкнутой системе

Проинтегрируем кинетическое уравнение для простейшей обратимой реакции



при начальных условиях  $C_A(0) = a$ ,  $C_B(0) = 0$ . Учтем, что  $C_A = a - C_B$ .

Уравнение для изменения концентрации В имеет вид

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B = k_1 \cdot a - (k_1 + k_{-1})C_B,$$

⇓

$$\frac{dC_B}{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} - C_B} = (k_1 + k_{-1}) \cdot dt,$$

$$\Downarrow \quad dC_B = -dx$$

$$\int_{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}}}^{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} - C_B} \frac{dx}{x} = -(k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt,$$

⇓

$$\ln \frac{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} - C_B}{\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}}} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t,$$

$$\frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} - C_B = \frac{k_1 \cdot a}{(k_1 + k_{-1})} \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t},$$

⇓

$$C_B = \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} \left[ 1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right].$$

Найдем теперь  $C_A$ , учитывая, что  $C_A + C_B = a$ :

$$C_A = \frac{k_{-1} \cdot a}{k_1 + k_{-1}} \cdot \left[ 1 + \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right].$$

Введем константу равновесия

$$K_P = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\tilde{C}_B}{\tilde{C}_A}$$

и время релаксации

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}.$$

Тогда

$$C_B = \frac{a \cdot K_P}{1 + K_P} \cdot (1 - e^{-t/\tau}),$$

$$C_A = \frac{a}{1 + K_P} \cdot (1 + K_P \cdot e^{-t/\tau}),$$

$$\tilde{C}_A = C_A(\infty) = \frac{a}{1 + K_P}, \quad \tilde{C}_B = C_B(\infty) = \frac{a \cdot K_P}{1 + K_P},$$

$$\frac{C_B}{C_A} = K_P \cdot \frac{1 - e^{-t/\tau}}{1 + K_P \cdot e^{-t/\tau}},$$

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{\tilde{C}_B}{\tilde{C}_A} \cdot \frac{1 - e^{-t/\tau}}{1 + K_P \cdot e^{-t/\tau}}.$$

Видим, что характеристическое время установления равновесия

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

определяется суммой констант скоростей прямой и обратной реакции.

График зависимости  $C_A$  и  $C_B$  от  $t$  (для  $K_P > 1$ ) изображен на рис. 2.6.

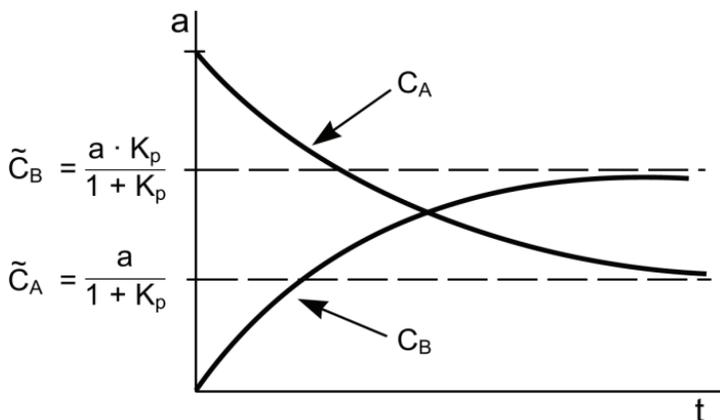


Рис. 2.6. Кинетические кривые для обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$

Если  $k_1 \gg k_{-1}$  (т. е.  $K_p \gg 1$  и равновесие сдвинуто вправо), то

$$\begin{cases} C_A \approx a \cdot (K_p^{-1} + e^{-t/\tau}) \approx a \cdot e^{-k_1 t} \\ C_B \approx a \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \end{cases}$$

до достаточно больших  $t \gg \tau$ .

Как видим, в этом случае кинетика описывается теми же уравнениями, что и для необратимой реакции  $A \rightarrow B$ , т. е. обратную реакцию можно не учитывать.

Аналогичным способом можно рассмотреть обратимые реакции и более высокого порядка.

### 2.2.3. Стационарные состояния в открытых системах

Если открытая система поддерживается в термодинамически неравновесных условиях, в ней могут устанавливаться так называемые стационарные состояния, когда концентрации не изменяются во времени, поскольку скорость подвода частиц в систему или их отвода из системы равна скорости их расхода или образования в реакции.

Пусть скорость подвода частиц равна  $W_0$ . Для определенности примем  $W_0 > 0$ , хотя в общем случае  $W_0 = W_+ - W_-$  (где  $W_+$  и  $W_-$  – скорости подачи и отбора частиц, соответственно) может быть как больше, так и меньше нуля.

Пусть далее частицы расходятся в реакции. Скорость реакции в соответствии с законом действующих масс есть степенной многочлен  $L(C)$ .

Тогда кинетическое уравнение

$$\frac{dC}{dt} = W_0 - L(C), \quad (2.16)$$

причем в системах с единственным стационарным состоянием  $L(C)$  – монотонно возрастающая функция концентрации.

Следовательно,  $\frac{dC}{dt}$  есть монотонно убывающая функция концентрации.

Из уравнения (2.16) следует, что

$$t = \int_{C_0}^C \frac{dC}{W_0 - L(C)}.$$

Рассмотрим состояние системы при  $t \rightarrow \infty$ . Здесь в принципе возможны **два** состояния:

- 1)  $C \rightarrow \infty$ ;
- 2)  $W_0 - L(C) \rightarrow 0$ .

Другими словами, в открытых системах рассматриваемого типа концентрация либо неограниченно возрастает, либо стремится к **постоянному стационарному** значению, которое соответствует уравнению

$$\frac{dC}{dt} = W_0 - L(C) = 0.$$

При этом уравнение  $W_0 - L(C) = 0$  имеет только один корень, так как функция  $L(C)$  – монотонно возрастающая, и, следовательно,  $\frac{dC}{dt}$  может иметь только один нуль.

Рассмотрим сначала случай, когда  $L(C) = 0$ , т. е. реакция вообще отсутствует. Тогда

$$\frac{dC}{dt} = W_0$$

и

$$C = C_0 + W_0 t.$$

«Включение» реакции уменьшает скорость тем больше, чем больше концентрация. Поэтому качественно для изменения концентрации будет наблюдаться картина, изображенная на рис. 2.7.

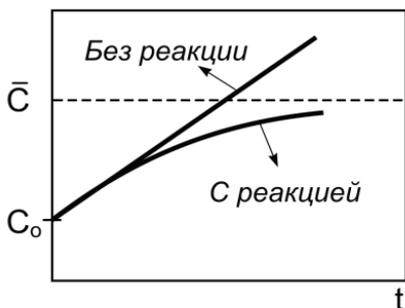


Рис. 2.7. Кинетические кривые для накопления частиц в открытой системе при  $W_0 > 0$  в отсутствие и в присутствии химической реакции, приводящей к гибели частиц

Нижняя кривая соответствует установлению стационарной концентрации  $\bar{C}$ , определяемой из условия

$$\left( \frac{dC}{dt} \right)_{C=\bar{C}} = 0.$$

За какое время будет устанавливаться стационарное состояние? Чтобы ответить на этот вопрос, заметим, что постоянные времени, которые входят в уравнение (2.16), должны быть такими же, как и для однородного уравнения

$$\frac{dC}{dt} = -L(C),$$

описывающего поведение замкнутой системы.

Рассмотрим это на двух конкретных примерах.

**а) Накопление частиц с данным (постоянным) временем жизни  $\tau$  при постоянной скорости генерации  $W_0$**

*Пример* – генерация возбужденных частиц светом и их спонтанная деактивация.

Имеем процесса типа  $A \rightarrow X$ . Кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = W_0 - k_1 \cdot C, \quad \int_{C_0}^C \frac{dC}{\frac{W_0}{k_1} - C} = k_1 \cdot \int_0^t dt .$$

Его решение при  $C_0 = 0$

$$\ln \left( \frac{\frac{W_0}{k_1} - C}{\frac{W_0}{k_1}} \right) = -k_1 \cdot t,$$

↓

$$\ln \left( 1 - \frac{k_1}{W_0} \cdot C \right) = -k_1 \cdot t \Rightarrow C = \frac{W_0}{k_1} \cdot (1 - e^{-k_1 t}).$$

Видим, что:

1) время релаксации действительно равно времени релаксации  $\tau = \frac{1}{k_1}$  для закрытой системы;

2) при  $t \gg \frac{1}{k_1}$  устанавливается стационарная концентрация

$$\boxed{\bar{C} = \frac{W_0}{k_1} = W_0 \cdot \tau}, \quad (2.17)$$

соответствующая условию

$$\left( \frac{dC}{dt} \right)_{C=\bar{C}} = W_0 - k_1 \cdot \bar{C} = 0.$$

## б) Накопление частиц, гибнущих в бимолекулярной реакции $2A \rightarrow X$

*Пример* – генерация светом свободных радикалов и их гибель путем рекомбинации. В этом случае кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = W_0 - 2k_2 \cdot C^2,$$

причем  $\frac{dC}{dt} = 0$  при  $\bar{C} = \sqrt{\frac{W_0}{2k_2}}$ .

Проинтегрируем кинетическое уравнение при  $C_0 = 0$ :

$$\frac{dC}{dt} = 2k_2 \cdot \left( \frac{W_0}{2k_2} - C^2 \right),$$

$$2k_2 \cdot t = \int_0^C \frac{dC}{\frac{W_0}{2k_2} - C^2},$$

⇓

$$2k_2 \cdot t = \int_0^C \frac{dC}{(C^2 - C^2)}.$$

Интеграл в правой части этого уравнения – табличный:

$$\int \frac{dx}{a^2 - x^2} = \begin{cases} \frac{1}{2a} \cdot \ln \frac{a+x}{a-x} & \text{при } |x| < a; \\ \frac{1}{2a} \cdot \ln \frac{x+a}{x-a} & \text{при } |x| > a. \end{cases}$$

С учетом этого наше кинетическое уравнение принимает вид

$$2k_2 \cdot t = \int_0^C \frac{dC}{\bar{C}^2 - C^2},$$

↓

$$2k_2 \cdot t = \frac{1}{2\bar{C}} \cdot \left[ \ln \frac{\bar{C} + C}{\bar{C} - C} - 0 \right],$$

$$4k_2 \cdot \bar{C} \cdot t = \ln \frac{\bar{C} + C}{\bar{C} - C},$$

$$\frac{\bar{C} + C}{\bar{C} - C} = e^{4k_2 \bar{C} t}, \quad \bar{C} + C = \bar{C} \cdot e^{4k_2 \bar{C} t} - C \cdot e^{4k_2 \bar{C} t},$$

$$C \cdot (1 + e^{4k_2 \bar{C} t}) = \bar{C} \cdot (e^{4k_2 \bar{C} t} - 1),$$

$$C = \bar{C} \cdot \frac{e^{4k_2 \bar{C} t} - 1}{e^{4k_2 \bar{C} t} + 1},$$

$$C = \bar{C} \cdot \frac{e^{2k_2 \bar{C} t} - e^{-2k_2 \bar{C} t}}{e^{2k_2 \bar{C} t} + e^{-2k_2 \bar{C} t}}.$$

Отметим, что

$$\tau = \frac{1}{2k_2 \cdot \bar{C}}$$

равняется (как было показано в разд. 2.1.3) характеристическому времени для бимолекулярной реакции в замкнутой системе при  $C_0 = \bar{C}$ .

Полезно убедиться, что в этом случае, как и в случае «а», выполняется условие (2.17):  $C = W_0 \tau$ .

Действительно, из

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{W_0}{2k_2}},$$

т. е.

$$\bar{C}^2 = \frac{W_0}{2k_2} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{1}{2k_2 \cdot \bar{C}}$$

или

$$\frac{1}{2k_2} = \tau \cdot \bar{C},$$

имеем

$$\bar{C}^2 = \frac{W_0}{2k_2} = W_0 \cdot \tau \cdot \bar{C},$$

↓

$$\boxed{\bar{C} = W_0 \tau}.$$

Соотношение типа (2.17) весьма полезно для оценки стационарной концентрации в различных ситуациях.

## § 2.3. Составление кинетических уравнений для простых реакций

### *2.3.1. Кинетическое уравнение как частный случай уравнения материального баланса. Диффузионно-контролируемые реакции в жидкости*

Кинетические уравнения представляют собой один из видов уравнения материального баланса.

До сих пор мы рассматривали только изотропные системы, т. е. считали концентрации одинаковыми во всех точках системы.

**Рассмотрим общий вид кинетического уравнения материального баланса** для системы, в которой имеются **градиенты концентраций**. Примером систем, где в принципе возможны градиенты концентрации, являются рассмотренные в разд. 2.1.2 гетерогенные системы, в которых молекулы газовой фазы реагируют с твердой поверхностью или с молекулами, адсорбированными на этой поверхности. При наличии градиентов концентрации  $C$  является функцией не только от времени  $t$ , но и от координат  $x, y, z$ , т. е.

$$C = C(x, y, z, t).$$

Выделим внутри системы бесконечно малый объем. Для этого объема кинетическое уравнение для вещества А можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 \cdot C_A + W_0 + \sum_i v_i \cdot W_i, \quad (2.18)$$

где член

$$D \cdot \nabla^2 \cdot C_A = D \cdot \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

описывает диффузионный поток,  $W_0$  – не зависящую от  $C_A$  скорость подвода (или отвода) частиц А за счет обмена веществом или энергией с внешней средой,  $W_i$  – скорости химических реакций, приводящих к образованию или гибели частиц А,  $v_i$  – число частиц А, образующихся ( $v_i > 0$ ) или гибнущих ( $v_i < 0$ ) в  $i$ -й реакции.

В качестве примера рассмотрим два частных случая применения уравнения (2.18).

#### а) Закрытые системы при равномерном распределении частиц

Именно этот случай мы все время рассматривали до сих пор (за исключением разд. 2.2.3, посвященного открытым системам). В этом случае

$$W_0 = 0, \quad C_A = C_A(t) = \text{const}(x, y, z) \quad \text{и} \quad \nabla^2 \cdot C_A = 0.$$

Поэтому

$$\frac{dC_A}{dt} = \sum_i v_i \cdot W_i.$$

#### б) Диффузионно-контролируемые реакции в жидкости. Первый закон Фика:

$$J^{\nu} = -D \cdot \text{grad } C, \\ \Downarrow$$

$$\mathbf{J} = -D \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \mathbf{k} \right).$$

Здесь  $\mathbf{J}$  – вектор плотности потока частиц, т. е. количество вещества, диффундирующего в 1 с через 1 см<sup>2</sup> поверхности, перпендикулярной направлению  $\mathbf{J}$ .

**Второй закон Фика** (уравнение непрерывности):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{J} = D \cdot \nabla^2 \cdot C,$$

↓

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right).$$

Рассмотрим бимолекулярную реакцию в изотропной жидкости



Столкновения A с B осуществляются путем диффузии.

**Рассмотрим поток частиц B в направлении частиц A. В изотропной жидкости этот поток будет сферически симметричным, т. е. распределение концентраций B относительно A будет только функцией расстояния r между ними.**

**Очертим вокруг частицы A сферу радиуса r (рис. 2.8):**

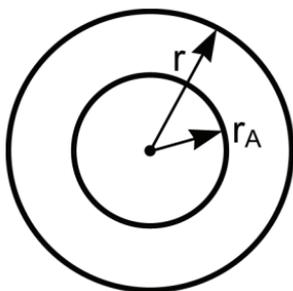


Рис. 2.8. Сферы радиуса r и r<sub>A</sub> вокруг частицы A, r<sub>A</sub> – собственный радиус частицы A

Если концентрация A равна C<sub>A</sub>, то в единице объема суммарная поверхность сфер радиуса r, окружающих частицы A, равна 4πr<sup>2</sup>C<sub>A</sub>.

В отсутствие реакции суммарный поток через эту поверхность при любом r равен нулю, так как диффузия частиц B в равной мере происходит как в направлении A, так и в противоположном направлении.

Если же при встречах А с В возможна реакция со скоростью  $W$ , то возникает результирующий поток частиц В в сторону А, так как поток в обратном направлении будет частично подавлен из-за гибели В.

Очевидно, что суммарный поток  $\phi$ , т. е. число частиц В, пересекающих любую сферу, окружающую А, равен скорости реакции

$$\phi = 4\pi r^2 C_A J = -W.$$

В этом выражении  $J$  – плотность потока (отрицательная, так как поток направлен к началу координат).

Согласно первому закону Фика,

$$J = -(D_A + D_B) \cdot \frac{dC_B(r)}{dr},$$

где  $C_B(r)$  – локальная концентрация В вблизи А как функция расстояния до центра А, а  $D_A$  и  $D_B$  – коэффициенты диффузии А и В.

Подставляя это выражение для  $J$  в предыдущее уравнение для  $\phi$  и обозначая  $D_A + D_B = D$ , получаем

$$\begin{aligned} -4\pi r^2 \cdot C_A \cdot D \frac{dC_B(r)}{dr} &= \phi \\ \Downarrow \\ \frac{dC_B(r)}{dr} &= -\frac{\phi}{4\pi r^2 \cdot D \cdot C_A}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

При  $r \rightarrow \infty$   $C_B(r) \rightarrow C_B$ , где  $C_B$  – обычная средняя концентрация частиц В.

Интегрируя уравнение (2.19) в пределах от  $r = r$  до  $r = \infty$  с учетом этого условия, получаем

$$C_B - C_B(r) = -\frac{\phi}{4\pi D \cdot C_A \cdot r}.$$

**Саму реакцию можно рассматривать как бимолекулярный процесс, описываемый законом действующих масс**

$$W = k_2 \cdot C_A \cdot C_B(r = r_A + r_B),$$

где  $r_A$  и  $r_B$  – радиусы частиц А и В,  $C_B(r = r_A + r_B)$  – значение  $C_B(r)$  при  $r = r_A + r_B$ .

Учтем, что

$$\begin{aligned}
 C_B(r = r_A + r_B) &= C_B - \frac{k_2 C_A C_B(r = r_A + r_B)}{4\pi D \cdot (r_A + r_B) \cdot C_A}, \\
 &\Downarrow \\
 C_B(r = r_A + r_B) \cdot \left[ 1 + \frac{k_2}{4\pi D \cdot (r_A + r_B)} \right] &= C_B, \\
 &\Downarrow \\
 C_B(r = r_A + r_B) &= \frac{C_B}{1 + \frac{k_2}{4\pi D \cdot (r_A + r_B)}}, \\
 &\Downarrow \\
 W = k_2 C_A C_B(r = r_A + r_B) &= \frac{k_2 C_A C_B}{1 + \frac{k_2}{4\pi D \cdot (r_A + r_B)}}. \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

Мы вновь получили **закон действующих масс**

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_A \cdot C_B,$$

но с эффективной константой скорости

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2}{1 + \frac{k_2}{4\pi D \cdot (r_A + r_B)}}$$

т. е.

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 k_D}{k_2 + k_D}, \quad (2.21)$$

где  $k_D = 4\pi D \cdot (r_A + r_B)$  – так называемая **диффузионная константа скорости**.

При быстрой диффузии, когда  $k_2 \ll k_D$ ,

$$W = k_2 \cdot C_A \cdot C_B,$$

т. е. эффективная константа скорости равна истинной константе скорости  $k_2$ . Скорость суммарного процесса **диффузия + реакция** лимитируется собственно **реакцией**. Такой случай называется случаем **кинетического контроля** реакции.

При медленной диффузии, когда  $k_2 \gg k_D$ ,

$$W = k_D \cdot C_A \cdot C_B,$$

т. е.  $k_{\text{эф}} = k_D$ . Скорость процесса лимитируется диффузией. Такой случай называется случаем **диффузионного контроля** реакции.

Выражение (2.21) можно переписать в виде

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_D}. \quad (2.22)$$

Величина  $\frac{1}{k_2 C_A}$  имеет физический смысл среднего времени, необходимого для превращения частицы В, которая уже продиффундировала к частице А.

Величина  $\frac{1}{k_D C_A}$  имеет физический смысл среднего времени, необходимого для диффузии частицы В к частице А.

Величина  $\frac{1}{k_{\text{эф}} C_A} = \frac{1}{k_2 C_A} + \frac{1}{k_D C_A}$  имеет физический смысл среднего времени жизни частицы В.

Для частиц сферической формы  $D_1$  можно выразить через уравнение Эйнштейна

$$D_1 = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i},$$

где  $\eta$  – вязкость,  $T$  – температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Отсюда

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

При  $r_A = r_B$  имеем

$$k_D = \frac{8}{3} \cdot \frac{k_B \cdot T}{\eta}. \quad (2.23)$$

Уравнение (2.23) весьма полезно для оценки  $k_D$  в различных ситуациях.

Например, для водных растворов при 300 К  $\eta = 10^{-2}$  пз и

$$k_D \approx \frac{8 \cdot 1,4 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{3 \cdot 10^{-2}} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \approx 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \approx \\ \approx 6 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Аналогичным образом можно рассмотреть совместное протекание диффузии и реакции для процесса гибели частиц жидкости или газа на стенках реактора или любой другой твердой поверхности, например, поверхности катализатора. И в этом случае эффективная константа скорости может быть представлена в виде уравнения (2.21):

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 \cdot k_D}{k_2 + k_D},$$

где диффузионная константа скорости  $k_D$  пропорциональна коэффициенту диффузии  $D$ :

$$k_D = \alpha \cdot D.$$

Однако значение коэффициента  $\alpha$  в этом выражении будет зависеть от геометрической формы поверхности и может отличаться от значения  $\alpha = 4\pi \cdot (r_A + r_B)$ , полученного для бимолекулярной реакции в жидкости.

### **2.3.2. Кинетическое описание простых систем (примеры)**

#### **а) Рекомбинация атомов**

Рассмотрим реакцию рекомбинации атомов водорода в различных встречающихся на практике случаях.

*Случай 1. Рекомбинация в жидкости или в объеме твердого тела при случайном начальном распределении.*

Здесь мы имеем дело с обычной реакцией второго порядка,



поэтому

$$\frac{dC_{\dot{\text{H}}}}{dt} = -2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\dot{\text{H}}}^2$$

и

$$C_{\dot{\text{H}}} = \frac{C_0}{1 + 2k_{2\text{эф}} \cdot C_0 \cdot t}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k_{2\text{эф}} \cdot C_0}.$$

Энергия, выделяющаяся при рекомбинации, тут же передается соседним молекулам, которые всегда есть и в жидкости, и в твердом теле. Поэтому обратный процесс распада молекул  $\text{H}_2$  подавлен:

$$k_{2\text{эф}} = \frac{k_2 \cdot k_D}{k_2 + k_D}.$$

При  $\eta = 1$  спз ( $\text{H}_2\text{O}$  при 300 K)

$$k_2 \approx 10^{-10} \text{ с}^{-1} \text{ см}^3, \quad k_D \approx 10^{-11} \text{ с}^{-1} \text{ см}^3.$$

Следовательно,  $k_2 \gg k_D$  и  $k_{\text{эф}} \approx k_D$ .

Мы приняли, что для рекомбинации атомов энергия активации собственно реакции равна нулю, т. е.  $k_2 = k_{20}$ , где  $k_{20}$  – предэкспоненциальный множитель. В этом случае при  $\eta = 10^{-2}$   $k_{2\text{эф}} = k_D$ , так как  $k_2 \gg k_D$ .

Рассмотрим теперь активированную рекомбинацию с  $E = 3$  ккал / моль.

$$\begin{aligned} k_2 &= k_{20} \cdot e^{-E/RT} = 10^{-10} \cdot e^{-3000/2 \cdot 300} \text{ с}^{-1} \text{ см}^3 = \\ &= 10^{-10} \cdot e^{-5} = 10^{-10-5/2,3} \approx 10^{-12} \text{ с}^{-1} \text{ см}^3. \end{aligned}$$

В этом случае  $k_2 \ll k_D$  и  $k_{2\text{эф}} = k_2$ .

Как видим, диффузия может лимитировать скорость бимолекулярной реакции в жидкости только при очень малых  $E$ .

### Случай 2. Рекомбинация при парном распределении.

Такое распределение может возникнуть, например, при диссоциации молекул  $H_2$  на атомы (рис. 2.9):

а) в элементарной ячейке («клетке») жидкости или твердого тела;

б) на одном или соседних атомах поверхности твердого тела.

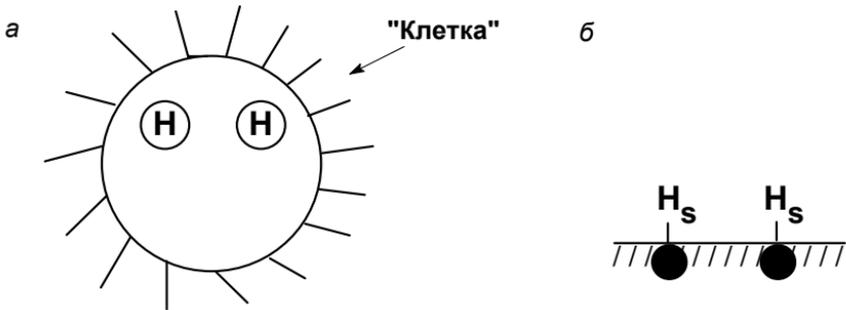


Рис. 2.9. Парное распределение атомов  $\dot{H}$  в элементарной ячейке жидкости или твердого тела (а) и на поверхности твердого тела (б)

В этом случае для рекомбинации атомам не надо предварительно сталкиваться и реакция идет как мономолекулярная реакция в паре:

$$\begin{aligned}\frac{dC_H}{dt} &= 2 \frac{dC_{\text{пар}}}{dt}, \\ \frac{dC_{\text{пар}}}{dt} &= -k_1 C_{\text{пар}}, \\ C_H &= 2 C_{\text{пар}} = 2 C_{\text{пар}}^{(0)} \cdot e^{-k_1 t}.\end{aligned}$$

Это реакция первого порядка.

Случай 3. Рекомбинация при начальном расположении атомов  $\dot{H}$  группами по  $n$  атомов.

Такое распределение атомов  $\dot{H}$  возможно, например, в треках, образующихся при низкотемпературном радиолитическом застекловании растворов кислот.

Если считать, что все  $n$  атомов в группе могут равновероятно взаимодействовать друг с другом, то внутри группы

$$\frac{dC_{\text{лок}}}{dt} = -2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\text{лок}}^2,$$

где  $C_{\text{лок}} = \frac{n}{V_{\text{гр}}}$  – локальная концентрация атомов  $\dot{H}$ .

Отсюда

$$C_{\text{лок}} = \frac{C_{\text{лок}}^{(0)}}{1 + 2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\text{лок}}^{(0)} \cdot t}.$$

Таким же образом изменяется концентрация в других группах.

Пусть  $C_{\text{лок}}^{(0)}$  одинаковы для всех групп.

Поскольку общее число атомов  $\dot{H}$

$$N_{\dot{H}} = \sum C_{\text{лок}} \cdot V_{\text{гр}} = C_{\text{лок}} \cdot \sum V_{\text{гр}},$$

то

$$C_{\dot{H}} = C_{\text{лок}} \cdot \frac{\sum V_{\text{гр}}}{V} = \frac{C_{\dot{H}}^{(0)}}{1 + 2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\text{лок}}^{(0)} \cdot t},$$

где

$$C_{\dot{H}} = \frac{N_{\dot{H}}}{V}, \quad C_{\dot{H}}^{(0)} = \frac{N_{\dot{H}}^{(0)}}{V}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k_{2\text{эф}} \cdot C_{\text{лок}}^{(0)}}.$$

#### Случай 4. Рекомбинация в газах.

В этом случае реакция является тримолекулярной



поскольку в отсутствие M молекула  $\text{H}_2$ , образующаяся при двойных столкновениях



имеет энергию, равную энергии ее диссоциации. Следовательно, она распадется обратно на атомы  $\dot{\text{H}}$  за время порядка характеристического времени одного колебания, т. е. за

$$\tau = \frac{1}{\nu} \approx 10^{-13} \text{ с.}$$

Кинетическое уравнение для рассматриваемой тримолекулярной реакции:

$$\frac{dC_{\dot{\text{H}}}}{dt} = -2k_3 \cdot C_{\text{M}} \cdot C_{\dot{\text{H}}}^2.$$

При этом роль M может играть либо третий атом  $\dot{\text{H}}$ , либо любая другая частица  $\text{M}_1$ , имеющаяся в системе.

При  $C_{\text{M}_1} \gg C_{\dot{\text{H}}}$  имеем

$$\frac{dC_{\dot{\text{H}}}}{dt} = -2k_3 \cdot C_{\text{M}_1} \cdot C_{\dot{\text{H}}}^2,$$

где  $C_{\text{M}_1} = \text{const.}$

Тогда

$$C_{\dot{\text{H}}} = \frac{C_{\dot{\text{H}}}^{(0)}}{1 + 2k_3 \cdot C_{\text{M}_1} \cdot C_{\dot{\text{H}}}^{(0)} \cdot t}.$$

**Это – кинетическое уравнение второго порядка с эффективной константой скорости**

$$k_{\text{эф}} = 2k_3C_{M_1} \quad \text{и} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2k_3 \cdot C_{M_1} \cdot C_H^{(0)}}.$$

*Случай 5. Гибель на стенках реакционного сосуда.*

Гибель по такому каналу является одним из механизмов обрыва цепей при цепных реакциях.

В рассматриваемом случае рекомбинация состоит из двух стадий:



и



Тогда скорость гибели определяется скоростью только первой стадии, реакцию можно записать в виде  $\dot{H} + s \rightarrow$  гибель и

$$\frac{dC_H}{dt} = -k_r \cdot \frac{S_0}{V} \cdot C_H,$$

где  $k_r$  – эффективная константа скорости гибели,  $S_0$  – площадь поверхности.

Отсюда

$$C_H = C_H^{(0)} \cdot e^{-k_r \frac{S_0}{V} t}.$$

При этом

$$k_r = \frac{k_S \cdot k_D}{k_S + k_D},$$

где  $k_D$  – константа скорости диффузии атома  $\dot{H}$  к стенке,  $k_S$  – константа скорости его реакции со стенкой.

Для газов коэффициент диффузии равен (с точностью до численного коэффициента порядка единицы)

$$D \approx \bar{v} \cdot \lambda,$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость молекул,  $\lambda$  – длина свободного пробега.

Поскольку  $\lambda \sim P^{-1}$ , то  $D \sim P^{-1}$  и  $k_D \sim P^{-1}$ , где  $P$  – давление.

### **б) Радиоактивный распад атомных ядер**

Рассматривая распад разных ядер одного и того же вещества как независимые события, получаем для числа ядер  $N(t)$  уравнение

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\beta \cdot N(t)$$

⇓

$$N = N_0 \cdot e^{-\beta t}.$$

Это закон радиоактивного распада, известный из курса физики.

Константа  $\beta$  называется **постоянной радиоактивного распада**. По своему смыслу она является константой скорости  $k_1$  для радиоактивного распада.

## **Глава 3**

### **Формальная кинетика сложных реакций.**

#### **Определение кинетических констант из экспериментальных данных**

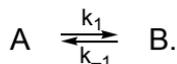
Выше нами рассмотрены простые реакции, т. е. реакции, протекающие в одну стадию. Единственным исключением были обратимые реакции, рассмотренные в § 2.2 при анализе взаимосвязи между кинетикой и равновесием.

Перейдем теперь к рассмотрению формальной кинетики сложных реакций, т. е. реакций, состоящих из двух и более стадий.

Классическими видами сложных реакций являются обратимые реакции, параллельные реакции и последовательные реакции.

### § 3.1. Обратимые реакции

Кинетика обратимой реакции первого порядка

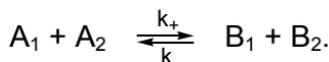


рассмотрена в § 2.2.

Рассмотрим теперь кинетику обратимых реакций второго порядка. Обратимые реакции второго порядка — это реакции, в которых одна из стадий, прямая или обратная, является реакцией второго порядка, а вторая реакция может быть либо первого, либо второго порядка.

В кинетическом отношении все возможные случаи обратимых реакций аналогичны друг другу. Поэтому подробно мы рассмотрим только один (наиболее сложный) случай, когда скорости обеих стадий пропорциональны произведению концентраций двух веществ.

Это случай реакции



Обозначим через  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$  начальные концентрации веществ  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$  соответственно, а через  $x_{A_1}$ ,  $x_{A_2}$ ,  $x_{B_1}$  и  $x_{B_2}$  — изменение концентрации этих веществ.

Очевидно, что

$$-x_{A_1} = -x_{A_2} = x_{B_1} = x_{B_2} = x.$$

Система кинетических уравнений имеет вид

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{dC_{A_2}}{dt} = \frac{dC_{B_1}}{dt} = \frac{dC_{B_2}}{dt} = \frac{dx}{dt}; \quad (3.1)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_{+} \cdot (a_1 - x) \cdot (a_2 - x) - k_{-} \cdot (b_1 + x) \cdot (b_2 + x). \quad (3.2)$$

Константа равновесия в этом случае равна

$$K_P = \frac{(b_1 + \tilde{x}) \cdot (b_2 + \tilde{x})}{(a_1 - \tilde{x}) \cdot (a_2 - \tilde{x})}, \quad (3.3)$$

где  $\tilde{x}$  – значение  $x$  при равновесии.

Таким образом,  $\tilde{x}$  является корнем квадратного уравнения

$$K_P \cdot (a_1 - x) \cdot (a_2 - x) - (b_1 + x) \cdot (b_2 + x) = 0,$$

↓

$$\underbrace{(K_P - 1)}_a \cdot x^2 - \underbrace{\{K_P(a_1 + a_2) + b_1 + b_2\}}_b \cdot x + \underbrace{(K_P \cdot a_1 a_2 - b_1 b_2)}_c = 0.$$

Обозначим трехчлен в левой части уравнения через  $F(x)$ . Примем для определенности, что  $a_1 \leq a_2$  и  $b_1 \leq b_2$ . Очевидно, что прирост  $C_{B_1}$  и  $C_{B_2}$  не может быть больше  $a_1$ . Следовательно, интервал между  $-b_1$  и  $a_1$  есть интервал значений  $x$ , имеющих физический смысл.

Значения трехчлена  $F(x)$  на концах рассматриваемого интервала:

$$F(a_1) = -a_1^2 - a_1 \cdot b_1 - a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot b_2 < 0,$$

$$F(-b_1) = K_P \cdot (b_1^2 + a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_1 + a_1 \cdot a_2) > 0.$$

Следовательно, в интервале  $(-b_1, a_1)$  трехчлен меняет знак. Значит, он имеет корень, лежащий в этом интервале. Этот корень имеет физический смысл (так как он лежит в интервале  $(-b_1, a_1)$ ) и соответствует равновесному значению  $x_1 = \tilde{x}$ . Обозначим второй корень трехчлена  $F(x)$  через  $x_2$ . Тогда  $F(x)$  может быть записан в виде

$$F(x) = (K_P - 1) \cdot (\tilde{x} - x) \cdot (x_2 - x).$$

При этом  $\tilde{x}$  и  $x_2$  связаны соотношением

$$\tilde{x} + x_2 = -\frac{b}{a} = \frac{1}{K_P - 1} \cdot \{K_P \cdot (a_1 + a_2) + b_1 + b_2\}. \quad (3.4)$$

Теперь обратим внимание на то, что правую часть уравнения (3.2) можно преобразовать в трехчлен  $F(x)$ . Для этого надо вынести за скобку  $k_-$ . Получим

$$\frac{dx}{dt} = k_- \cdot [K_P \cdot (a_1 - x) \cdot (a_2 - x) - (b_1 + x) \cdot (b_2 + x)],$$

↓

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_- \cdot F(x), \\ &\Downarrow \\ \frac{dx}{dt} &= k_- \cdot (K_p - 1) \cdot (\tilde{x} - x) \cdot (x_2 - x), \\ &\Downarrow \\ \frac{dx}{dt} &= (k_+ - k_-) \cdot (\tilde{x} - x) \cdot (x_2 - x), \\ &\Downarrow \\ \int_0^x \frac{dx}{(x - \tilde{x}) \cdot (x - x_2)} &= (k_+ - k_-) \int_0^t dt. \end{aligned}$$

Учтем, что

$$I(x) = \int \frac{dx}{(x - \tilde{x}) \cdot (x - x_2)} = \int \frac{A dx}{x - \tilde{x}} + \int \frac{B dx}{x - x_2}$$

(это разложение дробно-рациональной функции на простые дроби).

Обозначим  $P(x) = (x - \tilde{x}) \cdot (x - x_2)$ , тогда

$$A = \frac{1}{P'(\tilde{x})}, \quad B = \frac{1}{P'(x_2)}, \quad P(x) = x^2 - (\tilde{x} + x_2) \cdot x + \tilde{x} \cdot x_2,$$

$$P'(x) = 2x - (\tilde{x} + x_2), \quad P'(\tilde{x}) = (\tilde{x} - x_2), \quad P'(x_2) = x_2 - \tilde{x}.$$

Итак,

$$I(x) = \frac{1}{\tilde{x} - x_2} \cdot \int \frac{dx}{x - \tilde{x}} + \frac{1}{x_2 - \tilde{x}} \cdot \int \frac{dx}{x - x_2} = \frac{1}{\tilde{x} - x_2} \cdot \ln \frac{x - \tilde{x}}{x - x_2}.$$

Кинетическое уравнение имеет вид

$$I(x) - I(0) = (k_+ - k_-) \cdot t,$$

$\Downarrow$

$$\ln \frac{x - \tilde{x}}{x - x_2} - \ln \frac{\tilde{x}}{x_2} = (k_+ - k_-) \cdot (\tilde{x} - x_2) \cdot t,$$

$\Downarrow$

$$\ln \frac{x - \tilde{x}}{x - x_2} \cdot \frac{x_2}{\tilde{x}} = (k_+ - k_-) \frac{(\tilde{x} - x_2)}{\alpha} t,$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{x - \tilde{x}}{x - x_2} \cdot \frac{x_2}{\tilde{x}} = e^{\alpha t},$$

$$\Downarrow$$

$$x \cdot x_2 - \tilde{x} \cdot x_2 = x \cdot \tilde{x} \cdot e^{\alpha t} - \tilde{x} \cdot x_2 \cdot e^{\alpha t},$$

$$\Downarrow$$

$$x \cdot (x_2 - \tilde{x} \cdot e^{\alpha t}) = \tilde{x} \cdot x_2 \cdot (1 - e^{\alpha t}),$$

$$\Downarrow$$

$$x = \tilde{x} \cdot x_2 \cdot \frac{1 - e^{\alpha t}}{x_2 - \tilde{x} \cdot e^{\alpha t}},$$

$$\Downarrow$$

$$x = \tilde{x} \cdot x_2 \cdot \frac{e^{-(\tilde{x} - x_2) \cdot (k_+ - k_-) \cdot t} - 1}{x_2 \cdot e^{-(\tilde{x} - x_2) \cdot (k_+ - k_-) \cdot t} - \tilde{x}},$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{x = \tilde{x} \cdot x_2 \cdot \frac{e^{(x_2 - \tilde{x}) \cdot (k_+ - k_-) \cdot t} - 1}{x_2 \cdot e^{(x_2 - \tilde{x}) \cdot (k_+ - k_-) \cdot t} - \tilde{x}}}. \quad (3.5)$$

Рассмотрим метод определения констант скорости  $k_+$  и  $k_-$

1. Величина  $\tilde{x}$  определяется из опытных данных, если известен состав смеси при  $t \rightarrow \infty$  (при  $t \rightarrow \infty$   $x \rightarrow \tilde{x}$ ).

2. Зная  $\tilde{x}$  и состав смеси при  $t = 0$ , можно найти  $K_p$  из уравнения (3.3), а затем и  $x_2$  по уравнению (3.4).

3. После этого по уравнению (3.5) можно найти  $(k_+ - k_-)$ .

4. Зная  $(k_+ - k_-)$  и  $K_p = \frac{k_+}{k_-}$ , можно найти  $k_+$  и  $k_-$  порознь.

Аналогичным способом, т. е. через разложение дробно-рациональных функций на простые дроби, можно найти выражение для  $x$  как функции  $t$  для других видов обратимых ре-

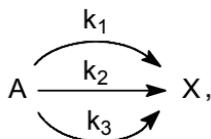
акций второго порядка, а также для обратимых реакций третьего порядка.

### § 3.2. Параллельные реакции

Две и более реакции называются параллельными, если в каждой из них участвует одно и то же исходное вещество.

На практике чаще всего приходится иметь дело с тремя типами параллельных реакций.

А) Реакции типа



соответствующие нескольким каналам одного и того же превращения.

Учитывая независимость событий превращения по каждому из каналов, имеем

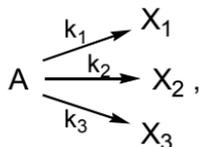
$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3) \cdot C_A,$$

и если при  $t = 0$ ,  $C_A(0) = a$  и  $C_X(0) = 0$ , то

$$\begin{aligned}
 C_A &= a \cdot \exp\{- (k_1 + k_2 + k_3) \cdot t\}, \\
 C_X &= a \cdot [1 - \exp\{- (k_1 + k_2 + k_3) \cdot t\}].
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Очевидно, что превращение будет в основном идти по каналу с наибольшей константой скорости.

Б) Реакции типа



в которых из одного вещества по параллельным каналам образуется несколько разных конечных продуктов. Здесь условие материального баланса  $C_A + C_{X_i} = \text{const}$  отсутствует, но выполняется условие материального баланса

$$C_A + \sum_{i=1}^3 C_{X_i} = \text{const.}$$

Примем, что при  $t = 0$   $C_A = a$  и  $C_{X_i} = 0$  для всех веществ  $X_i$ . Тогда для исходного вещества по-прежнему (как и в случае А) имеем

$$C_A = a \cdot \exp \left\{ -(k_1 + k_2 + k_3) \cdot t \right\}.$$

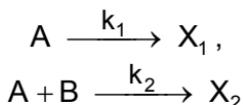
Для продуктов получим

$$C_{X_i} = \frac{k_i}{\sum_i k_i} \cdot [a - C_A] = \frac{k_i}{\sum_i k_i} \cdot a \cdot \left[ 1 - \exp \left\{ -\sum_i k_i \cdot t \right\} \right]. \quad (3.7)$$

Как видим, доля каждого из веществ  $X_i$  в образовавшихся продуктах  $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots$  в любой момент времени составляет  $\frac{k_i}{\sum_i k_i}$ .

Из анализа экспериментальной зависимости  $C_A$  от  $t$  можно найти  $\sum_i k_i$ , а из отношений  $\frac{C_{X_{i1}}}{C_{X_{i2}}} = \frac{k_{i1}}{k_{i2}}$  – константы  $k_i$  порознь.

В) Реакции типа



требуют для кинетического описания решения системы двух линейно независимых уравнений:

$$\begin{cases} -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A \cdot C_B, \\ -\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B. \end{cases}$$

Третье и четвертое уравнения  $\frac{dC_{X_1}}{dt} = k_1 \cdot C_A$  и  $\frac{dC_{X_2}}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$  не являются линейно независимыми, так как

$$\frac{dC_{X_1}}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_B}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dC_{X_2}}{dt} = -\frac{dC_B}{dt}.$$

Дифференциальные уравнения для  $C_A$  и  $C_B$  интегрируются в квадратурах, но выражения при этом получаются довольно громоздкие. Однако ситуация существенно упрощается при  $C_B(0) \gg C_A(0)$ . В этом случае  $C_B(t)$  можно считать константой, т. е. принять  $C_B(t) = C_B(0) = b$ . Тогда кинетика реакций типа «В» будет описываться теми же уравнениями, что и для реакций типа «Б» с эффективной константой скорости для второго канала  $k_{2\text{эф}} = k_2 \cdot b$ , т. е.

$$\begin{aligned} C_{X_1} &= \frac{k_1}{k_1 + k_2 \cdot b} \cdot a \cdot [1 - \exp\{-(k_1 + k_2 b) \cdot t\}], \\ C_{X_2} &= \frac{k_2 \cdot b}{k_1 + k_2 \cdot b} \cdot a \cdot [1 - \exp\{-(k_1 + k_2 b) \cdot t\}], \end{aligned} \quad (3.8)$$

где, как и раньше,  $a = C_A(0)$  – начальная концентрация вещества А.

### § 3.3. Последовательные реакции

Реакции называются последовательными, если продукт, образующийся в одной из стадий, расходуется в другой.

В качестве характерных примеров рассмотрим два случая:

*Случай А. Цепочка последовательных необратимых мономолекулярных реакций*



Для рассматриваемого случая система кинетических уравнений имеет вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{A_1}}{dt} = -k_1 \cdot C_{A_1}, \\ \frac{dC_{A_2}}{dt} = k_1 \cdot C_{A_1} - k_2 \cdot C_{A_2}, \\ \frac{dC_{A_3}}{dt} = k_2 \cdot C_{A_2} - k_3 \cdot C_{A_3}, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dC_{A_n}}{dt} = k_{n-1} \cdot C_{A_{n-1}} - k_n \cdot C_{A_n}. \end{array} \right.$$

Это система из линейных уравнений с постоянными коэффициентами. Из курса дифференциальных уравнений известно, что такая система интегрируется. Решение представляет собой линейную комбинацию экспонент  $e^{\lambda_i t}$ , где  $\lambda_i$  – корни характеристического уравнения.

В рассматриваемом случае характеристическое уравнение имеет вид

$$\left| \begin{array}{cccccc} (-k_1 - \lambda) & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ k_1 & (-k_2 - \lambda) & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & (-k_3 - \lambda) & \dots & 0 & 0 \\ \dots\dots\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_{n-1} & (-k_n - \lambda) \end{array} \right| = 0.$$

Решив это характеристическое уравнение, можно найти все значения  $\lambda_i$ . Нетрудно увидеть, что  $\lambda_1 = -k_1$ ,  $\lambda_2 = -k_2$ ,  $\lambda_3 = -k_3$ , ...  $\lambda_n = -k_n$ . Далее можно выразить все концентрации  $C_i$  в виде линейных комбинаций экспонент  $e^{\lambda_i t}$ . Мы не будем проделывать все эти громоздкие вычисления. Отметим лишь три обстоятельства.

1. Очевидно, что зависимость от  $t$  для  $C_{A_1}$  будет иметь вид

$$C_{A_1} = a \cdot e^{-k_1 t}, \quad \text{т. е.} \quad \lambda_1 = -k_1. \quad (3.9)$$

2. Выражение для  $C_{A_2}$  будет зависеть только от  $k_1$  и  $k_2$ , но не от  $k_i$  с  $i > 2$ . Следовательно,  $C_{A_2}$  можно представить в виде

$$C_{A_2} = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} .$$

Из условия  $C_{A_2} = 0$  при  $t = 0$  получаем следующее соотношение между коэффициентами  $A$  и  $B$ :

$$0 = A + B \Rightarrow B = -A .$$

Следовательно,

$$C_{A_2} = A \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) .$$

Значение коэффициента  $A$  можно получить из условия

$$\begin{aligned} \left. \frac{dC_{A_2}}{dt} \right|_{t=0} &= k_1 \cdot C_{A_1} \Big|_{t=0} = k_1 \cdot a , \\ &\Downarrow \\ k_1 \cdot a &= A \cdot (-k_1 + k_2) , \\ &\Downarrow \\ A &= \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} , \\ &\Downarrow \\ C_{A_2} &= \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) . \end{aligned} \quad (3.10)$$

3. Графики зависимости концентраций различных веществ от времени **качественно** будут иметь вид (рис. 3.1):

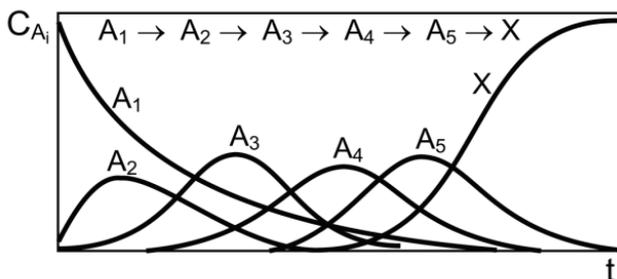


Рис. 3.1. Графики зависимости концентраций различных веществ от времени для последовательной реакции  $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow A_4 \rightarrow A_5 \rightarrow X$

Существенно, что концентрация исходного вещества  $A_1$  монотонно убывает во времени, концентрация конечного продукта монотонно возрастает во времени, а концентрации всех промежуточных веществ проходят через максимум. При этом концентрация первого промежуточного продукта  $A_2$  при малых  $t$  является линейной функцией  $t$ :

$$\left. \frac{dC_{A_2}}{dt} \right|_{t=0} = k_1 \cdot a,$$

а концентрации всех остальных промежуточных веществ при малых  $t$  не являются линейными функциями  $t$ .

**Отмеченные закономерности могут быть использованы для того, чтобы судить на качественном уровне о некоторых особенностях механизмов реакций на основании вида кинетических кривых. Например, на основании кинетических зависимостей вида (рис. 3.2):**

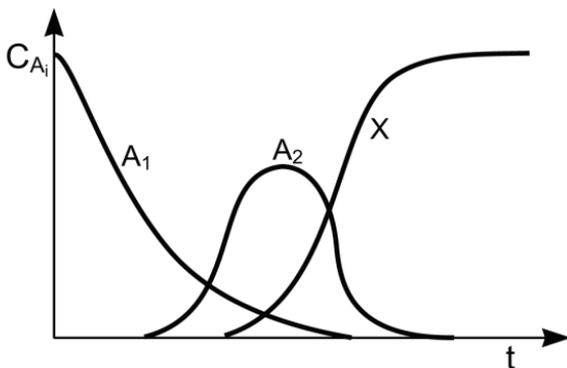


Рис. 3.2. Типичный пример экспериментально наблюдаемых кинетических зависимостей

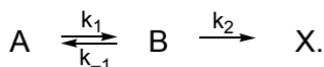
Можно предположить, что  $A_1$  – исходное вещество,  $X$  – продукт реакции,  $A_2$  – промежуточное вещество. При этом  $A_1$  превращается в  $A_2$  не прямо, а через некоторое другое (ненаблюдаемое экспериментально) промежуточное вещество  $B$ .

Об этом говорит форма кривой для  $A_2$  в области левее максимума. Таким образом, можно предложить следующий механизм для данной реакции:



Однако для окончательного доказательства такого механизма необходим количественный анализ всех кинетических кривых.

Случай Б. Двухстадийная последовательная реакция с одной обратимой стадией



**Здесь три реакции, но только два линейно независимых кинетических уравнения:**

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - (k_{-1} + k_2) \cdot C_B.$$

Третье уравнение для  $C_X$

$$\frac{dC_X}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

является линейной комбинацией двух предыдущих:

$$\frac{dC_B}{dt} + \frac{dC_X}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}.$$

Это очевидно и из условий материального баланса, и из непосредственных вычислений. Действительно, левая часть последнего уравнения

$$k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B - k_2 \cdot C_B + k_2 \cdot C_B = k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B$$

равняется правой

$$k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B.$$

Пусть при  $t = 0$   $C_A = a$  и  $C_B = 0$ .

**Мы имеем систему из двух линейных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами.**

Составим характеристическое уравнение:

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} -(k_1 + \lambda) & k_{-1} \\ k_1 & -(k_{-1} + k_2 + \lambda) \end{vmatrix} = 0, \\ & \quad \downarrow \\ & (k_1 + \lambda) \cdot (k_{-1} + k_2 + \lambda) - k_1 k_{-1} = 0, \\ & \quad \downarrow \\ & k_1 \cdot k_{-1} + k_1 \cdot k_2 + k_1 \cdot \lambda + (k_{-1} + k_2) \cdot \lambda + \lambda^2 - k_1 \cdot k_{-1} = 0, \\ & \quad \downarrow \\ & \lambda^2 + (k_1 + k_{-1} + k_2) \cdot \lambda + k_1 \cdot k_2 = 0, \\ & \quad \downarrow \\ & \lambda_{1,2} = -\frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}{4} - k_1 \cdot k_2}. \quad (3.11) \end{aligned}$$

Ищем решение в виде

$$\frac{C_A}{a} = A \cdot e^{\lambda_1 t} + B \cdot e^{\lambda_2 t}, \quad \frac{C_B}{a} = P \cdot e^{\lambda_1 t} + Q \cdot e^{\lambda_2 t}.$$

Учтем, что при  $t = 0$   $C_A = a$  и  $C_B = 0$

$$\begin{cases} 1 = A + B \\ 0 = P + Q \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} B = 1 - A \\ Q = -P \end{cases}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{C_A}{a} &= A \cdot e^{\lambda_1 t} + (1 - A) \cdot e^{\lambda_2 t}, \\ \frac{C_B}{a} &= P \cdot (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}). \end{aligned}$$

Учтем, что при  $t = 0$

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot \frac{C_A}{a}, \quad A \cdot \lambda_1 + (1 - A) \cdot \lambda_2 = -k_1,$$

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot \frac{C_A}{a}, \quad P \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) = k_1,$$

⇓

$$A \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) = -k_1 - \lambda_2, \quad A = \frac{k_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad P = \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

⇓

$$1 - A = \frac{\lambda_2 - \lambda_1 - k_1 - \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = -\frac{k_1 + \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad P = \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

В итоге получаем

$$\frac{C_A}{a} = \frac{k_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_1 t} - \frac{k_1 + \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_2 t}, \tag{3.12}$$

$$\frac{C_B}{a} = \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}).$$

### § 3.4. Составление кинетических уравнений для сложных реакций. Скорости изменения концентраций, кинетические константы и константы скорости

Любая сложная реакция может быть представлена в виде сочетания обратимых, параллельных и последовательных реакций. На основании данных, изложенных в гл. 2 и предыдущих параграфах гл. 3, можно построить систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику любой сложной реакции. Алгоритм такого построения состоит в следующем:

1. Для любого соединения (исходного вещества, продукта реакции или промежуточного вещества) выписываются уравнения, левая часть которых представляет собой первую производную от концентрации во времени,  $\frac{dC_i}{dt}$ . (Для простоты мы рассматриваем реакции в системе с постоянным объемом,  $V = \text{const}$ , поэтому именно производная от концентрации

$C_i$  по времени есть мера скорости расходования или образования веществ.)

2. Для каждого вещества правая часть уравнения представляет собой сумму членов, каждый из которых представляет собой правую часть закона действующих масс для стадии (т. е. простой реакции), в которой образуется или расходуется данное вещество. Число таких членов равно числу простых реакций, в которых образуется или расходуется данное вещество.

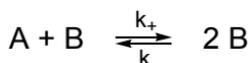
3. Член, соответствующий простой реакции, входит в правую часть уравнения для  $\frac{dC_i}{dt}$  со знаком «**плюс**», если  $i$ -е вещество в этой реакции образуется, и со знаком «**минус**», если оно в этой реакции расходуется.

4. Численный коэффициент при каждом члене равен числу частиц  $i$ -го вещества, образующихся или расходуемых в данной простой реакции.

5. Порядок простой реакции по  $j$ -му веществу, т. е. показатель степени  $\nu_j$  для сомножителя  $C_j^{\nu_j}$  в члене, соответствующем данной простой реакции, равен числу частиц  $j$ -го вещества, участвующих в этой реакции.

### Примеры

Правильное кинетическое уравнение **для обратимой автоталитической реакции**



получится, если учесть, что В выступает как в роли реагента, так и продукта реакции:

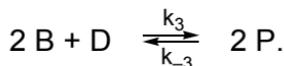
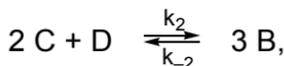
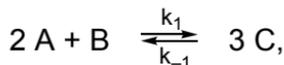
$$\frac{dC_A}{dt} = -k_+ \cdot C_A \cdot C_B + k_- \cdot C_B^2,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \underbrace{-k_+ \cdot C_A \cdot C_B}_{\text{скорость изменения концентрации в прямой реакции}} + \underbrace{2k_- \cdot C_B^2 - k_+ \cdot C_A \cdot C_B}_{\text{скорость изменения концентрации в обратной реакции}}$$

⇓

$$\frac{dC_B}{dt} = k_+ \cdot C_A \cdot C_B - k_- \cdot C_B^2.$$

Рассмотрим **сложную реакцию**, состоящую из шести стадий (простых реакций):



Этой реакции соответствует следующая система кинетических уравнений:

$$\frac{dC_A}{dt} = -2 k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B + 2 k_{-1} \cdot C_C^3,$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} = & -k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B + k_{-1} \cdot C_C^3 + 3 k_2 \cdot C_C^2 \cdot C_D - 3 k_{-2} \cdot C_B^3 - \\ & - 2 k_3 \cdot C_B^2 \cdot C_D + 2 k_{-3} \cdot C_P^2, \end{aligned}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = 3 k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B - 3 k_{-1} \cdot C_C^3 - 2 k_2 \cdot C_C^2 \cdot C_D + 2 k_{-2} \cdot C_B^3,$$

$$\frac{dC_D}{dt} = -k_2 \cdot C_C^2 \cdot C_D + k_{-2} \cdot C_B^3 - k_3 \cdot C_B^2 \cdot C_D + k_{-3} \cdot C_P^2,$$

$$\frac{dC_P}{dt} = 2 k_3 \cdot C_B^2 \cdot C_D - 2 k_{-3} \cdot C_P^2.$$

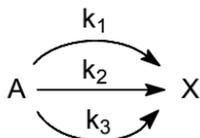
Производную в левой части каждого из этих уравнений называют **скоростью изменения концентрации данного вещества**.

Константы  $k_i$ , где  $i$  изменяется от  $-3$  до  $3$ , называют **константами скорости**.

Любую комбинацию констант скорости называют **кинетической константой**. Например, в выражении (3.6)

$$C_A = a \cdot e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

для изменения концентрации вещества А в ходе параллельной реакции

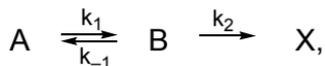


величина  $k = k_1 + k_2 + k_3$  является кинетической константой. Для рассматриваемой реакции из зависимости  $C_A$  от  $t$  можно определить только  $k$ , но нельзя определить порознь константы скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ .

### § 3.5. Метод квазистационарных концентраций

Для того чтобы обойти трудности, связанные с решением громоздких систем кинетических уравнений, применяется весьма эффективный приближенный метод – метод квазистационарных концентраций. Его физической основой является тот факт, что компоненты сложной реакции – исходные, конечные и промежуточные вещества – отличаются не только по названию: промежуточные вещества потому и не являются конечными продуктами, что они в данных условиях достаточно быстро вступают в дальнейшие реакции, то есть время их жизни часто много меньше времени жизни остальных веществ.

1. Вернемся в качестве примера к последовательной реакции



рассмотренной в § 3.3. Применительно к этой реакции условие, что время жизни промежуточного вещества много меньше, чем время жизни остальных веществ, означает, что

$$k_{-1} + k_2 \gg k_1.$$

Тогда выражение (3.11) для характеристических корней

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= -\frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}{4} - k_1 \cdot k_2} = \\ &= -\frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \cdot \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}} \right] \end{aligned}$$

существенно упрощается.

Действительно, при  $k_{-1} + k_2 \gg k_1$  имеем

$$\lambda_{1,2} = -\frac{k_{-1} + k_2}{2} \cdot \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2}} \right],$$

причем

$$\frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \ll 1.$$

В этом случае корень квадратный в правой части выражения для  $\lambda_{1,2}$  можно разложить в ряд Тейлора, ограничившись первыми двумя членами:

$$\sqrt{1 - \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2}} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} = 1 - \frac{2 k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2}.$$

Подставляя это выражение в выражение для  $\lambda_{1,2}$ , получаем

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= -\frac{k_{-1} + k_2}{2} \cdot \left[ 1 \pm \left( 1 - \frac{2 k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \right) \right] = \\ &= \begin{cases} -\frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)} \\ -\frac{2(k_{-1} + k_2)}{2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)} \end{cases} = \begin{cases} -\frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)} \\ -(k_{-1} + k_2) \end{cases}. \end{aligned}$$

Как видим,

$$|\lambda_1| = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \ll |\lambda_2| = k_{-1} + k_2.$$

В этом случае в выражениях для  $C_A$  и  $C_B$

$$C_A = a \cdot \left[ \frac{k_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_1 t} - \frac{k_1 + \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_2 t} \right], \quad (3.14)$$

$$C_B = a \cdot \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t})$$

начиная с некоторых достаточно больших значений  $t$  будет выполняться условие

$$e^{\lambda_1 t} \gg e^{\lambda_2 t},$$

т. е. можно пренебречь членами, содержащими  $e^{\lambda_2 t}$ .

При этом получаем

$$C_A = a \cdot \frac{k_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{\lambda_1 t},$$

$$C_B = a \cdot \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot e^{\lambda_1 t}.$$

Учтем, что:

1)  $k_1 + \lambda_2 = k_1 - (k_{-1} + k_2) \approx -(k_{-1} + k_2)$ ;

2)  $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2 = -(k_{-1} + k_2)$ .

Тогда получим

$$C_A = a \cdot e^{-\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot t}; \quad (3.15)$$

$$C_B = a \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot e^{-\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot t}, \quad (3.16)$$

т. е.

$$\boxed{C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A}. \quad (3.17)$$

Таким образом, мы получили легко анализируемые уравнения как для  $C_A$ , так и для  $C_B$ .

2. Теперь заметим, что соотношение  $C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A$

можно получить из исходных кинетических уравнений

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A + k_{-1} \cdot C_B,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B - k_2 \cdot C_B$$

сразу, положив  $\frac{dC_B}{dt} = 0$ .

Действительно, в этом случае

$$k_1 C_A - (k_{-1} + k_2) \cdot C_B = 0,$$

↓

$$C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A.$$

Подставив затем это выражение для  $C_B$  в выражение для  $\frac{dC_A}{dt}$ , получим

$$\frac{dC_A}{dt} = \left( -k_1 + \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right) \cdot C_A,$$

↓

$$\frac{dC_A}{dt} = - \frac{k_1 \cdot k_{-1} + k_1 \cdot k_2 - k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A,$$

↓

$$\frac{dC_A}{dt} = - \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A,$$

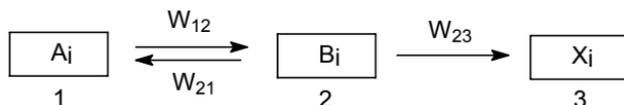
↓

$$C_A = a \cdot e^{-\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot t}.$$

Таким образом, мы сразу приходим к приближенному уравнению, учитывающему, что  $k_1 \ll (k_{-1} + k_2)$ .

Значит, для рассмотренной сложной реакции при выполнении условия, что время жизни промежуточного вещества В много меньше времени жизни других веществ, участвующих в реакции (А и Х), можно сразу принять, что скорость изменения концентрации промежуточного вещества В равна нулю. При этом дифференциальное уравнение для В заменяется на алгебраическое и система кинетических уравнений сильно упрощается.

3. Случайно ли помог в данном случае такой упрощающий подход? Можно утверждать, что нет. Рассмотрим сложную реакцию как состоящую условно из трех подсистем: исходных веществ  $A_i$ , промежуточных веществ  $B_i$  и продуктов реакции  $X_i$ :



Если промежуточные вещества  $B_i$  вступают в реакцию достаточно быстро, можно попытаться рассмотреть подсистему 2 как самостоятельную открытую систему. Тогда в ней должно установиться стационарное состояние, т. е. должно выполняться соотношение

$$\frac{dC_{B_i}}{dt} = W_{12} - W_{21} - W_{23} = 0.$$

Это и есть то соотношение, которое мы использовали выше. Но в каких условиях его можно считать применимым?

Когда в разд. 2.2.3 мы анализировали проблему установления стационарного состояния в открытой системе, скорость подвода частиц  $W_0$  полагалась постоянной. Применительно к случаю, рассматриваемому сейчас, это означает, что скорость  $W_{12}$  должна быть постоянной. Другими словами, концентрации исходных веществ  $A_i$  должны изменяться медленно по сравнению с характеристическим временем подсистемы 2, т. е. по сравнению с временем жизни промежуточных частиц  $B_i$ .

4. Заметим, что для рассмотренной выше реакции



время жизни вещества  $B$  равняется

$$\tau_B = \frac{1}{k_{-1} + k_2}.$$

Таким образом, для этой реакции условие применимости метода квазистационарных концентраций имеет вид

$$\tau_A \gg \tau_B,$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{1}{k_1} \gg \frac{1}{k_{-1} + k_2} \Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \ll 1,$$

что и предполагалось с самого начала (см. разд. 1 данного параграфа).

5. Как продемонстрировано выше, возможность использования метода квазистационарных концентраций для рассматриваемой реакции связана с возможностью пренебречь в выражениях для  $C_A$  и  $C_B$  членами, содержащими  $e^{\lambda_2 t}$ , по сравнению с членами, содержащими  $e^{\lambda_1 t}$ . Другими словами, метод можно применять начиная с таких времен  $t$ , когда начинает выполняться условие

$$e^{\lambda_1 t} \gg e^{\lambda_2 t}, \quad \text{т. е.} \quad e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} \gg 1.$$

Учтем, что  $|\lambda_1| \ll |\lambda_2|$ . Поэтому последнее неравенство сводится к

$$e^{-\lambda_2 t} \gg 1,$$

$$\Downarrow$$

$$e^{(k_{-1} + k_2)t} \gg 1,$$

$$\Downarrow$$

$$(k_{-1} + k_2)t > 3,$$

$$\Downarrow$$

$$t > \frac{3}{k_{-1} + k_2} = 3 \tau_B.$$

Следовательно, членом с  $e^{\lambda_2 t}$  можно пренебречь по сравнению с членом  $e^{\lambda_1 t}$  начиная с  $t_{CT} = 3 \cdot \tau_B$ . Как видим, время  $t_{CT}$ , начиная с которого можно применять метод квазистационарных концентраций, зависит от констант  $k_{-1}$  и  $k_2$ , но не зависит от константы  $k_1$ . При этом  $t_{CT} = 3 \cdot \tau_B$ , где  $\tau_B$  – время жизни вещества В, а характеристическое время  $\tau$  выхода реакции на стационарный режим  $\tau = \tau_B$ .

Графически изменение концентраций А, В и X во времени можно представить, как на рис. 3.3.

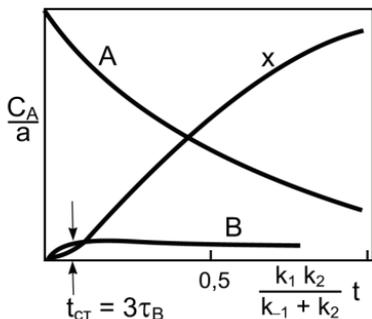


Рис. 3.3. Иллюстрация условий применимости метода квазистационарных концентраций. Стрелками обозначен момент времени  $t_{ст}$ , начиная с которого можно использовать стационарное приближение

б. Итак, если времена жизни промежуточных веществ таковы, что за эти времена концентрации исходных веществ изменяются незначительно, то концентрации промежуточных веществ в ходе реакции можно считать постоянными в том смысле, что они успевают подстроиться под изменение концентраций исходных веществ.

Схема использования метода квазистационарных концентраций в общем случае такова:

а) выделяем промежуточные вещества  $B_i$ ;

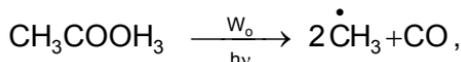
б) используя предположение о стационарности концентраций  $B_i$ , т. е. полагая  $\frac{dC_{B_i}}{dt} = 0$ , решаем упрощенную кинетическую задачу, а именно решаем систему алгебраических уравнений для концентраций  $C_{B_i}$ ;

в) оцениваем время установления стационарности  $\tau_{B_i}$  и проверяем, корректно ли предположение о стационарности, т. е. действительно ли за время  $\tau_{B_i}$  расход исходных веществ пренебрежимо мал:

$$|\Delta C_{A_i}| \ll C_{A_i}^{(0)} \quad (\text{т. е. } \tau_{A_i} \gg \tau_{B_i}).$$

Для того чтобы лучше усвоить метод квазистационарных концентраций, рассмотрим еще несколько примеров.

7. Рассмотрим реакцию фотолиза ацетона в растворе инертного растворителя:



Здесь  $W_0 = k_0 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$  – скорость расщепления ацетона.

Растворитель инертен в том смысле, что не реагирует со свободными радикалами  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ . Рассматриваемый случай называется **случаем квадратичной гибели активных частиц**.

Каковы условия применимости метода квазистационарных концентраций для описания кинетики данной реакции?

Чтобы ответить на этот вопрос, воспользуемся результатами разд. 2.2.3 об установлении стационарного состояния в открытой системе для случая накопления частиц, гибнущих в бимолекулярной реакции  $2A \rightarrow X$ . Это случай «б» разд. 2.2.3. Для этого случая характеристическое время выхода на стационарный режим

$$\tau = \frac{1}{2k_2 \cdot \bar{C}_{\text{CH}_3}},$$

где  $\bar{C}_{\text{CH}_3}$  – стационарная концентрация промежуточного вещества  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ .

Условие применимости метода квазистационарных концентраций – это малый расход исходного вещества (т. е. ацетона) за время  $\tau$ :

$$-\Delta C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}(\tau) \ll a,$$

где  $a$  – начальная концентрация ацетона.

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}_3} = a \cdot e^{-k_0 t},$$

т. е.

$$\Delta C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = a \cdot (1 - e^{-k_0 \tau}).$$

Тогда приведенное выше неравенство принимает вид

$$\begin{aligned}
 a \cdot (1 - e^{-k_0 \tau}) &\ll a, \\
 \Downarrow \\
 1 - 1 + k_0 \cdot \tau - \frac{(k_0 \cdot \tau)^2}{2} &\ll 1, \\
 \Downarrow \\
 k_0 \cdot \tau &\ll 1, \\
 \Downarrow \\
 k_0 \cdot \frac{1}{2k_2 \cdot \bar{C}_{\text{CH}_3}} &\ll 1.
 \end{aligned}$$

Найдем  $\bar{C}_{\text{CH}_3}$  из условия

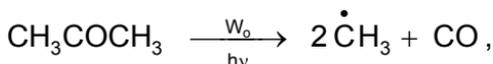
$$\left. \frac{dC_{\text{CH}_3}}{dt} \right|_{C_{\text{CH}_3} = \bar{C}_{\text{CH}_3}} = 2W_0 - 2k_2 \cdot \bar{C}_{\text{CH}_3}^2 = 0, \quad \bar{C}_{\text{CH}_3} = \sqrt{\frac{W_0}{k_2}}.$$

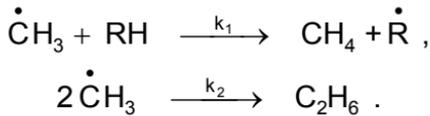
Подставив это значение  $\bar{C}_{\text{CH}_3}$  в последнее из записанных выше неравенств, получим

$$\begin{aligned}
 k_0 \cdot \frac{\sqrt{k_2}}{2k_2 \cdot \sqrt{k_0 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}} &\ll 1, \\
 \Downarrow \\
 \sqrt{\frac{k_0}{4k_2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}} &\ll 1, \\
 \Downarrow \\
 \sqrt{k_0} &\ll \sqrt{4k_2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}.
 \end{aligned}$$

Это неравенство и есть условие применимости метода квазистационарных концентраций для рассматриваемой реакции.

8. Рассмотрим теперь реакцию фотолиза ацетона в инертном растворителе, содержащем добавки углеводорода RH:





Пусть концентрация RH достаточно велика для того, чтобы выполнялись условия

$$C_{RH} \gg C_{CH_3} \quad \text{и} \quad k_1 \cdot C_{CH_3} \cdot C_{RH} \gg 2k_2 \cdot C_{CH_3}^2 .$$

Таким образом, гибель  $\dot{C}H_3$  шла преимущественно по его реакции с RH. Тогда третью реакцию можно не учитывать. Это так называемый случай линейной гибели активных частиц.

Каковы условия применимости метода квазистационарных концентраций в этом случае? Чтобы ответить на этот вопрос, используем результат разд. 2.2.3 об установлении стационарного состояния в открытой системе для случая накопления частиц, гибнущих в реакции первого порядка. Это случай «а» разд. 2.2.3. Для этого случая характеристическое время выхода на стационарный режим

$$\tau = \frac{1}{k_1 \cdot C_{RH}} .$$

(Реакция гибели  $\dot{C}H_3$  описывается кинетическим уравнением первого порядка с эффективной константой скорости  $k_{эф} = k_1 \cdot C_{RH}$ , поскольку  $C_{RH} \gg C_{CH_3}$ , т. е. можно принять, что  $C_{RH} = \text{const.}$ )

Условие применимости метода квазистационарных концентраций

$$-\Delta C_{CH_3COCH_3}(\tau) \ll a$$

для рассматриваемого превращения ацетона, как было показано в пункте 7, имеет вид  $k_0 \cdot \tau \ll 1$ .

Подставляя в это неравенство выражение для  $\tau$ , получаем

$$k_0 \cdot \frac{1}{k_1 \cdot C_{RH}} \ll 1, \quad \text{т. е.} \quad k_0 \ll k_1 \cdot C_{RH} .$$

Это неравенство и есть условие применимости метода квазистационарных концентраций для рассматриваемой реакции.

Отметим, что в согласии с результатами п. 3 данного параграфа, условие  $-\Delta C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}(\tau) \ll C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$ , использованное нами для обеих ситуаций (квадратичной и линейной гибели частиц  $\dot{C}H_3$ ), означает, что скорость генерации промежуточных частиц  $2W_0 = 2k_0 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$  можно рассматривать как величину постоянную в том смысле, что она практически не изменяется за время  $\tau$  установления стационарного состояния.

9. Рассмотрим еще один пример. Это сложная реакция, включающая простую бимолекулярную реакцию как одну из стадий:



Система кинетических уравнений для этой реакции имеет вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -2k_1 \cdot C_A^2 + 2k_{-1} \cdot C_B,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A^2 - (k_{-1} + k_2) \cdot C_B.$$

Применяем метод квазистационарных концентраций, следуя стандартной схеме.

а) Промежуточное вещество – это В. Время установления стационарной концентрации

$$\tau_B = \frac{1}{k_{-1} + k_2}.$$

Записывая  $\tau_B$  в таком виде, мы учитывали, что при применимости метода квазистационарных концентраций величину  $W_1$  можно формально рассматривать как постоянную, т. е. принять  $W_1 = \text{const} = W_0$ . В этом случае, как показано в разд. 2.2.3, характеристическое время установления стационарного состояния  $\tau_B$  не зависит от скорости генерирования частиц В.

Эта скорость была обозначена как  $W_0$  в разд. 2.2.3 и как  $W_1$  – в данном параграфе.

б) Из условия стационарности  $\frac{dC_B}{dt} = 0$  находим, что

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_A^2}{k_{-1} + k_2}.$$

Тогда

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2 \left( k_1 - \frac{k_{-1} \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} \right) \cdot C_A^2,$$

т. е.

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{2 k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A^2,$$

или

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2 k_{\text{эф}} \cdot C_A^2,$$

где  $k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}$  – кинетическая константа.

Интегрируя последнее уравнение для  $\frac{dC_A}{dt}$ , получаем

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{a} + \frac{2 k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot t,$$

где  $a = C_A^{(0)}$  – начальная концентрация А.

в) Для изменения концентрации А за время  $\tau_B = \frac{1}{k_{-1} + k_2}$

получаем выражения

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{a} = \frac{2k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot \tau_B,$$

↓

$$\Delta \left( \frac{1}{C_A} \right) = \frac{2k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \cdot C_A^2.$$

Поскольку  $\Delta \left( \frac{1}{C_A} \right) = -\frac{\Delta C_A}{C_A^2}$ , то  $-\Delta C_A = \Delta \left( \frac{1}{C_A} \right) \cdot C_A^2$ .

Условие применимости метода квазистационарных концентраций

$$\Delta C_A \ll C_A,$$

т. е.

$$\Delta \left( \frac{1}{C_A} \right) \cdot C_A^2 \ll C_A,$$

↓

$$\Delta \left( \frac{1}{C_A} \right) \cdot C_A \ll 1,$$

↓

$$\frac{2k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \cdot C_A \ll 1,$$

↓

$$(k_{-1} + k_2)^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot C_A.$$

Более сильное и потому достаточное условие:

$$(k_{-1} + k_2)^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot a.$$

Покажем, что это условие заведомо выполняется, если

$$\frac{k_1 \cdot a}{k_{-1}} \ll 1 \Rightarrow K_p^{(1)} \cdot a \ll 1,$$

т. е. когда равновесие первой стадии сильно сдвинуто влево. Поделим обе части неравенства  $(k_{-1} + k_2)^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot a$  на произведение  $k_{-1} \cdot k_2$ . Получим

$$\frac{(k_{-1} + k_2)^2}{k_{-1} \cdot k_2} \gg 2K_p^{(1)} \cdot a ,$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{k_{-1}}{k_2} + 2 + \frac{k_2}{k_{-1}} \gg 2K_p^{(1)} \cdot a .$$

Более сильное и потому достаточное условие:

$$2 \gg 2K_p^{(1)} \cdot a ,$$

$$1 \gg K_p^{(1)} \cdot a .$$

### § 3.6. Лимитирующая стадия сложного процесса. Закон сложения кинетических сопротивлений

Как было показано в предыдущем параграфе, предположение о стационарности концентраций промежуточных частиц позволяет значительно упростить кинетические уравнения. При этом в простых случаях, которые мы рассматривали до сих пор, удастся записать уравнение для скорости сложной реакции в виде, имитирующем простую реакцию.

Например, для реакции вида



мы получили

$$\frac{dC_A}{dt} = -2 \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A^2 .$$

При этом, так как  $\frac{dC_B}{dt} = 0$ , то  $\frac{dC_X}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_A}{dt}$ . Следовательно, можно пользоваться понятием о скорости реакции в целом и записать

$$W = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_X}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A^2.$$

Очевидно, что в предельных ситуациях

$$k_2 \gg k_{-1} \Rightarrow W = k_1 \cdot C_A^2$$

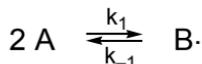
и

$$k_{-1} \gg k_2 \Rightarrow W = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot C_A^2 = k_2 \cdot K_P^{(1)} \cdot C_A^2.$$

Видно, что в этих предельных ситуациях скорость реакции в целом определяется константой скорости лишь одной, самой медленной из элементарных стадий.

Если в кинетическое уравнение или в систему кинетических уравнений, описывающих сложный химический процесс, входит абсолютное значение константы скорости только одной из его стадий, то такая стадия называется лимитирующей стадией сложного химического процесса.

В нашем примере при  $k_2 \gg k_{-1}$  процесс лимитируется первой стадией – образованием В из А. При  $k_{-1} \gg k_2$  процесс лимитируется второй стадией, т. е. образованием Х из В. Поскольку распад В в Х идет медленнее, чем распад В назад в А, то устанавливается равновесие



При этом концентрация В

$$C_B = K_P^{(1)} \cdot C_A^2$$

и скорость реакции

$$W = k_2 C_B = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot C_A^2.$$

Заметим, что в обоих предельных случаях полученные выражения для  $W$  справедливы, только если выполняется условие применимости метода квазистационарных концентраций:

$$(k_{-1} + k_2)^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot C_A.$$

При  $k_2 \gg k_{-1}$  это условие принимает вид

$$k_2 \gg 2k_1 \cdot C_A.$$

При  $k_{-1} \gg k_2$  оно принимает вид

$$k_{-1}^2 \gg 2k_1 \cdot k_2 \cdot C_A,$$

т. е.

$$k_{-1} \gg 2k_2 \cdot K_P^{(1)} \cdot C_A.$$

Поскольку при  $k_{-1} \gg k_2$  устанавливается концентрация  $C_B$ , равновесная по отношению к концентрации  $C_A$ , этот частный случай стационарного состояния для рассматриваемой реакции называют **квазиравновесным**.

Как было показано в примере 9 предыдущего параграфа, для рассматриваемой реакции в случае применимости метода стационарных концентраций выражение для  $\frac{dC_A}{dt}$  имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2k_{\text{эф}} \cdot C_A^2,$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2},$$

т. е.

$$W = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_A}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot C_A^2.$$

Выражение для эффективной константы скорости можно представить в виде

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k'_2},$$

где

$$k'_2 = k_2 \cdot K_P^{(1)}. \quad (3.18)$$

Такое соотношение характерно для стационарных последовательных реакций. Оно носит название **закона сложения кинетических сопротивлений**.

Этот закон имеет следующий простой физический смысл.

Величина  $\frac{1}{k_i}$  всегда пропорциональна характеристическому

времени соответствующей реакции. Таким образом, смысл закона сложения кинетических сопротивлений состоит в том, что суммарное время превращения складывается из характеристических времен отдельных стадий. Если какое-то из этих времен  $\tau_i$  много больше других (т. е.  $k_i$  мало), то время реакции в целом определяется характеристическим временем одной этой стадии. В этом случае такая стадия называется лимитирующей.

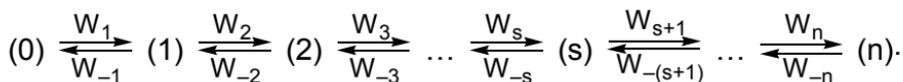
Мы уже сталкивались с законом сложения кинетических сопротивлений в разд. 2.3.1 при рассмотрении влияния диффузии на скорость бимолекулярной реакции в жидкости. В зависимости от соотношения между константой скорости реакции  $k_2$  и константой скорости реакции  $k_D$  мы выделяли для таких реакций два предельных случая: 1) диффузионный контроль, когда  $k_D \ll k_2$ , т. е. лимитирующей стадией является диффузия, и 2) кинетический контроль, когда  $k_2 \ll k_D$ , т. е. лимитирующей стадией является собственно реакция.

Смысл сложения кинетических сопротивлений и лимитирующей стадии легко понять из аналогии с простой гидродинамической моделью: если пережать одну из последовательно соединенных трубок, то скорость потока в целом будет определяться пропускной способностью получившегося «узкого горла». Поэтому эффект лимитирующей стадии называют иногда эффектом узкого горла. Эффект узкого горла может про-

часть, если превращение пойдет по параллельному пути. Поэтому проведенные рассуждения могут оказаться неверными для сложных последовательно-параллельных реакций. Однако для реакций последовательного типа, включающих обратимые и в некоторых участках параллельные стадии, понятие лимитирующей стадии имеет принципиальное значение.

### § 3.7. Расчет сложных стационарных процессов

1. Чтобы продемонстрировать, насколько метод квазистационарных концентраций упрощает кинетический расчет, рассмотрим систему последовательных обратимых реакций:



Реакции могут быть разного порядка, поэтому будем рассматривать скорости  $W_i$ , а не константы скорости  $k_i$ . Цифры (0), (1) и т. д. обозначают совокупность веществ, участвующих в стадиях.

Если концентрации всех промежуточных веществ стационарны, то для любого такого вещества

$$\frac{dC_s}{dt} = W_s + W_{-(s+1)} - W_{-s} - W_{s+1} = 0,$$

откуда

$$W_s - W_{-s} = W_{s+1} - W_{-(s+1)}.$$

Видим, что разность скоростей с одним индексом постоянна и равна скорости процесса в целом:

$$W = W_1 - W_{-1} = \dots = W_s - W_{-s} = \dots = W_n - W_{-n}.$$

Далее рассмотрим тождество

$$\begin{aligned} (W_1 - W_{-1}) \cdot W_2 \cdot W_3 \dots + W_{-1} \cdot (W_2 - W_{-2}) \cdot W_3 \dots + \\ + W_{-1} \cdot W_{-2} \cdot (W_3 - W_{-3}) \cdot W_4 \dots + \dots = \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$= W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \dots - W_{-1} \cdot W_{-2} W_{-3} \dots$$

Заменим  $W_S - W_{-S}$  на  $W$  и поделим обе части этого тождества на  $W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \dots$ , получим

$$W \cdot \left( \frac{1}{W_1} + \frac{W_{-1}}{W_1 \cdot W_2} + \frac{W_{-1} \cdot W_{-2}}{W_1 \cdot W_2 \cdot W_3} + \dots \right) = 1 - \frac{W_{-1} \cdot W_{-2} \cdot W_{-3} \dots}{W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \dots} \quad (3.20)$$

Это соотношение между скоростью процесса в целом и скоростью его стадий.

2. Чтобы понять, как пользоваться этим соотношением, рассмотрим цепочку реакций первого порядка:



Поскольку  $W_{-n} = 0$ , то правая часть уравнения (3.20) равна 1.

Учтем далее, что  $W_{\pm S} = k_{\pm S} \cdot C_{\pm S}$ , где  $C_{+S}$  – концентрация вещества, расходующегося в стадии S, а  $C_{-S}$  – концентрация вещества, расходующегося в стадии  $-S$ . Кроме того, представим  $W$  в виде

$$W = k_{эф} \cdot C_A.$$

Тогда из уравнения (3.20) получим

$$k_{эф} \cdot C_A \left( \frac{1}{k_1 C_A} + \frac{k_{-1} \cdot C_{B_1}}{k_1 C_A k_2 C_{B_1}} + \frac{k_{-1} C_{B_1} k_{-2} C_{B_2}}{k_1 C_A k_2 C_{B_1} k_3 C_{B_2}} + \dots \right) = 1,$$

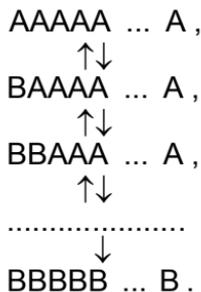
$$\Downarrow$$

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2 K_P^{(1)}} + \frac{1}{k_3 K_P^{(1)} K_P^{(2)}} + \dots, \quad (3.21)$$

где  $K_P^{(i)}$  – константы равновесия для стадий.

Полученное соотношение – это закон сложения кинетических сопротивлений для многостадийного процесса.

3. Как частный случай системы последовательных реакций, рассмотрим кооперативный переход в линейной цепочке. Промоделируем его схемой:



Примем для простоты, что все константы скорости и константы равновесия для перестройки одного звена цепи (например, для вращения функциональной группы полимерной цепи) одинаковы. Тогда из уравнения (3.21) получим

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k} \cdot \sum_{m=1}^n \frac{1}{K_P^{m-1}} ,$$

где  $n$  – число звеньев.

В правой части имеем сумму членов геометрической прогрессии. Выражение для суммы:

$$S_n = \frac{a_1(q^n - 1)}{q - 1} ,$$

где  $a_1$  – первый член прогрессии,  $q$  – ее знаменатель. В нашем случае  $a_1 = 1$ ,  $q = K_P^{-1}$ . Получаем

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{K_P^{-n} - 1}{K_P^{-1} - 1} .$$

Рассмотрим два предельных случая:

1. Если переход термодинамически выгоден, т. е.  $K_P \gg 1$ , то

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k} .$$

Как видим, в этом случае скорость процесса лимитируется его первой стадией. Характеристические времена всех последующих стадий намного более коротки. Действительно:

$$\tau_1 = \frac{1}{k}, \quad \tau_2 = \frac{1}{k \cdot K_p} \ll \tau_1, \quad \dots, \quad \tau_i = \tau_{i-1} K_p^{-1} \ll \tau_{i-1}.$$

2. Если переход термодинамически невыгоден, т. е.  $K_p \ll 1$ , то

$$k_{\text{эф}} = k \cdot K_p^{(n-1)}.$$

Энергия активации такого кооперативного перехода:

$$E_{\text{эф}} = E + (n - 1) \cdot Q,$$

где  $E$  – энергия активации одного акта,  $Q$  – тепловой эффект одного акта.

При большом  $n$   $E_{\text{эф}}$  может быть огромна. Отсюда становится понятным, что скорость кооперативных переходов может очень сильно изменяться при изменении температуры.

### § 3.8. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Методы определения порядка реакции и кинетических констант из экспериментальных данных

Задачи, решаемые химической кинетикой, можно разделить на две большие группы. Это так называемые **прямые задачи и обратные задачи**.

**Прямые задачи.** Дан механизм реакции в виде последовательности стадий с известными значениями констант скорости. *Требуется*, записав и решив систему дифференциальных кинетических уравнений, соответствующую данному механизму, найти концентрацию любого вещества – участника реакции для любого момента времени.

**Обратные задачи.** *Даны* (т. е. найдены экспериментально) зависимости концентраций от времени для всех или некоторых реагентов. *Требуется* установить механизм реакций и определить константы скорости стадий.

Частным случаем обратной задачи является задача о нахождении констант скорости из зависимостей концентраций веществ от времени при известном механизме.

Прямые задачи приходится решать, например, при проектировании химических реакторов, когда механизм реакции предварительно изучен.

Обратные задачи приходится решать, например, при изучении механизмов химических реакций.

Для реакций сравнительно простых типов можно привести некоторые полезные приемы, позволяющие решать обратную кинетическую задачу. При этом в данном параграфе мы рассмотрим только такие реакции, скорость которых соответствует закону действующих масс:

$$W = k \cdot C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}.$$

Подобные уравнения получаются для элементарных реакций, а также для сложных последовательных реакций при стационарном режиме их протекания. Поэтому рассматриваемый случай представляет достаточно общий интерес.

**1. Графический метод.** Удобным и надежным способом определения порядка реакции и константы скорости является построение экспериментальных данных в так называемых **спрямляющих координатах**.

Например, для реакции нулевого порядка

$$C = C_0 - k_0 \cdot t$$

и зависимость  $C$  от  $t$  должна спрямляться в координатах  $\{C, t\}$ .

Для реакции первого порядка

$$C = C_0 \cdot \exp\{-k_1 \cdot t\},$$

↓

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 \cdot t$$

и спрямляющими являются координаты  $\{\ln C, t\}$ .

Для реакции второго порядка при  $C_A^{(0)} = C_B^{(0)}$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t$$

и спрямляющими являются координаты  $\left\{ \frac{1}{C}, t \right\}$ .

Для реакции  $n$ -го порядка при одинаковых начальных концентрациях

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

и спрямляющими являются координаты  $\left\{ \frac{1}{C^{n-1}}, t \right\}$ .

**2. Подстановка в формулы.** Если используется правильное кинетическое уравнение, то константа скорости, вычисленная в любой момент реакции из значений концентраций, должна быть постоянной, т. е. не должна изменяться во времени.

**3. Метод характеристических времен.** Выше мы видели, что для реакции первого порядка  $\tau = \frac{1}{k_1}$ , а  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ , для реакции второго порядка при  $C_A = C_B$   $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}$ , для реакции  $n$ -го порядка при одинаковых начальных концентрациях реагентов

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

Таким образом, из зависимости  $\tau_{1/2}$  от  $C_0$  можно определить порядок реакции и затем найти константу скорости.

**4. Метод начальных скоростей.** Поскольку в начальный момент времени

$$W_0 = k \cdot a^{v_A} \cdot b^{v_B} \cdot c^{v_C} \dots,$$

где  $a, b, c, \dots$  – начальные концентрации, то даже при сложном кинетическом уравнении можно определить порядок по каждому из компонентов А, В и т. д., увеличивая поочередно

концентрации реагентов и определяя начальную скорость реакции  $W_0$ .

**5. Метод псевдоизоляции.** В систему добавляется большой избыток одного или нескольких реагентов, так чтобы их концентрация практически не менялась в ходе реакции. Тогда порядок реакции по расходуемому реагенту можно определить так же, как для простой реакции (например, первого или второго порядка), либо непосредственно из соотношения

$$\ln W = \text{const} + v_i \cdot \ln C_i .$$

Этот метод можно применять совместно с методом начальных скоростей, изменяя начальную концентрацию только одного из веществ (например, концентрацию  $a$  вещества  $A$  при одних и тех же значениях  $b$ ,  $c$  и т. д.):

$$\ln W_0 = \text{const} + v_A \cdot \ln a .$$

Определив порядок по каждому из веществ и зная их концентрации, можно из значений  $W$  или  $W_0$  найти константу скорости  $k$ .

**6. Аррениусовский график.** Зная температурную зависимость константы скорости реакции, можно определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Традиционным способом представления результатов является построение зависимости константы скорости от температуры в координатах Аррениуса:  $\ln(k) - 1/T$ . Действительно, логарифмируя формулу (1.4а), получаем

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} .$$

Таким образом, аппроксимируя экспериментальные данные в координатах Аррениуса линейной анаморфозой, по наклону определяем энергию активации реакции, а по отсекаемому отрезку – предэкспоненциальный фактор.

### § 3.9. Расчет процессов при постоянном давлении

В предыдущих разделах были подробно рассмотрены правила составления кинетических уравнений в случае, когда изменением объема реагирующей системы можно пренебречь. Это предположение выполняется для реакций в замкнутом объеме, в конденсированной фазе, а также для реакций в газовой фазе, не приводящих к изменению числа молей. Данное предположение было использовано при выводе закона действующих масс в подразд. 2.1.1 в виде условия  $V = \text{const}$ , что позволило внести объем под знак дифференциала. В то же время многие промышленно важные процессы проводят в проточных реакторах, для которых более правильно полагать  $P = \text{const}$ .

По определению, скорость химической реакции  $W$  – это число актов превращения в единице объема в единицу времени. Таким образом, если в объеме  $V$  содержится  $N_A$  реагирующих частиц, то их количество будет изменяться как

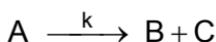
$$\frac{dN_A}{dt} = -\nu_A \cdot V \cdot W, \quad (3.22)$$

где  $\nu_A$  – стехиометрический коэффициент вещества  $A$  в данной реакции. При этом и объем  $V$  системы, и скорость реакции  $W$  изменяются по мере превращения реагента.

*Примеры.* Отметим, что используемый метод решения задач по своей идеологии близок к методу нахождения равновесного состава при постоянном давлении, который подробно рассматривают в курсе термодинамики.

#### *Мономолекулярное превращение с образованием двух молекул продукта*

Рассмотрим простую реакцию в газовой фазе



при начальном условии  $N_A = N_0$ . Введем химическую переменную  $\xi = N_0 - N_A = N_B = N_C$ . При постоянном давлении в системе ее объем пропорционален количеству частиц, поэтому

$$V = V_0 \frac{N_A + N_B + N_C}{N_0} = V_0 \frac{N_0 + \xi}{N_0}.$$

Скорость реакции определяется законом действующих масс:

$$W = k \cdot C_A = k \cdot \frac{N_A}{V} = k \cdot \frac{N_0}{V_0} \cdot \frac{N_0 - \xi}{N_0 + \xi}, \quad (3.23)$$

Подставляя эти выражения в формулу (3.22), получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dN_A}{dt} = -k \cdot \frac{N_0}{V_0} \cdot \frac{N_0 - \xi}{N_0 + \xi} \cdot V_0 \left(1 + \frac{\xi}{N_0}\right) = -k \cdot (N_0 - \xi) = -k \cdot N_A,$$

которое полностью аналогично выражению для скорости превращения при постоянном объеме. Этот результат легко понять, поскольку вероятность превращения в простой мономолекулярной реакции не зависит от концентрации молекул.

Решим уравнение и найдем зависимость концентрации от времени:

$$N_A = N_0 e^{-k \cdot t}, \quad \xi = N_0 (1 - e^{-k \cdot t}), \quad V = V_0 (2 - e^{-k \cdot t}),$$

↓

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_0}{V_0} \cdot \frac{e^{-k \cdot t}}{2 - e^{-k \cdot t}} = C_0 \cdot \frac{e^{-k \cdot t}}{2 - e^{-k \cdot t}}.$$

Полученное выражение для концентрации отличается от формулы 2.10 только знаменателем, который учитывает расширение газа в ходе реакции.

### **Бимолекулярная реакция ассоциации**

Теперь рассмотрим обратную реакцию



с начальным условием  $N_B = N_C = N_0$ . Введя химическую переменную  $\xi = N_0 - N_B = N_0 - N_C = N_A$ , выразим объем системы

$$V = V_0 \frac{N_A + N_B + N_C}{2 \cdot N_0} = V_0 \frac{2N_0 - \xi}{2N_0}$$

и скорость реакции

$$W = k \cdot C_B C_C = k \cdot \frac{N_B N_C}{V^2} = k \cdot \frac{4N_0^2}{V_0^2} \cdot \left( \frac{N_0 - \xi}{2N_0 - \xi} \right)^2. \quad (3.24)$$

Подставляя эти выражения в формулу (3.22), получаем

$$\frac{dN_A}{dt} = k \cdot \frac{2N_0}{V_0} \cdot \frac{(N_0 - \xi)^2}{2N_0 - \xi},$$

или

$$\frac{d\xi}{dt} = k \cdot \frac{2N_0}{V_0} \cdot \frac{(N_0 - \xi)^2}{2N_0 - \xi}.$$

В отличие от мономолекулярной реакции, мы имеем разные кинетические уравнения при постоянном объеме (2.2) и постоянном давлении. Действительно, изменение концентрации реагирующих молекул при уменьшении объема должно сказываться на скорости, поскольку вероятность бимолекулярного взаимодействия зависит от концентрации молекул реагентов.

### **3.9.1. Проточный реактор идеального вытеснения**

Этот реактор можно представить себе в виде трубы, в один конец которой подают реагенты, а с другого отводят продукты (рис. 3.4). Если выделить внутри реактора идеального вытеснения некоторую область пространства, то находящиеся в ней частицы можно рассматривать как закрытую систему. Физическим основанием для такого приближения является медленная диффузия вещества в реакторе, вследствие чего не происходит заметного обмена веществом между слоями (объемами), движущимися по реактору. Реакция запускается в момент, ко-

гда вещество поступает в реактор и идет до тех пор, пока вещество не покинет реактор. Выделим в поступающей смеси

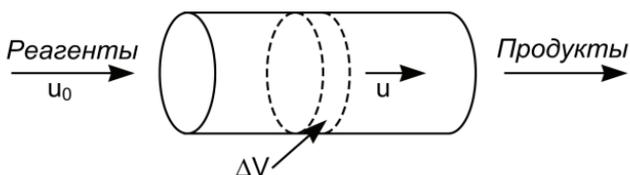


Рис. 3.4. Реактор идеального вытеснения

некоторое количество молекул и будем следить за их эволюцией в реакторе. Важно, что общая концентрация газа в объеме остается постоянной, так как реакция происходит при постоянном давлении. Поэтому изменение количества частиц в выделенном объеме приведет к изменению занимаемого ими объема  $\Delta V$ . Это должно быть скомпенсировано изменением объемной скорости движения  $u$  по реактору таким образом, что их отношение остается постоянным:

$$\frac{\Delta V_0}{u_0} = \frac{\Delta V}{u}.$$

Если бы это было не так, то реагенты накапливались бы в реакторе, что не согласуется со стационарным режимом.

Запишем кинетическое уравнение для выделенной области реактора

$$\frac{d\xi}{dt} = W \cdot \Delta V,$$

где  $W$  – скорость химической реакции, а  $\xi$  – химическая переменная. Чтобы преобразовать уравнение к более удобному для использования виду, перейдем к безразмерной переменной

$y = \frac{\xi}{n_0}$ , где  $n_0$  – начальное количество молекул в выделенном объеме. Также разделим левую и правую части уравнения на объемную скорость движения  $u$ :

$$\frac{d\xi}{n_0 u dt} = W \cdot \frac{\Delta V}{n_0 u} = W \cdot \frac{\Delta V_0}{n_0 u_0}.$$

Заметим, что  $u dt = dV$  – объем реактора, который проходит рассматриваемая подсистема за время  $dt$ , а  $\frac{n_0}{\Delta V_0} = C$  – концентрация газа, которая постоянна по всей длине реактора:

$$\frac{dy}{dV} = \frac{W}{u_0 C}.$$

Чтобы найти степень превращения на выходе из реактора, нужно проинтегрировать уравнение по всему объему  $V$  реактора:

$$\int_0^y \frac{dy}{W} = \int_0^V \frac{dV}{u_0 C} = \frac{1}{C} \frac{V}{u_0},$$

$$\boxed{\int_0^y \frac{dy}{W} = \frac{\tau}{C}}, \quad (3.25)$$

где  $\tau$  – **время контакта** реакционной смеси.

Рассмотрим несколько простых **примеров**.

**Мономолекулярное превращение**  $A \xrightarrow{k} B$  при начальном условии  $C_A = C$ ,  $C_B = 0$ . Скорость реакции в соответствии с выражением (3.23)

$$W = k \cdot C_A = k \cdot C \cdot \frac{N_0 - \xi}{N_0} = k \cdot C \cdot (1 - y).$$

Степень превращения на выходе реактора:

$$\int_0^y \frac{dy}{k \cdot C \cdot (1 - x)} = -\frac{1}{k \cdot C} \ln(1 - y) = \frac{\tau}{C},$$

↓

$$y = 1 - e^{-k \cdot \tau},$$

↓

$$C_A = C \cdot e^{-k \cdot \tau}, \quad C_B = C \cdot (1 - e^{-k \cdot \tau}).$$

Эти решения полностью совпадают с решениями той же задачи для замкнутого реактора, если предположить что реакция остановлена в момент  $\tau$ . Тот же результат получится и для других реакций, не изменяющих общего числа молей, а также в случае сильного разбавления реакционной смеси инертным газом.

**Бимолекулярная реакция**  $B + C \xrightarrow{k} A$  при начальном условии  $C_C = C_B = C$ ,  $C_A = 0$ . Скорость реакции определяется выражением (3.24):

$$W = k \cdot C_B C_C = k \cdot 4C^2 \cdot \left( \frac{1-y}{2-y} \right)^2,$$

а состав смеси на выходе находим интегрированием уравнения (3.25):

$$\int_0^y \frac{(2-y)^2 dy}{k \cdot 4C^2 \cdot (1-y)^2} = -\frac{1}{k \cdot 4C^2} \int_0^y \left[ \frac{1}{(1-y)^2} + \frac{2}{(1-y)} + 1 \right] \cdot dy = \frac{\tau}{C},$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{1}{1-y} - 1 - 2\ln(1-y) + y = 4k \cdot C \cdot \tau.$$

Уравнение на  $y$  может быть решено только численно, однако достаточно простые аналитические выражения можно получить в предельных случаях

$$y \approx 0,$$

$$\Downarrow$$

$$y = k \cdot C \cdot \tau,$$

$$\Downarrow$$

$$C_B = C_C = C \cdot (1 - k \cdot C \cdot \tau)$$

и

$$y \approx 1,$$

$$\Downarrow$$

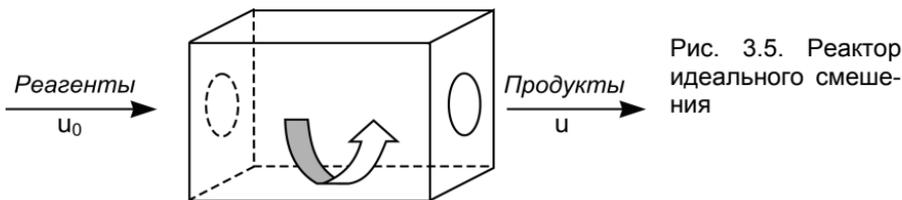
$$\frac{1}{1-y} = 4k \cdot C \cdot \tau,$$

$$\Downarrow$$

$$C_B = C_C = \frac{1}{4 \cdot k \cdot \tau}.$$

### 3.9.2. Проточный реактор идеального смешения

Представляет собой проточный сосуд, в котором благодаря интенсивному перемешиванию устанавливается одна и та же концентрация по всему объёму реактора (рис. 3.5). Поэтому реактор идеального смешения часто называют безградиентным. Еще одно название – проточно-циркуляционный – связано с одной из практических реализаций данного типа реакторов.



Для достижения постоянства концентрации по всему объёму реактора скорость перемешивания должна быть много больше скорости химической реакции. Другими словами, характеристическое время перемешивания должно быть во много раз меньше характеристического времени реакции. Кинетическое уравнение для реактора идеального смешения должно учитывать подвод реагентов и отвод продуктов из реактора:

$$\frac{dN_i}{dt} = \nu_i \cdot W \cdot V + C_{i0}u_0 - C_i u,$$

где  $N_i$  – количество молекул реагента или продукта;  $\nu_i$  – соответствующий стехиометрический коэффициент;  $C_{i0}$  и  $C_i$  – концентрации рассматриваемого вещества на входе и выходе из реактора (концентрация на выходе из реактора равна концентрации внутри!);  $u_0$  – объемная скорость подачи реагентов;  $u$  – объемная скорость отвода продуктов из реактора.

Поскольку объем реактора не меняется, его можно внести под знак дифференциала:

$$\frac{dN_i}{Vdt} = \frac{dC_i}{dt} = \nu_i \cdot W + C_{i0} \frac{u_0}{V} - \frac{u}{V}. \quad (3.26)$$

Наиболее важен для практики стационарный режим работы реактора  $\frac{dC_i}{dt} = 0$ . Рассмотрим процедуру определения стационарной концентрации продуктов на выходе реактора на примере бимолекулярной реакции  $B + C \xrightarrow{k} A$  при начальном условии  $C_C = C_B = C$ ,  $C_A = 0$ .

Поскольку реакция идет с изменением объема, необходимо учитывать, что объемная скорость  $u$  на выходе реактора отличается от скорости  $u_0$  подачи газа на вход реактора:

$$\frac{u}{u_0} = \frac{2-y}{2},$$

где  $0 \leq y \leq 1$  – степень превращения.

Выразим через степень превращения концентрации  $C_B$  и  $C_C$ :

$$C_B = C_C = 2C \cdot \frac{1-y}{2-y}$$

и скорость реакции:

$$W = k \cdot C_B C_C = k \cdot 4C^2 \cdot \left( \frac{1-y}{2-y} \right)^2.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (3.26), получаем уравнение на  $y$ :

$$-k \cdot 4C^2 \cdot \left( \frac{1-y}{2-y} \right)^2 + C \frac{u_0}{V} - 2C \cdot \frac{1-y}{2-y} \cdot \frac{u_0}{V} \cdot \frac{2-y}{2} = 0,$$

↓

$$-k \cdot 4C^2 \cdot \left( \frac{1-y}{2-y} \right)^2 + \frac{1}{\tau} \cdot C \cdot x = 0,$$

где  $\tau$  – время контакта. Решение этого уравнения третьего порядка позволяет найти стационарную степень превращения и концентрации реагентов в реакторе идеального смешения.

## Глава 4

### Теория скоростей элементарных химических реакций

Напомним, что элементарными реакциями называются макроскопические превращения, состоящие из однотипных элементарных актов. Элементарным актом называется каждое единичное превращение исходной, промежуточной или конечной частицы.

Наиболее распространенными типами элементарных химических реакций являются мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Если эти реакции протекают в условиях ненарушенного равновесного распределения Максвелла–Больцмана по энергиям, то их кинетика строго описывается законом действующих масс. При этом наблюдаемая константа скорости будет являться истинной константой скорости. Этим она отличается от эффективных констант скорости, т. е. кинетических констант, фигурирующих в простых кинетических уравнениях, описывающих сложные реакции, например, при использовании метода стационарных концентраций.

Для элементарных реакций, протекающих в условиях равновесного максвелл-больцмановского распределения, молекулярность элементарной реакции и ее порядок совпадают. В этих условиях мономолекулярные реакции описываются кинетическим уравнением первого порядка, бимолекулярные – уравнением второго порядка, тримолекулярные – уравнением третьего порядка.

Если реакции протекают в условиях, когда равновесное распределение по энергии нарушено, то простого соответствия между молекулярностью реакции и ее порядком может не быть. Например, скорость мономолекулярной реакции может определяться скоростью активации молекул при их соударении. В этом случае кинетика мономолекулярной реакции бу-

дет описываться уравнением второго (а не первого!) порядка. Более подробно этот эффект будет рассмотрен в § 4.6.

#### **§ 4.1. Этапы расчета константы скорости в рамках строгой теории. Приближенные теории расчета константы скорости**

Современная теория скоростей элементарных химических реакций основана на законах квантовой механики и статистической физики. Расчет константы скорости элементарной реакции в рамках современной теории состоит из следующих этапов:

*1. Квантовомеханический анализ движения электронов в поле ядер.* Определение полной энергии электронов в зависимости от координат ядер в ходе реакции. Построение поверхности потенциальной энергии для движения ядер в ходе реакции. Роль потенциальной энергии для такого движения играет полная энергия электронов плюс энергия кулоновского отталкивания ядер. Это квантовохимический этап расчета константы скорости реакции.

*2. Описание динамики движения ядер вдоль поверхности потенциальной энергии,* полученной при решении квантовохимической задачи. Расчет микроскопических констант скоростей реакций для молекул с фиксированной энергией относительного поступательного движения и с заданными квантовыми числами колебательных и вращательных степеней свободы и констант скоростей для процессов обмена энергией.

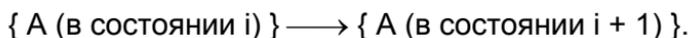
*3. Анализ микрокинетических уравнений, описывающих изменение заселенностей различных квантовых уровней системы* во время реакции. Выяснение степени нарушения равновесного распределения по энергии. Расчет макроскопической константы скорости реакции. Это статистический этап расчета константы скорости.

4. Описание влияния свойств среды и коллективных взаимодействий молекул на скорость реакции. Этот этап важен для описания реакций в конденсированных средах и на поверхности твердых тел.

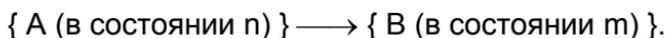
Пояснение к этапу 2 и этапу 3. Рассмотрим реакцию типа  $\{A\} \longrightarrow \{B\}$ . Фигурные скобки обозначают, что А и В могут быть набором разных веществ. Типичный профиль изменения потенциальной энергии реагирующей системы в ходе реакции имеет вид кривой с максимумом (рис. 4.1). На этой схеме  $C_i$  и  $C'_j$  – заселенности уровней, т. е. концентрации реагентов и продуктов в заданных квантовых состояниях.

Макроскопическая реакция является результатом последовательности микроскопических процессов трех типов:

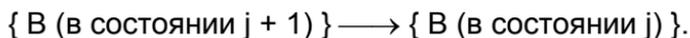
1. Микроскопических процессов обмена энергии в исходных веществах, приводящих к активации частиц исходного вещества, т. е. к приобретению им энергии  $E \geq E_n$ , достаточной для преодоления потенциального барьера. Это процессы типа



2. Микроскопических реакций превращения исходных частиц, находящихся в заданном квантовом состоянии, в частицы конечных продуктов, также находящиеся в заданном состоянии. Это процессы типа



3. Микроскопических процессов обмена энергии, приводящих к дезактивации конечных продуктов. Это процессы типа



Процессы обмена энергии часто называют также процессами релаксации. Например, используют термин «колебательная релаксация». Им обозначают процессы обмена энергии, приводящие к изменению квантовых чисел для колебательных степеней свободы.

## Микроскопические реакции

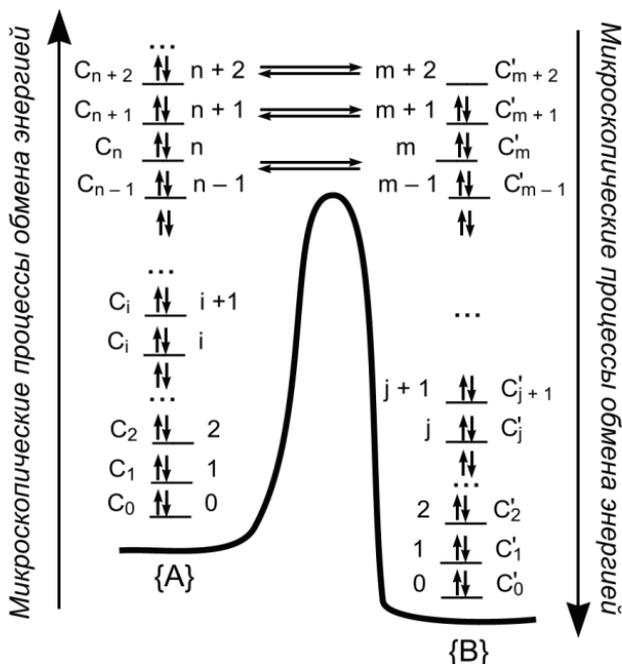


Рис. 4.1. Макроскопическая элементарная реакция как совокупность микроскопических процессов

На этапе 2 общей схемы расчета макроскопической константы скорости рассматривается кинетика каждого из указанных выше микроскопических процессов. Вычисляются константы скорости для них. Это так называемые микроскопические константы скорости. Затем решается система кинетических уравнений для всей последовательности микроскопических процессов и находятся заселенности всех уровней, т. е. функция распределения частиц по энергиям.

На этапе 3 вычисляют макроскопическую константу скорости процесса  $\{A\} \longrightarrow \{B\}$  как величину, статистически усредненную по всем возможным состояниям  $\{A\}$  и  $\{B\}$ . При этом используют функцию распределения, найденную на этапе 2.

Отметим, что детальный расчет в рамках этапов 2 и 3 не необходим, только если имеются опасения, что в системе может быть нарушено равновесное максвелл-больцмановское распределение по энергиям. Одной из причин такого нарушения

может явиться сама реакция. Действительно, как видно из рис. 4.1, реакция обедняет исходные вещества и обогащает продукты реакции частицами с высокой энергией.

Если же равновесное распределение частиц по энергии не нарушено, то этапы 2 и 3 сильно упрощаются и расчет макроскопической константы скорости можно вести в рамках приближенных теорий. Важнейшими из таких приближенных теорий являются теория столкновений и теория переходного состояния (другое название последней — теория активированного комплекса). Обычно эти приближенные теории и используются большинством химиков в их практической исследовательской работе.

Более сложная строгая теория используется, как правило, только в специальных случаях, таких, например, как:

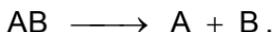
1) описание кинетики реакций в молекулярных пучках, когда реагенты избирательно обогащаются частицами, находящимися в определенных квантовых состояниях;

2) описание кинетики реакций в поле лазерного излучения, когда реагенты или продукты также могут обогащаться частицами, находящимися в определенных квантовых состояниях.

## **§ 4.2. Потенциальная энергия реагирующей системы. Критическая энергия, энергия активации и координата реакции. Переходное состояние**

**1. Критическая энергия.** Расположение атомов в молекуле реагентов всегда отвечает некоторому минимуму потенциальной энергии системы. Чтобы произошел акт химической реакции, атомы должны сместиться, на что чаще всего необходимо затратить энергию.

Рассмотрим, например, реакцию диссоциации двухатомной молекулы:



Зависимость потенциальной энергии молекулы  $U$  от расстояния  $r_{AB}$  между атомами  $A$  и  $B$  описывается функцией Морзе (рис. 4.2).

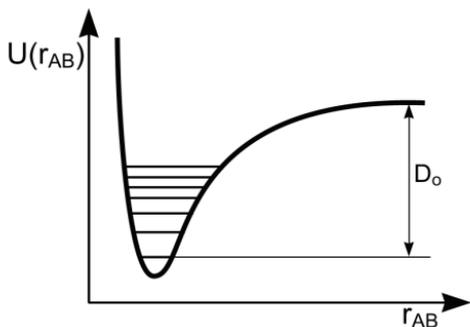
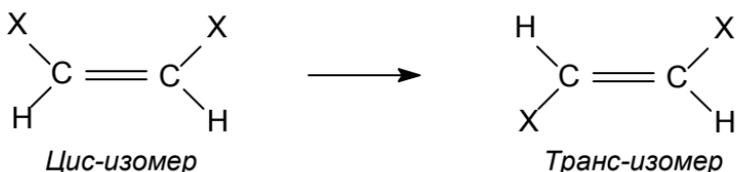


Рис. 4.2. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от расстояния между атомами

Для того чтобы молекула АВ, находящаяся на нижнем колебательном уровне, распалась, к ней необходимо подвести энергию, как минимум равную  $D_0$ .

В качестве другого примера рассмотрим реакцию изомеризации



В этом случае элементарный химический акт состоит в повороте фрагмента  $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$  вокруг двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  (рис. 4.3).

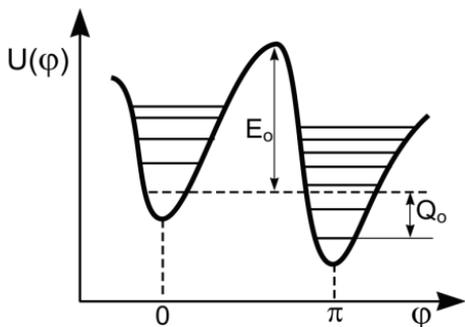


Рис. 4.3. Зависимость потенциальной энергии от угла поворота при вращении вокруг двойной связи  $\text{C}=\text{C}$

Минимальная энергия, которую надо при этом затратить, будет равна потенциальному барьеру  $E_0$ , ограничивающему вращение вокруг двойной связи.

Молекуле продукта будет отвечать свой минимум потенциальной энергии. Расстояние между основными колебательными уровнями исходной молекулы и молекулы продукта будет равно тепловому эффекту реакции  $Q_0$  при  $T = 0$ .

В обоих рассмотренных примерах имеется некоторая минимальная энергия, которую необходимо подвести к молекуле, чтобы она могла претерпеть химическое превращение. Эту энергию называют **критической энергией** или **пороговой энергией** химической реакции.

**2. Координата реакции.** В сложных химических реакциях не всегда можно указать конкретное расстояние (как в случае диссоциации двухатомных молекул) или угол поворота (как в реакциях цис-трансизомеризации), от которых в основном зависит потенциальная энергия реагирующей системы. В общем случае на графиках типа изображенных в п. 1 потенциальная энергия приводится как функция так называемой **координаты реакции**.

Наиболее строго понятия критической энергии и координаты реакции вводятся при рассмотрении поверхности потенциальной энергии реагирующей системы.

Рассмотрим в качестве характерного примера реакцию



в которой, например, ортоводород может превращаться в параводород. Для этой реакции были выполнены наиболее строгие квантовохимические расчеты поверхности потенциальной энергии. Эти расчеты показали, что энергетически наиболее выгодным является такое расположение атомов, когда атом Н приближается к молекуле  $\text{H}_2$  вдоль ее оси. При этом все три атома располагаются на одной прямой:



В этом случае потенциальная энергия системы будет зависеть только от двух переменных  $r_1$  и  $r_2$ , поскольку  $r_3 = r_1 + r_2$ . Поверхность потенциальной энергии будет в этом случае трехмерной. Если построить эту поверхность  $U(r_1, r_2)$  в декартовой системе координат  $(r_1, r_2, U)$  и затем спроецировать на плоскость  $r_1, r_2$  линии пересечения поверхности  $U(r_1, r_2)$  с различными плоскостями, параллельными плоскости  $r_1, r_2$ , то получится топографическая карта поверхности потенциальной энергии (рис. 4.4).

«Долина» в правом нижнем углу отвечает исходным веществам (долина исходных веществ).

«Долина» в левом верхнем углу отвечает конечным продуктам (долина продуктов).

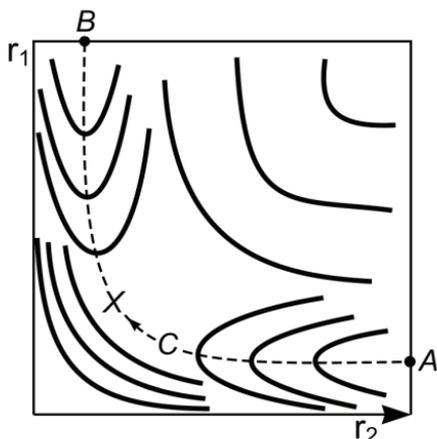


Рис. 4.4. Топографическая карта поверхности потенциальной энергии

Пунктирной линией показан энергетически наиболее выгодный путь движения системы из начального состояния в конечное. Этот путь называют **координатой реакции**. Мы обозначим координату реакции буквой  $q$ . Крестиком отмечена точка перевала, отвечающая наибольшей потенциальной энергии, преодолеваемой при движении по координате реакции. Состояние системы в этой точке получило название **переходного состояния** или **активированного комплекса**.

Если при построении потенциальной поверхности  $U(r_1, r_2)$  за нуль отсчета принимается энергия исходного состояния  $E(\text{H} + \text{H}_2) = 0$ , то энергия переходного состояния и является критической энергией.

Пояснение к топографической карте, изображающей  $U(r_1, r_2)$  (рис. 4.5, 4.6).

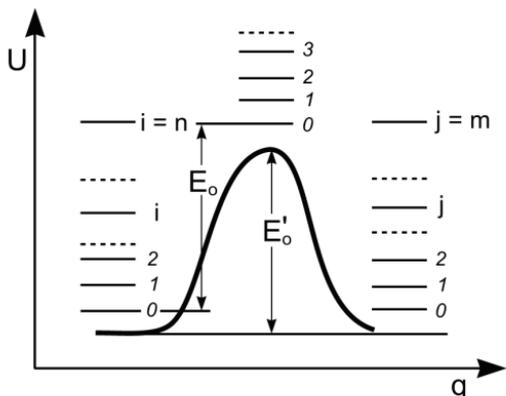


Рис. 4.5. Профиль потенциальной поверхности при движении вдоль координаты реакции

На рис. 4.5 изображен профиль потенциальной поверхности при движении вдоль координаты реакции.

На рис. 4.6 изображены профили потенциальной энергии в направлениях  $q'$ , перпендикулярных координате реакции.

Рис. 4.5 иллюстрирует также физический смысл следующих общепринятых обозначений:

$E'_0$  – высота потенциального барьера для реакции,  $E_0$  – истинная энергия активации (критическая энергия при  $T = 0$ ).

Критическая энергия  $E_0$  при  $T = 0$  не равна точно экспериментальной энергии активации  $E_a$  при  $T \neq 0$ . Это вызвано тем, что в реальных условиях при  $T \neq 0$  в элементарных актах участвуют молекулы с различными энергиями. Экспериментальная энергия активации отражает результат усреднения по всем элементарным актам с учетом функции распределения по энергиям.

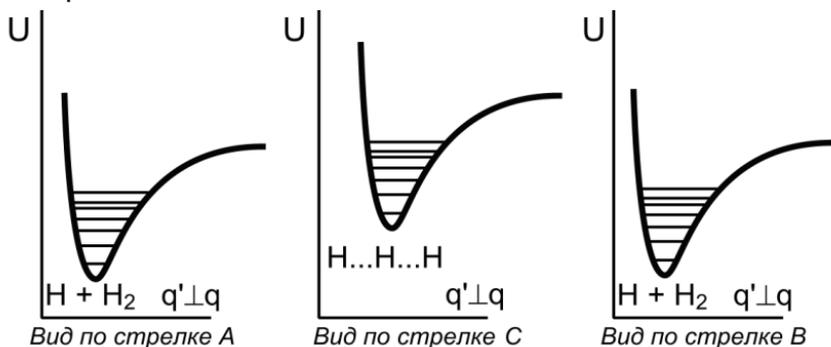


Рис. 4.6. Профили потенциальной поверхности в направлениях, перпендикулярных координате реакции (см. рис. 4.4)

**3. Особенности переходного состояния.** Переходное состояние неустойчиво в отношении движения вдоль координаты реакции, так как оно отвечает максимуму, а не минимуму потенциальной энергии. В отношении движений в любом другом направлении переходное состояние устойчиво, так как потенциальная энергия системы при таких движениях возрастает (см. рис. 4.6, вид по стрелке С).

Движение вдоль координаты реакции можно рассматривать как одномерное поступательное движение, по крайней мере на коротком прямолинейном участке на вершине барьера. Поэтому активированный комплекс можно рассматривать как обычную молекулу, у которой одна внутренняя степень свободы заменена на степень свободы поступательного движения вдоль координаты реакции.

Изменение потенциальной энергии системы, соответствующее ее движению вдоль координаты реакции, изображено на рис. 4.5 этого параграфа, а изменение потенциальной энергии системы при ее движении перпендикулярно координате реакции – на рис. 4.6 данного параграфа.

Таким образом, в реакцию могут вступать только такие молекулы, которые обладают энергией, равной или превышающей некоторую критическую для данной реакции величину. Такие молекулы называют активированными. Их энергии соответствуют «хвосту» максвелл-больцмановского распределения.

Мы начнем рассмотрение теории элементарных химических реакций с простого варианта **теории столкновения**. Это приближенная теория, в которой максвелл-больцмановское распределение частиц по энергиям считается ненарушенным и, кроме того, не рассматриваются внутренние степени свободы реагирующих молекул.

### § 4.3. Теория столкновений

Рассмотрим бимолекулярную реакцию



Физически очевидно, что реакция между частицами А и В может произойти, только когда они сблизятся на короткие расстояния. Это вызвано короткодействующим характером сил, обуславливающих обменные взаимодействия между атомами.

В простейшем варианте теории столкновений принимается, что для осуществления реакции атомы должны сблизиться на расстояние, равное сумме их газокинетических радиусов. При этом молекулы рассматриваются как жесткие сферы. Если не накладывать никаких ограничений на столкновения (т. е. считать, что реакция идет при каждом столкновении), то скорость реакции может быть отождествлена с числом двойных соударений в единице объема в единицу времени.

Если предположить также, что реакция не нарушает максвелл-болцмановского распределения по энергиям, то число двойных соударений можно вычислить на основе кинетической теории газов.

Рассмотрим поток частиц В, падающих на одну частицу А. Как ясно из рис. 4.7, а, молекула В столкнется с молекулой А, если ее центр тяжести окажется в любой точке поверхности сферы S радиуса  $r = r_A + r_B$ .

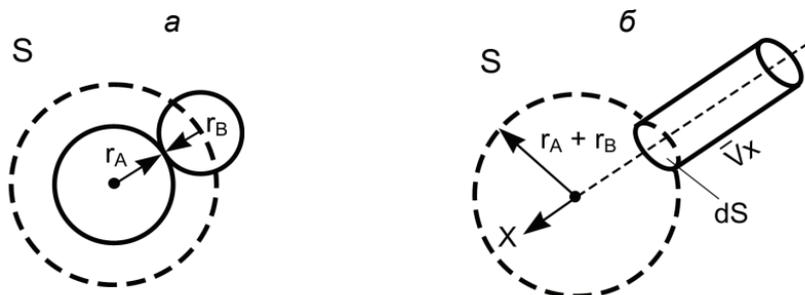


Рис. 4.7. Схематическое изображение столкновения двух молекул (а) и иллюстрация метода расчета числа таких столкновений (б)

Выделим на поверхности сферы  $S$  площадку  $dS$ , перпендикулярную произвольной оси  $x$ . Тогда за единицу времени с площадкой  $dS$  столкнутся все те молекулы  $B$  (рис. 4.7, б), которые находятся внутри цилиндра с основанием  $dS$  и высотой  $\bar{V}_x$ , где  $\bar{V}_x$  –  $x$ -компонента скорости относительного движения молекул  $B$  и  $A$ .

Действительно, путь, проходимый частицей  $B$  за время  $t$ , равен  $\bar{V}_x \cdot t$ , т. е. путь, проходимый за время  $t=1$ , равен  $\bar{V}_x$ . Следовательно, все частицы, движущиеся в сторону частицы  $A$  и находящиеся внутри рассматриваемого цилиндра, действительно, успеют столкнуться с частицей  $A$ .

Таким образом, число столкновений с молекулами  $B$ , которое испытает в единицу времени площадка  $dS$ , равняется

$$Z'_{1B} = ds \cdot \bar{V}_x \cdot C_B.$$

Очевидно, что  $ds \cdot \bar{V}_x \cdot C_B$  – полное число молекул  $B$  в рассматриваемом цилиндре.

Ясно, что число молекул  $B$ , попадающих на площадку  $dS$  в единицу времени, не должно зависеть от выбора оси  $x$ . Поэтому полное число молекул  $B$ , падающих на поверхность сферы  $S$  в единицу времени, может быть получено интегрированием по  $dS$ :

$$Z_{1B} = \int_S \bar{V}_x \cdot C_B \cdot ds = \bar{V}_x \cdot C_B \int_S ds = \bar{V}_x \cdot C_B \cdot S = 4\pi (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}_x \cdot C_B.$$

Полное число двойных столкновений между молекулами  $A$  и  $B$  в единице объема в единицу времени

$$Z_{AB} = Z_{1B} \cdot C_A = 4\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}_x \cdot C_A \cdot C_B = Z_{AB}^{(0)} \cdot C_A \cdot C_B. \quad (4.1)$$

Параметр

$$Z_{AB}^{(0)} = 4\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}_x \quad (4.2)$$

называют фактором соударений. Численно он равен числу двойных столкновений между частицами  $A$  и  $B$  в единице объема в единицу времени при  $C_A = C_B = 1$ .

Учтем, что, согласно молекулярно-кинетической теории, среднее значение компоненты скорости по заданному направлению равняется

$$\bar{V}_x = \left( \frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m} \right)^{1/2}.$$

Поскольку для подсчета числа столкновений между молекулами А и В надо знать скорость их **относительного** движения, то в качестве массы  $m$  в формулу для  $V_x$  надо поставить приведенную массу

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

где  $m_A$  и  $m_B$  – массы частиц А и В.

Итак, получаем

$$Z_{AB}^{(o)} = 4\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}_x = 4\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left( \frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot \mu} \right)^{1/2}; \quad (4.3)$$

↓

$$Z_{AB}^{(o)} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left( \frac{8 k_B T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}, \quad (4.4)$$

где  $\bar{V}$  – средняя арифметическая скорость относительного движения молекул А и В.

Нетрудно видеть, что величина

$$\sigma = \pi \cdot (r_A + r_B)^2$$

есть газокинетическое сечение столкновений между А и В (серая область на рис. 4.8). Другими словами,

$$Z_{AB}^{(o)} = \sigma \cdot \bar{V}. \quad (4.4a)$$

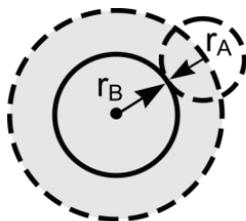


Рис. 4.8. Газокинетическое сечение столкновений между частицами А

До сих пор мы считали, что любое соударение А с В приводит к реакции между ними. В этих условиях скорость реакции

$$W = Z_{AB} = Z_{AB}^{(0)} \cdot C_A \cdot C_B$$

и константа скорости

$$k = Z_{AB}^{(0)}.$$

Учтем теперь, что в реакцию могут вступать не любые молекулы, а только те из них, которые обладают энергией выше пороговой энергии реакции  $E_0$ .

Для «столкновительных комплексов» между А и В с энергией выше пороговой:

$$P = \frac{\int_{E_0}^{\infty} e^{-E/k_B T} \cdot dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/k_B T} \cdot dE} = \frac{-e^{-E/k_B T} \Big|_{E_0}^{\infty}}{-e^{-E/k_B T} \Big|_0^{\infty}} = \frac{e^{-E_0/k_B T}}{1},$$

⇓

$$P = e^{-E_0/k_B T}.$$

(Напомним, что внутренние степени свободы молекул теория столкновений не учитывает.)

Таким образом, число столкновений в единице объема в единицу времени между молекулами А и В, имеющими энергию, равную или превышающую пороговую энергию  $E_0$ , составляет

$$Z_{AB} = Z_{AB}^{(0)} \cdot e^{-E_0/k_B T} \cdot C_A \cdot C_B.$$

Это и есть скорость реакции:

$$W = Z_{AB}.$$

Константа скорости реакции:

$$k = Z_{AB}^{(0)} \cdot e^{-E_0/k_B T}, \quad (4.5)$$

↓

$$k = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left( \frac{8 k_B T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_0/k_B T}. \quad (4.6)$$

Иначе говоря,

$$k = k_0 \cdot e^{-E_0/k_B T},$$

где предэкспоненциальный фактор

$$k_0 = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left( \frac{8 k_B T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}. \quad (4.7)$$

Как видим,

$$k_0 \sim \sqrt{T}.$$

Оценим  $k_0$  по порядку величины:

$$\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \approx 3 \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2 \approx 3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2,$$

$$\bar{V} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ см/с},$$

$$k_0 \approx 3 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{с} \approx 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Полученная величина для  $k_0$  совпадает с так называемым нормальным значением предэкспоненциального фактора, найденным ранее в разд. 2.1.4 при выводе закона действующих масс для бимолекулярных реакций:

$$\begin{aligned} k_{20} &= k_{10} \cdot V^* = v \cdot V^* = 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot (2 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 = \\ &= 10^{13} \cdot 10 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3/\text{с} \approx 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}. \end{aligned}$$

Это совпадение не случайно. Оно обусловлено близостью скоростей поступательного движения молекул в газах и скоростью колебательного движения атомов в молекулах.

Действительно, скорость колебательного движения атомов:

$$\bar{V}_{\text{кол}} = l \cdot \nu \approx 0,3 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ см/с},$$

где  $l$  – амплитуда колебаний,  $\nu$  – их частота.

При этом

$$k_{20} = v \cdot V^* \approx v \cdot r^3 = (v \cdot r) \cdot r^2 \approx \sigma \cdot \bar{V},$$

т. е.

$$k_{20} = Z_{AB}^{(0)}.$$

Анализ экспериментальных данных показывает, что для реакций атомов и некоторых реакций простых молекул и радикалов предэкспоненциальные факторы в пределах порядка величины совпадают со значениями, предсказываемыми теорией соударений.

Однако для более сложных радикалов и молекул экспериментальные значения  $k_0$  существенно меньше, чем это следует из теории соударений.

Чтобы согласовать формулу (4.5) с экспериментальными данными, в нее вводят стерический фактор  $f \leq 1$ , которым учитывается тот факт, что для осуществления реакции частицы в момент столкновения должны быть должным образом ориентированы друг относительно друга:

$$k = f \cdot Z_{AB}^{(0)} \cdot \exp(-E_0/k_B T). \quad (4.8)$$

Таким образом, член  $\exp(-E_0/k_B T)$  учитывает энергетические ограничения на осуществление реакции, а стерический фактор  $f$  – геометрические ограничения.

Отметим, что предэкспоненциальный множитель  $k_0$  в теории столкновений зависит от температуры как  $\sqrt{T}$ , т. е. зависимость константы скорости от  $T$  имеет вид

$$k = \underset{k_0}{A'} \sqrt{2} \sqrt{3} \sqrt{T} \cdot \exp(-E_0/k_B T).$$

Из-за температурной зависимости  $k_0$  при обработке экспериментальных данных не должно было бы получаться прямых в аррениусовых координатах

$$\ln k = F(1/T).$$

Однако погрешность в измерении  $k$  и небольшие температурные интервалы, в которых измеряются значения  $k$ , на практи-

ке обычно не позволяют заметить слабую температурную зависимость  $k_0$ .

## § 4.4. Теория активированного комплекса

### 4.4.1. Статистическая формулировка теории

Как отмечено выше, активированный комплекс является критическим состоянием реагирующей системы, из которого она переходит в продукты реакции. Это критическое состояние отвечает наивысшей точке на поверхности потенциальной энергии системы при движении системы из области (долины) исходных веществ в область (долину) продуктов по энергетически наиболее выгодному пути (координате реакции). Как отмечено в § 4.2, активированный комплекс можно рассматривать как обычную молекулу, за исключением того, что одна из ее колебательных степеней свободы заменяется на дополнительную поступательную степень свободы, соответствующую движению вдоль координаты реакции.

Скорость химической реакции будет равна скорости мономолекулярного превращения активированных комплексов в продукты реакции

$$W = k \cdot C^\ddagger, \quad (4.9)$$

где  $C^\ddagger$  – концентрация активированных комплексов, а

$$k = \frac{1}{\tau^\ddagger}. \quad (4.10)$$

В этой формуле  $\tau^\ddagger$  – среднее время жизни активированных комплексов на вершине барьера.

Если рассматривать движение активированного комплекса на вершине барьера как движение некоторой массы  $m^\ddagger$  вдоль координаты реакции  $q$  со средней тепловой скоростью  $\bar{V}_q$ , то время жизни активированного комплекса на вершине барьера будет

$$\tau^\ddagger = \frac{l^\ddagger}{\bar{V}_q}, \quad (4.11)$$

и

$$k = \frac{1}{\tau^\ddagger} = \frac{\bar{V}_q}{l^\ddagger}. \quad (4.12)$$

При этом скорость реакции можно записать как

$$W = \bar{V}_q \cdot \frac{C^\ddagger}{l^\ddagger}, \quad (4.13)$$

где  $l^\ddagger$  – длина прямолинейного участка на вершине барьера, соответствующая переходному комплексу. Величина  $l^\ddagger$  на первый взгляд требует более детального обсуждения. Однако в действительности такое обсуждение излишне, так как в дальнейшем она сократится.

Из молекулярно-кинетической теории газов известно, что средняя скорость одномерного движения массы  $m^\ddagger$  в одном направлении равна

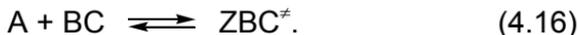
$$\bar{V}_q = \left( \frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{1/2}. \quad (4.14)$$

Для вычисления концентрации активированных комплексов  $C^\ddagger$  можно использовать простые соотношения статистической термодинамики. Это связано с тем, что теория активированного комплекса, как и теория столкновений, основана на предположении, что химическая реакция не нарушает равновесного распределения по энергиям для всех частиц, присутствующих в системе, включая активированный комплекс.

Рассмотрим в качестве примера бимолекулярную реакцию



Процесс образования активированных комплексов для этой реакции можно также записать в виде химической реакции, например,



Условие равновесия переходного комплекса с реагентами выглядит как

$$\mu_n^\ddagger - \mu_A - \mu_{BC} = 0, \quad (4.17)$$

Далее используем известное из статистической термодинамики представление химического потенциала

$$\mu_i = -RT \ln \left( \frac{Q_i}{N_i} \right) = -RT \ln \left( \frac{F_i \cdot V_i}{N_i} \right) = -RT \ln \left( \frac{F_i}{C_i} \right), \quad (4.18)$$

где  $Q_i$  – полная статистическая сумма для  $i$ -й частицы, а  $F_i$  – статистическая сумма для  $i$ -й частицы, из которой исключен объем  $V$  системы. Подставляя (4.17) в (4.18), легко найти концентрацию активированных комплексов:

$$-RT \ln \left( \frac{F_n^\ddagger}{C^\ddagger} \right) + RT \ln \left( \frac{F_A}{C_A} \right) + RT \ln \left( \frac{F_{BC}}{C_{BC}} \right) = 0; \quad (4.19)$$

$$\frac{F_n^\ddagger}{F_A F_{BC}} = \frac{C^\ddagger}{C_A C_{BC}}; \quad (4.20)$$

$$C^\ddagger = \frac{F_n^\ddagger}{F_A F_{BC}} C_A C_{BC}. \quad (4.21)$$

С учетом выражений (4.14) и (4.21) скорость реакции (4.13) можно представить в виде

$$W = \left( \frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{1/2} \frac{1}{I^\ddagger} \frac{F_n^\ddagger}{F_A F_{BC}} C_A C_{BC}. \quad (4.22)$$

Для дальнейшего рассмотрения будет удобно выделить из полной статистической суммы активированного комплекса степень свободы, соответствующую поступательному движению вдоль координаты реакции:

$$F_n^\ddagger = F^\ddagger \cdot F_q^\ddagger, \quad (4.23)$$

где  $F_n^\ddagger$  – сумма по состояниям активированного комплекса без учета одной колебательной степени свободы, а

$$F_q^\ddagger = \frac{(2\pi \cdot m^\ddagger \cdot k_B \cdot T)^{1/2} \cdot l^\ddagger}{h} \quad (4.24)$$

– поступательная статсумма, отвечающая движению активированного комплекса вдоль координаты реакции. Используя последнее выражение, для скорости реакции получаем

$$\begin{aligned} W &= \left( \frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{l^\ddagger} \cdot \frac{(2\pi \cdot m^\ddagger \cdot k_B \cdot T)^{1/2} \cdot l^\ddagger}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_{BC}} \cdot C_A \cdot C_{BC} = \\ &= \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_{BC}} \cdot C_A \cdot C_{BC} \end{aligned} \quad (4.25)$$

В этом выражении энергия всех состояний отсчитывается от единого нулевого уровня – энергии при абсолютном нуле температур для изолированных атомов, на которые могут продиссоциировать активированный комплекс и исходные молекулы.

Напомним, что из-за этого в колебательные суммы по состояниям входят так называемые нулевые энергии. Но, как указано в § 4.2, разность нулевых энергий активированного комплекса и исходного состояния реагентов равняется истинной энергии активации.

Вынесем члены с нулевыми энергиями из статсуммы. Получим

$$W = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_{BC}} \cdot e^{-E_0/k_B \cdot T} \cdot C_A \cdot C_{BC}. \quad (4.26)$$

Формула (4.26) – основное уравнение теории активированного комплекса для скорости реакции.

Еще раз напомним, что в этом уравнении колебательные суммы по состояниям должны писаться без членов, содержащих нулевые энергии.

Для константы скорости рассматриваемой реакции (4.15)



получаем

$$k = \frac{W}{C_A \cdot C_{BC}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_{BC}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.27)$$

(Мы стали относить  $E_0$  к одному молю активированного комплекса и поэтому поменяли в показателе экспоненты  $k_B$  на  $R$ .)

Для произвольной реакции выражение для константы скорости можно, очевидно, записать в виде

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.28)$$

В этой формуле по-прежнему  $F^\ddagger$  – сумма по состояниям для активированного комплекса без учета координаты реакции, а  $F_{исх}$  – полная сумма по состояниям исходных веществ.

Формула (4.28) применима к реакциям любого порядка. Порядок реакции определяется числом исходных молекул, участвующих в образовании активированного комплекса. Он учитывается в статсумме  $F_{исх}$ , стоящей в знаменателе правой части выражения (4.28).

При выводе формул для  $W$  и  $k$  предполагалось, что все активированные комплексы, образовавшиеся из исходных веществ, превращаются в продукты реакции. В некоторых случаях это предположение может не выполняться. Поэтому в формулу (4.28) необходимо ввести некоторый коэффициент  $\kappa$ , который называют трансмиссионным коэффициентом:

$$k = \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.29)$$

Коэффициент  $\kappa$  отличается от 1 в некоторых специальных ситуациях, если при движении вдоль координаты реакции возможно просачивание сквозь барьер или возврат после прохождения вершины барьера. Однако для большинства реакций  $\kappa \approx 1$ .

Для вычисления  $\kappa$  по формуле (4.29) надо знать истинную энергию активации  $E_0$  и строение активированного комплекса.

Знание поверхности потенциальной энергии для реагирующей системы давало бы всю необходимую информацию для вычисления константы скорости реакции. Поэтому авторы теории активированного комплекса Эйринг, Поляни и Эванс полагали, что они создали **теорию абсолютных скоростей** реакций.

Однако даже сегодня достаточно точные поверхности потенциальной энергии могут быть построены только для небольшого количества простых реакций. Поэтому в рамках теории активированного комплекса, как и в рамках теории столкновений, можно получить сведения лишь о величине истинного предэкспоненциального множителя константы скорости. Что касается истинной энергии активации, то ее обычно приходится определять либо экспериментально, либо из корреляционных зависимостей.

#### **4.4.2. Термодинамическая формулировка теории**

Отношение статсумм  $F^\ddagger / F_{\text{исх}}$  можно выразить через стандартную энергию Гиббса  $\Delta G^{0\ddagger}$  образования активированного комплекса (см. формулу 6):

$$\mu_i^0 = -RT \ln \left( \frac{F_i}{C^0} \right), \quad (4.30)$$

$$\Delta G^{0\ddagger} = \mu^{0\ddagger} - \mu_A^0 - \mu_{BC}^0 = -RT \ln \left( \frac{F^\ddagger (C^0)^{n-1}}{F_{\text{исх}}} \right) =$$

$$= -RT \ln \left( \frac{F^\ddagger \left( \frac{P^0}{k_B T} \right)^{n-1}}{F_{\text{исх}}} \right), \quad (4.31)$$

где  $n = 1, 2$  или  $3$  в зависимости от порядка реакции,  $P^0$  – стандартное давление, а  $C^0$  – соответствующая этому давлению концентрация. Отличием величины  $\Delta G^{0\ddagger}$  от стандартного изменения энергии Гиббса, используемого в химической термодинамике, является то, что из нее исключен вклад от поступательного движения активированного комплекса вдоль координаты реакции.

Из выражения (4.31) получаем искомую связь между стандартной энергией Гиббса  $\Delta G^{0\ddagger}$  образования активированного комплекса и отношением статсумм:

$$\frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} = \left( \frac{k_B T}{P^0} \right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}}. \quad (4.32)$$

Выражение (4.32), так же как и формула (4.25), содержит истинную энергию активации  $E_0$  в неявном виде. С левой стороны равенства эта величина должна учитываться при суммировании доступных молекулам и активированному комплексу энергетических состояний, а в правой стороне равенства она входит в  $\Delta G^{0\ddagger}$ . Термодинамическим аналогом истинной энергии активации является разность внутренних энергий  $\Delta E_0^0$  для активированного комплекса и реагентов при  $0 \text{ K}$ .

Термодинамическая запись константы скорости реакции с учетом (4.32) имеет вид

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \left( \frac{k_B T}{P^0} \right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}}. \quad (4.33)$$

Как правило, наибольший интерес при анализе константы скорости реакции представляют такие параметры, как стан-

дартные энтальпия  $\Delta H^{0\neq}$  и энтропия  $\Delta S^{0\neq}$  образования активированного комплекса, которые могут быть определены непосредственно из экспериментальных данных и несут информацию о структуре переходного состояния.

Для определения этих величин через аррениусовские параметры воспользуемся определением аррениусовской энергии активации

$$E = RT^2 \frac{\partial \ln(k)}{\partial T} = nRT - RT^2 \cdot \frac{\partial \left( \frac{\Delta G^{0\neq}}{T} \right)}{\partial T} = nRT + \Delta H^{0\neq}. \quad (4.34)$$

Таким образом, наблюдаемая энергия активации реакции и энтальпия образования переходного комплекса связаны простым соотношением, которое также учитывает порядок  $n$  простой реакции.

Комбинируя (4.34) и известное термодинамическое соотношение

$$\Delta G^{0\neq} = \Delta H^{0\neq} - T \cdot \Delta S^{0\neq} = E - nRT - T \cdot \Delta S^{0\neq}, \quad (4.35)$$

по формуле (4.33) получаем выражение для предэкспоненциального множителя константы скорости реакции

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{эфф}}}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \cdot \left( \frac{k_B T}{P^0} \right)^{n-1} e^n \cdot e^{\frac{\Delta S^{0\neq}}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.36)$$

↓

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} \cdot \left( \frac{k_B T}{P^0} \right)^{n-1} e^n \cdot e^{\frac{\Delta S^{0\neq}}{R}} = \frac{k_B T}{h} \cdot (C^0)^{1-n} e^n \cdot e^{\frac{\Delta S^{0\neq}}{R}}. \quad (4.37)$$

Как видим, этот множитель пропорционален величине  $e^{\Delta S^{0\neq}/R}$ , где  $\Delta S^{0\neq}$  – изменение энтропии при переходе от исходных молекул к активированному комплексу. При этом активированный комплекс надо рассматривать как обычную молекулу, за тем исключением, что он содержит на одну колеба-

тельную степень свободы меньше, чем обычная молекула. Величина  $\Delta S^{0\ddagger}$  будет зависеть от выбора единиц измерения концентрации и соответственно константы скорости.

Какую именно из колебательных степеней свободы надо отбросить (т. е. какая именно из колебательных степеней свободы переходит в поступательную степень свободы движения вдоль координаты реакции), рассмотрим в следующем параграфе.

## § 4.5. Применение теории активированного комплекса

Теория активированного комплекса позволяет оценить предэкспоненциальные множители  $k_0$  и стерические факторы  $f$  для элементарных реакций разных типов.

### 4.5.1. Бимолекулярные реакции

1. Начнем с рассмотрения простейшей реакции образования молекулы АВ из атомов А и В:



Считаем, что энергия, выделившаяся в ходе реакции, быстро отводится. Это справедливо, например, при протекании реакции в конденсированных средах.

Выражение для константы скорости имеет вид

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_B} \cdot e^{-E_0/RT}, \quad (4.38)$$

где

$$\begin{aligned} F_A \cdot F_B &= \frac{(2\pi \cdot m_A \cdot k_B \cdot T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{(2\pi \cdot m_B \cdot k_B \cdot T)^{3/2}}{h^3} = \\ &= \frac{(2\pi \cdot k_B \cdot T)^3}{h^6} \cdot (m_A \cdot m_B)^{3/2}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Эта статсумма исходной системы соответствует наличию трех поступательных степеней свободы у каждой из частиц А и В.

Активированный комплекс представляет собой двухатомную молекулу. У обычной двухатомной молекулы имеется  $3 \cdot 2 = 6$  степеней свободы: три поступательных, две вращательных и одна колебательная. В активированном комплексе колебательная степень свободы должна быть заменена на поступательную степень свободы движения вдоль координаты реакции. Статсумма от этой поступательной степени свободы уже учтена в выражении (4.32) для  $k$  членом  $\frac{k_B T}{h}$ . По-

этому для статсуммы  $F^\ddagger$  активированного комплекса имеем

$$F^\ddagger = \frac{[2\pi \cdot (m_A + m_B) \cdot k_B \cdot T]^{3/2}}{1 \ 4 \ 4 \ 4 \ 4 \ h^3} \cdot \frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k_B \cdot T}{1 \ 44 \ h^2 \ 4 \ 43} \quad (4.40)$$

$\bar{F}_{tr}^3$   $\bar{F}_{rot}^2$

где

$$I = \mu \cdot (r_A + r_B)^2 = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \cdot (r_A + r_B)^2 \quad (4.41)$$

– момент инерции активированного комплекса.

В выражении для  $I$  использованы обозначения:  $\mu$  – приведенная масса активированного комплекса,  $r_A + r_B$  – расстояние между атомами А и В в активированном комплексе.

Подставляя выражения (4.40) для  $F^\ddagger$  и (4.39) для  $F_A \cdot F_B$  в формулу (4.38) для  $k$ , получаем

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{[2\pi \cdot (m_A + m_B)]^{3/2} \cdot (k_B \cdot T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k_B \cdot T}{h^2} \cdot \frac{h^6}{(2\pi)^3 \cdot (m_A \cdot m_B)^{3/2} (k_B \cdot T)^3} \cdot e^{-E_0/RT} =$$

$$= h^{-1-3-2+6} \cdot (k_B \cdot T)^{1+3/2+1-3} \cdot (2\pi)^{3/2+2-3} \cdot 2 \cdot (m_A + m_B)^{3/2} \cdot \frac{1}{(m_A \cdot m_B)^{3/2}} \cdot I \cdot e^{-E_0/RT} =$$

$$= (k_B \cdot T)^{1/2} \cdot 2 \cdot (2\pi)^{1/2} \cdot \mu^{-3/2} \cdot \mu \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot e^{-E_0/RT} =$$

$$= \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left( \frac{8 k_B \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT} = Z_{AB}^{(0)} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.42)$$

Это то же самое выражение, что было получено нами для константы скорости бимолекулярной реакции в рамках теории столкновений (см. § 4.3).

Таким образом, для бимолекулярной реакции между атомами теория столкновений и теория активированного комплекса дают одинаковый результат. Однако величины  $(r_A + r_B)$ , входящие в выражение для  $k$  имеют несколько разный смысл для этих теорий. В теории столкновений  $(r_A + r_B)$  – это сумма газокинетических радиусов частиц А и В. В теории активированного комплекса  $(r_A + r_B)$  – это расстояние между атомами А и В в активированном комплексе. Оно близко к межатомному расстоянию  $r_{AB}$  в молекуле продукта АВ.

2. Применим теперь теорию активированного комплекса для описания реакций с участием частиц более сложных, чем атомы. Для таких реакций теория активированного комплекса позволяет получить выражение для оценки стерического фактора  $f$ . Наиболее отчетливо смысл стерического фактора можно представить себе при приближенных оценках.

Для этого представим сумму по состояниям для любой молекулы, состоящей из  $n$  атомов, в виде

$$F = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3 \cdot \bar{F}_v^{3n-6}, \quad (4.43)$$

если молекула нелинейная, и

$$F = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_v^{3n-5}, \quad (4.44)$$

если молекула линейная. Здесь через  $\bar{F}_{tr}$ ,  $\bar{F}_{rot}$  и  $\bar{F}_v$  обозначены средние геометрические значения поступательной, вращательной и колебательной статсумм, приходящиеся на одну степень свободы соответствующего движения.

Для константы скорости  $k$  имеем выражение

$$k = \frac{k_3 \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_0/RT} \quad (4.45)$$

для простоты мы приняли, что трансмиссионный коэффициент  $\kappa = 1$ ).

Константу скорости можно также представить в виде

$$k = f \cdot Z_{AB}^{(0)} \cdot e^{-E_0/RT},$$

откуда получаем, что

$$f = \frac{1}{Z_{AB}^{(0)}} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} \cdot \frac{k_B \cdot T}{h}. \quad (4.46)$$

Выразим  $Z_{AB}^{(0)}$  через величины  $\bar{F}_{\text{tr}}$  и  $\bar{F}_{\text{rot}}$ .

В п. 1 показано, что для реакции между атомами  $Z_{AB}^{(0)}$  можно найти из соотношения

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_B} \cdot e^{-E_0/RT} = Z_{AB}^{(0)} \cdot e^{-E_0/RT}, \quad (4.47)$$

т. е.

$$Z_{AB}^{(0)} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^{\neq 3} \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^{\neq 2}}{\bar{F}_{A \text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{B \text{tr}}^3}. \quad (4.48)$$

Полагая (при грубых оценочных расчетах) величины  $F_i$  для одинаковых степеней свободы разных частиц по порядку величины одинаковыми, получаем из соотношения (4.48), что

$$Z_{AB}^{(0)} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2}{\bar{F}_{\text{tr}}^6} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{rot}}^2}{\bar{F}_{\text{tr}}^3}. \quad (4.49)$$

При обычных (не слишком высоких) температурах типичными для статсумм являются значения

$$\bar{F}_{\text{tr}} \approx 10^8 \text{ см}^{-1}, \quad \bar{F}_{\text{rot}} \approx 10 - 10^2, \quad \bar{F}_V \approx 1.$$

Подставляя в формулу (4.46) выражение (4.49) для  $Z_{AB}^{(o)}$  и выражения типа (4.43) или (4.44) для статсумм активированного комплекса и исходных молекул, можно оценить значения стерического фактора  $f$  для бимолекулярных реакций между молекулами разного типа.

**Случай 1.** Реакция между атомом А и  $n$ -атомной линейной молекулой В, идущая через линейный активированный комплекс:

$$f = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{1}{Z_{AB}^{(o)}} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}} = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}}. \quad (4.50)$$

Для  $F_{исх}$  и  $F^\ddagger$  имеем

$$F_{исх} = F_A \cdot F_B = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_v^{3n-5} \approx \bar{F}_{tr}^6 \cdot \bar{F}_{rot}^2,$$

$$F^\ddagger = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_v^{3(n+1)-5-1} \approx \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2.$$

Отсюда

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2}{\bar{F}_{tr}^6 \cdot \bar{F}_{rot}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^2} = 10^{-2} \div 10^{-4}.$$

**Случай 2.** Реакция между атомом А и  $n$ -атомной линейной молекулой, идущая через нелинейный активированный комплекс.

Для  $F_{исх}$  и  $F^\ddagger$  имеем

$$F^\ddagger \approx \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3,$$

$$F_{исх} = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2,$$

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^6 \cdot \bar{F}_{rot}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}} = 10^{-1} \div 10^{-2}.$$

**Случай 3.** Реакция между атомом и нелинейной  $n$ -атомной молекулой. Активированный комплекс в этом случае нелинейный.

Для  $F^\ddagger$  и  $F_{исх}$  имеем

$$F^{\neq} = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3;$$

$$F_{исх} = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3.$$

Тогда

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^2} = 10^{-2} \div 10^{-4}.$$

**Случай 4.** Реакция между двумя линейными молекулами, идущая через линейный активированный комплекс.

Для  $F^{\neq}$  и  $F_{исх}$  имеем

$$F^{\neq} = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2;$$

$$F_{исх} = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2.$$

Тогда

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2}{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^4} \approx 10^{-4} \div 10^{-8}.$$

**Случай 5.** Реакция между двумя линейными молекулами, идущая через нелинейный активированный комплекс. В этом случае

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^3} = 10^{-3} \div 10^{-6}.$$

**Случай 6.** Реакция между линейной и нелинейной молекулами. В этом случае активированный комплекс нелинейный и

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^4} = 10^{-4} \div 10^{-8}.$$

**Случай 7.** Реакция между двумя нелинейными молекулами. В этом случае активированный комплекс нелинейный и

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^5} \approx 10^{-5} \div 10^{-10}.$$

Как видим, значения стерического фактора могут изменяться от  $f = 1$  для реакции между атомами до  $f = 10^{-10}$  для реакций между нелинейными многоатомными молекулами. Интервал  $f = 1 \div 10^{-10}$  перекрывает практически весь диапа-

зон значений  $f$ , который до сих пор удавалось наблюдать экспериментально. В этом согласии с экспериментом – большой успех теории активированного комплекса.

До сих пор наши расчеты  $f$  носили грубо оценочный характер. Однако, рассматривая конкретные реакции и задаваясь для них конкретной структурой активированного комплекса, можно оценивать значения  $f$  со значительно большей точностью. Все же, учитывая приближенный характер теории активированного комплекса и отсутствие достаточно надежных данных о структуре активированного комплекса, вряд ли стоит требовать от этой теории большего, чем предсказание порядка величины предэкспоненциального множителя  $k_0 = f \cdot Z_{AB}^{(0)}$  и стерического фактора  $f$ .

#### 4.5.2. Тримолекулярные реакции

Теория активированного комплекса позволяет легко вычислить число тройных столкновений. Для безактивационной реакции (т. е. реакции с  $E = 0$ ) между тремя атомами



имеем

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_B \cdot F_C} = Z_{ABC}^{(0)}, \quad (4.51)$$

где  $Z_{ABC}^{(0)}$  – фактор тройных столкновений, т. е. число тройных столкновений в единице объема в единицу времени при единичных концентрациях частиц  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

Общее число тройных столкновений в единице объема в единицу времени

$$Z_{ABC} = Z_{ABC}^{(0)} \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C.$$

Используя приближенные величины  $\bar{F}_{tr}$ ,  $\bar{F}_{rot}$  и  $\bar{F}_v$ , для фактора тройных соударений имеем

$$Z_{ABC}^{(o)} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3 \cdot \bar{F}_v^2}{\bar{F}_{tr}^9} = \frac{k_3 T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^6} \quad (4.52)$$

Учтем, что при  $T = 500 \text{ K}$

$$\frac{k_B \cdot T}{h} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}} = \frac{1,38 \cdot 5}{6,62} \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1},$$

а

$$\frac{\bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^6} = \frac{10^3}{10^{48}} = 10^{-45} [\text{см}^6].$$

(Мы рассматриваем для определенности столкновения малых молекул, поэтому принимаем значение  $\bar{F}_{rot} = 10$ , т. е. равное нижней границе типичного интервала для  $\bar{F}_{rot} = 10 \div 10^2$ .) Тогда получаем, что

$$Z_{ABC}^{(o)} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^6} = 10^{13} \cdot 10^{-45} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1} = 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Это значение  $Z_{ABC}^{(o)}$  в пределах точности оценок совпадает с нормальным значением предэкспоненциального множителя для тримолекулярных реакций  $k_{3o} \approx 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ , оцененного нами в п. 3 разд. 2.1.4 из простейших соображений.

Стерический фактор для тримолекулярных реакций между частицами различного строения можно оценить тем же способом, что и для бимолекулярных реакций:

$$f = \frac{k_o}{Z_{AB}^{(o)}} = \frac{\left( \frac{k_B T}{h} \right) \cdot \left( \frac{F^\ddagger}{F_{исх}} \right)}{\left( \frac{k_B T}{h} \right) \cdot \left( \frac{\bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^6} \right)} = \frac{\bar{F}_{tr}^6}{\bar{F}_{rot}^3} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}} \quad (4.53)$$

Например, для реакции между тремя нелинейными молекулами:

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^6}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3}{\bar{F}_{\text{tr}}^9 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^9} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^9} \approx 10^{-9} \div 10^{-18}.$$

Для реакции между двумя атомами и многоатомной нелинейной молекулой:

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^6}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3}{\bar{F}_{\text{tr}}^9 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \approx 10^{-3} \div 10^{-6}.$$

Для реакции между двумя атомами и двухатомной молекулой, протекающей через линейный активированный комплекс:

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^6}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2}{\bar{F}_{\text{tr}}^9 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \approx 10^{-3} \div 10^{-6}.$$

Вероятность тройных столкновений мала, поэтому в газовой фазе тримолекулярные реакции обычно играют существенную роль только в тех случаях, когда их энергия активации равна нулю или мала. Примером важной тримолекулярной реакции является рекомбинация атомов А и В:



в присутствии третьей частицы М. Роль М состоит в отводе энергии от АВ, благодаря чему молекула АВ не диссоциирует назад на атомы А и В.

В жидкой фазе, где концентрации реагентов могут быть более высокими, чем в газах, тримолекулярные реакции более вероятны.

### 4.5.3. Мономолекулярные реакции

Мономолекулярные реакции очень распространены, особенно при высоких температурах. К ним относятся реакции распада и изомеризации молекул, свободных радикалов и ионов.

Теория активированного комплекса дает следующее выражение для константы скорости мономолекулярной реакции:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.54)$$

Оценим по порядку величины предэкспоненциальный множитель для мономолекулярной реакции:

$$k_0 = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}}. \quad (4.55)$$

В выражениях для статсумм  $F^\ddagger$  и  $F_{\text{исх}}$  вклады от поступательных статсумм одинаковы, так как исходная молекула и активированный комплекс имеют одинаковую массу. Моменты инерции для исходной молекулы и активированного комплекса также должны быть близки, поэтому вращательные статсуммы для них также будут близки. В результате в формуле (4.55) вклады от поступательных и вращательных статсумм в числитель и знаменатель сократятся и останутся только вклады от внутренних степеней свободы, т. е. можно записать

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F_v^\ddagger}{(F_v)_{\text{исх}}}. \quad (4.56)$$

При достаточно низких температурах, когда для всех колебательных степеней свободы выполняется условие  $k_B T \ll h\nu$  и

$$F_v^\ddagger = (F_v)_{\text{исх}} \approx 1, \\ k_0 = \frac{k_B \cdot T}{h} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Получаем значение  $k_0$ , равное по порядку величины частоте колебаний атомов в молекуле.

При более высоких температурах, когда условие  $k_B T \ll h\nu$  не выполняется, статсуммы  $F_v^\ddagger$  и  $(F_v)_{\text{исх}}$  становятся больше единицы. При этом активированный комплекс является менее жесткой структурой, чем исходная молекула. В частности, некоторые межатомные расстояния в нем могут быть длиннее, а частоты колебаний – ниже, чем в исходной молекуле. В результате может оказаться, что

$$F_v^\ddagger > (F_v)_{\text{исх}},$$

и даже

$$F_v^\ddagger \gg (F_v)_{\text{исх}}$$

Последнее условие выполняется, например, если из-за увеличения межатомных расстояний в активированном комплексе размораживаются внутренние вращения, которые были заморожены в исходной молекуле. Замена при переходе от  $(F_v)_{\text{исх}}$  к  $F_v^\ddagger$  некоторых колебательных степеней свободы в степени свободы внутреннего вращения может привести к значительному росту  $F_v^\ddagger$  по сравнению с  $(F_v)_{\text{исх}}$ . Этот рост может достигать  $10^3 - 10^5$ .

В результате  $k_0$  для таких мономолекулярных реакций может достигать  $\approx 10^{16} \div 10^{18} \text{ с}^{-1}$ .

Возможны также ситуации, когда для мономолекулярных реакций трансмиссионный коэффициент  $\kappa \ll 1$ . В этих случаях  $k_0$  может стать много меньше  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

Однако для очень многих мономолекулярных реакций все же выполняются условия

$$\frac{F_v^\ddagger}{(F_v)_{\text{исх}}} \approx 1, \quad \kappa \approx 1 \quad \text{и} \quad k_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, для мономолекулярных реакций  $k_0$  может быть как существенно меньше, так и существенно больше нормального значения  $k_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

#### **§ 4.6. Учет нарушения равновесного распределения. Теория Линдемана**

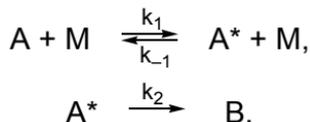
Химическая реакция может вызвать нарушение максвелл-больцмановского распределения молекул по энергиям, так как она приводит к исчезновению богатых энергией частиц реагентов и появлению дополнительного числа богатых энергией частиц продуктов.

Рассмотрим простейший случай мономолекулярной реакции



которая приводит к исчезновению из системы частицы А, обладающей энергией  $E \geq E_0$ , где  $E_0$  – пороговая энергия данной реакции, но не приводит к гибели частиц А, обладающих энергией  $E < E_0$ .

Влияние такого нарушения равновесного распределения на скорость превращения А в В можно учесть в рамках следующей простой схемы, предложенной Линдеманом:



В этой схеме учтен тот факт, что молекула А должна сначала приобрести при столкновениях с любыми другими молекулами М (в том числе и с другими молекулами А) энергию, равную или выше пороговой, и лишь затем превратиться в молекулу В. Константы скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$  характеризуют процессы активации и дезактивации частиц А при столкновениях, а константа скорости  $k_2$  – процесс превращения активных частиц  $A^*$  в частицы продукта В.

Учитывая, что  $A^*$  – активные промежуточные частицы, концентрация которых очень мала, а скорость гибели велика, применим для описания реакции метод стационарных концентраций:

$$0 = \frac{dC_{A^*}}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_M - k_{-1} \cdot \bar{C}_{A^*} \cdot C_M - k_2 \cdot \bar{C}_{A^*},$$

⇓

$$\bar{C}_{A^*} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_M}{k_{-1} \cdot C_M + k_2}.$$

Скорость реакции:

$$W = \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot \bar{C}_{A^*} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_M}{k_{-1} \cdot C_M + k_2} \cdot C_A = k_{\text{эф}} \cdot C_A.$$

Эффективная константа скорости:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_M}{k_{-1} C_M + k_2}.$$

В предельных случаях имеем

$$\text{при } C_M \rightarrow \infty: \quad k_{\text{эф}} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}},$$

$$\text{при } C_M \rightarrow 0: \quad k_{\text{эф}} = k_1 \cdot C_M.$$

При  $C_M \rightarrow \infty$  стадии активации и дезактивации быстры и скорость реакции лимитируется процессом превращения частиц  $A^*$  в В. При  $C_M \rightarrow 0$  наиболее медленной стадией является превращение А в  $A^*$ , т. е. процесс активации.

Отметим, что при больших давлениях (концентрациях), когда  $k_{-1} \cdot C_M \gg k_2$ , мономолекулярная реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. Условие  $k_{-1} \cdot C_M \gg k_2$  есть условие того, что реакция не нарушает равновесной концентрации частиц  $A^*$  в системе (при этом

$C_{A^*} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot C_A$ ), и, следовательно, в этом случае можно поль-

зоваться теорией активированного комплекса для вычисления константы скорости  $k_{\text{эф}}$ .

При малых давлениях, когда  $k_2 \gg k_{-1} \cdot C_M$ , равновесное распределение по энергиям для частиц А нарушается, так как в реакции (4.51) обратная реакция не успевает протекать из-за быстрой гибели частиц  $A^*$  по реакции (4.52). В этом случае суммарный процесс лимитируется стадией активации молекул А и мономолекулярная реакция описывается кинетическим законом второго порядка.

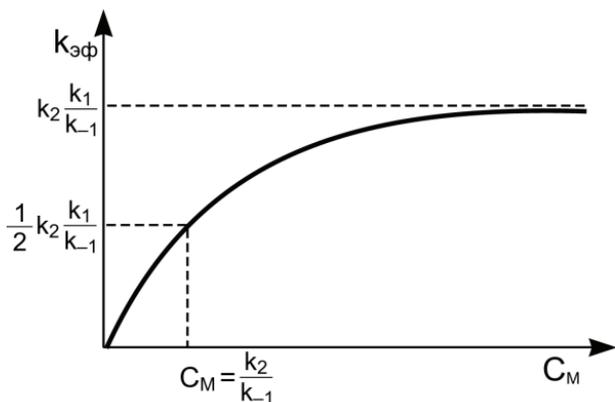


Рис. 4.9. Зависимость между эффективной константой скорости мономолекулярной реакции и концентрацией  $C_M$  (по Линдеману)

При изучении кинетики реакции в широком интервале концентраций (давлений) получим зависимость между  $k_{\text{эф}}$  и  $C_M$ , представленную на рис. 4.9.

#### § 4.7. Кинетический изотопный эффект

Если в частице реагирующего вещества заменить какой-нибудь из атомов на его изотоп, то константа скорости реакции изменится. Это явление называют **кинетическим изотопным эффектом**.

**Мерой кинетического изотопного эффекта является отношение константы скорости реакции частицы, содержащей легкий изотоп, к константе скорости частицы, содержащей тяжелый изотоп.**

##### I. Причины, вызывающие изотопный эффект

Причины появления изотопного эффекта можно понять, воспользовавшись теорией активированного комплекса. Согласно этой теории, константу скорости реакции можно следующим образом выразить через статсумму активированного комплекса  $F^\ddagger$ , статсумму исходных веществ  $F_{\text{исх}}$  и разницу  $E_0$  нулевых энергий активированного комплекса и исходных веществ:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_0/RT}; \quad (4.57)$$

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F_{\text{тр}}^\ddagger \cdot F_{\text{рот}}^\ddagger \cdot F_{\text{в}}^\ddagger}{(F_{\text{тр}})_{\text{исх}} \cdot (F_{\text{рот}})_{\text{исх}} \cdot (F_{\text{в}})_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.58)$$

При изотопном замещении  $k$  может измениться по следующим причинам:

1) изменение  $(F_{\text{тр}})_{\text{исх}}$  и  $F_{\text{тр}}^\ddagger$  вследствие изменения массы реагирующей частицы и массы активированного комплекса;

2) изменение  $(F_{\text{рот}})_{\text{исх}}$  и  $F_{\text{рот}}^\ddagger$  вследствие изменения момента инерции реагирующей частицы и момента инерции активированного комплекса и изменения числа симметрии для реагирующей частицы;

3) изменение  $(F_{\text{в}})_{\text{исх}}$  и  $F_{\text{в}}^\ddagger$  вследствие изменения частот колебаний, в которых участвует замещаемое ядро;

4) изменение  $E_0$  вследствие изменения частот нулевых колебаний в реагирующей молекуле и в активированном комплексе.

Наибольший кинетический изотопный эффект наблюдается при замене атома водорода на один из его более тяжелых изотопов – дейтерий или тритий, так как при этом масса замещаемого атома возрастает в наибольшее число раз – в 2 и в 3 раза соответственно. (Для сравнения отметим, что при замене изотопа  $^{12}\text{C}$  на изотоп  $^{13}\text{C}$  масса возрастает менее чем на 10 %.) Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать преимущественно только изотопный эффект для атомов водорода.

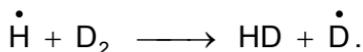
## II. Классификация изотопных эффектов

Кинетические изотопные эффекты различаются по трем признакам/

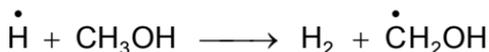
1. **Первичный** или **вторичный** изотопный эффект. **Первичным** называют эффект, наблюдаемый при изотопном замещении атома, смещения которого вносят основной вклад в координату реакции. Например:



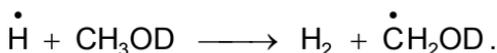
и



**Вторичным** называют эффект, наблюдаемый при изотопном замещении атома, смещения которого не вносят существенного вклада в координату реакции. Например:



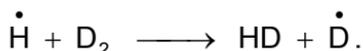
и



2. **Межмолекулярный** или **внутримолекулярный** изотопный эффект. **Межмолекулярным** называют эффект, наблюдаемый при изменении изотопного состава исходных частиц. Например:



и



**Внутримолекулярным** называют эффект, наблюдаемый, когда исходные частицы содержат разные изотопы одного элемента, которые по-разному распределяются между продуктами. Например:



и



3. **Нормальный** и **обратный (аномальный)** изотопный эффект. Изотопный эффект называют **нормальным**, если константа скорости  $k$  реакции молекулы с легким изотопом больше, чем константа скорости  $k'$  реакции молекулы с более

тяжелым изотопом. Если же  $k' > k$ , то изотопный эффект называют **обратным** или **аномальным**.

Любой наблюдаемый на практике изотопный эффект может быть классифицирован по этим трем признакам. Например, изотопный эффект в реакциях



и



является первичным, межмолекулярным и нормальным. То, что в рассматриваемом случае изотопный эффект является первичным и межмолекулярным, прямо следует из данных выше определений. То, что он является нормальным (т. е.  $k > k'$ ), показано ниже.

### III. Примеры изотопных эффектов

Обозначим через  $k_H$  и  $k_D$  константы скорости реакций частиц  $A_1^{(H)}$  и  $A_1^{(D)}$ , содержащих соответственно легкий и тяжелый изотоп водорода. Согласно теории активированного комплекса,

$$k_H = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F_H^\ddagger}{F_{A_1^{(H)}} \cdot F_{A_2} \dots} \cdot e^{-E_0^{(H)}/RT}.$$

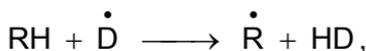
$$k_D = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F_D^\ddagger}{F_{A_1^{(D)}} \cdot F_{A_2} \dots} \cdot e^{-E_0^{(D)}/RT}.$$

Отсюда

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{F_H^\ddagger}{F_D^\ddagger} \cdot \frac{F_{A_1^{(D)}}}{F_{A_1^{(H)}}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_0^{(H)} - E_0^{(D)})}{RT}\right). \quad (4.59)$$

Очевидно, что в последнем выражении вклады в статсумму от исходных состояний молекул  $A_2$  и т. д., не различающихся по своему изотопному составу, сократились.

**1. Вклад поступательных степеней свободы в кинетический изотопный эффект.** Этот вклад велик только в том случае, если одним из реагентов является атом или молекула водорода. Например, для реакций



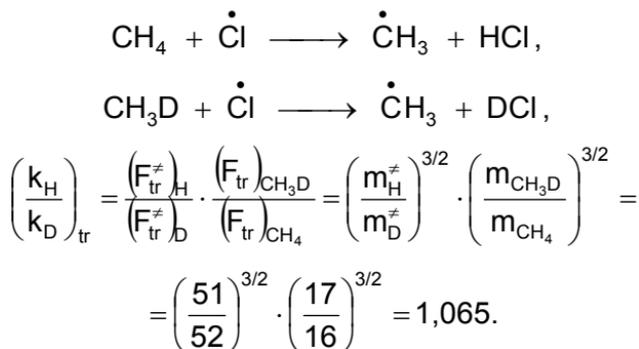
$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{tr} = \frac{(F_{tr}^\ddagger)_H}{(F_{tr}^\ddagger)_D} \cdot \frac{(F_{tr})_D}{(F_{tr})_H} \approx \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{3/2} = 2\sqrt{2} = 2,8.$$

Проводя эту оценку, мы пренебрегли различием между массами недеутерированного и деутерированного активированных комплексов, так как из-за наличия фрагмента R, значительно более тяжелого, чем атомы H и D, масса активиро-

ванного комплекса  $[R \cdots H \cdots H]^{\ddagger}$  лишь незначительно изменяется при замене одного из атомов H на атом D.

Как видим, в рассматриваемом случае кинетический изотопный эффект является **нормальным**.

Для реакций с участием частиц, более тяжелых, чем атом H или молекула  $H_2$ , вклад поступательного движения в кинетический изотопный эффект значительно менее существен. Например, для реакций



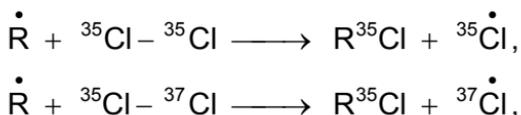
Как видим, кинетический изотопный эффект в этом случае является **нормальным**, но очень маленьким.

**2. Вклад вращательных степеней свободы в изотопный эффект.** Этот вклад существен в двух случаях:

а) если изотопное замещение изменяет число симметрии молекулы реагента;

б) если изотопное замещение существенно изменяет момент инерции молекулы реагента.

Изотопный эффект за счет изменения числа симметрии может быть большим для изотопного замещения как атома водорода, так и более тяжелого атома. Например, для реакций



$$\left( \frac{k_{35\text{Cl}}}{k_{37\text{Cl}}} \right)_{\text{rot}} = \frac{\left( F_{\text{rot}}^{\neq} \right)_{35\text{Cl}}}{\left( F_{\text{rot}}^{\neq} \right)_{37\text{Cl}}} \cdot \frac{\left( F_{\text{rot}}^{\neq} \right)_{35\text{Cl}-37\text{Cl}}}{\left( F_{\text{rot}}^{\neq} \right)_{37\text{Cl}-35\text{Cl}}} = 2.$$

$\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel$   
 $\quad \quad \quad 1 \quad \quad \quad 2$

Вновь имеем **нормальный** изотопный эффект.

При расчете мы учли, что для двухатомных молекул

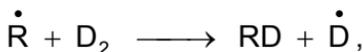
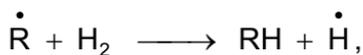
$$F_{\text{rot}} = \frac{8 \pi^2 \cdot I \cdot k_B \cdot T}{h^2 \cdot \sigma}.$$

Для гомоядерной молекулы  $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$   $\sigma = 2$ , а для гетероядерной молекулы  $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$   $\sigma = 1$ . Поэтому

$$\frac{\left( F_{\text{rot}} \right)_{35\text{Cl}-37\text{Cl}}}{\left( F_{\text{rot}} \right)_{35\text{Cl}-35\text{Cl}}} = \frac{\sigma_{35\text{Cl}-35\text{Cl}}}{\sigma_{35\text{Cl}-37\text{Cl}}} \cdot \frac{I_{35\text{Cl}-37\text{Cl}}}{I_{35\text{Cl}-35\text{Cl}}} \approx 2.$$

$\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel$   
 $\quad \quad \quad 2 \quad \quad \quad 1$

Изотопный эффект за счет изменения момента инерции реагента существен для реакций с участием молекулы водорода. Например, для реакций



$$\left( \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_{\text{rot}} = \frac{\left( F_{\text{rot}}^{\neq} \right)_{\text{H}}}{\left( F_{\text{rot}}^{\neq} \right)_{\text{D}}} \cdot \frac{\left( F_{\text{rot}} \right)_{\text{D}_2}}{\left( F_{\text{rot}} \right)_{\text{H}_2}} = \frac{\mu_{\text{D}_2}}{\mu_{\text{H}_2}} = \frac{2 \cdot 2}{1 \cdot 1} = 2.$$

$\quad \quad \quad \parallel$   
 $\quad \quad \quad 1$

Вновь имеем пример **нормального** изотопного эффекта.

Таким образом, мы показали, что для приведенных выше реакций изотопный эффект действительно является нормальным.

**3. Вклад колебательных степеней свободы в кинетический изотопный эффект.** В первом приближении можно принять, что в активированном комплексе сохраняются все степени свободы исходной молекулы  $A_1$ , кроме одной, которая переходит в поступательное движение вдоль координаты реакции. Обозначим частоту, соответствующую этому колебанию, через  $\nu$ , а частоты остальных колебаний – через  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$ . Примем для простоты, что все  $\nu_i^\ddagger \approx \nu_i$ , т. е. все частоты колебаний, кроме одной, при превращении исходной частицы в активированный комплекс изменяются незначительно.

В рассматриваемом случае

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_\nu &= \frac{(F_\nu^\ddagger)_H}{(F_\nu)_{A_1^{(H)}}} \cdot \frac{(F_\nu)_{A_1^{(D)}}}{(F_\nu^\ddagger)_D} \cdot \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right) = \\ &= \frac{1}{F_{A_1^{(H)}}(\nu_H)} \cdot F_{A_1^{(D)}}(\nu_D) \cdot \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right). \end{aligned} \quad (4.60)$$

Здесь  $\nu_H$  и  $\nu_D$  – частота  $\nu$  для легкого и тяжелого изотопов водорода.

Учтем, что колебательная статсумма имеет вид

$$F_\nu(\nu) = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}. \quad (4.61)$$

Тогда

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_\nu = \frac{1 - e^{-h\nu_H/k_B T}}{1 - e^{-h\nu_D/k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right). \quad (4.62)$$

Если  $h\nu \gg k_B T$ , то и числитель, и знаменатель в этой формуле близки к единице. В этом случае колебательный изотопный эффект равен

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_\nu = \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right). \quad (4.63)$$

Если же  $h\nu \ll k_B T$ , то  $e^{-h\nu/k_B T} \approx 1 - \frac{h\nu}{k_B T}$  и

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = \frac{v_H}{v_D} \cdot \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right). \quad (4.64)$$

Оценим член  $\exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right)$ . Для этого учтем, что

$$\begin{aligned} E_o &= N_A \cdot \left( E'_o - \frac{1}{2} \sum_i^n h\nu_i - \frac{1}{2} h\nu + \frac{1}{2} \sum_i^m h\nu_i^\ddagger \right) = \\ &= N_A \cdot \left[ E'_o + \frac{1}{2} h \cdot \sum_{i=1}^n (v_i^\ddagger - v_i) - \frac{1}{2} h\nu + \frac{1}{2} h \cdot \sum_{i=1}^m v_i^\ddagger \right] \approx \\ &\approx N_A \cdot \left[ E'_o - \frac{1}{2} h\nu + \frac{1}{2} h \cdot \sum_{i=1}^m v_i^\ddagger \right], \end{aligned}$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $E'_o$  – высота потенциального барьера для реакции (рис. 4.10).

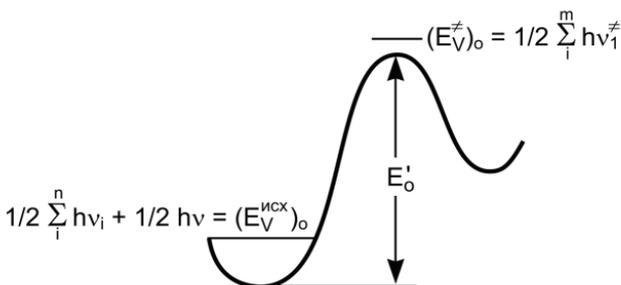


Рис. 4.10. Высота  $E'_o$  потенциального барьера для реакции и основные колебательные уровни для исходного состояния реагирующей системы и активированного комплекса

Отметим, что  $m > n$ , так как у активированного комплекса имеется больше степеней свободы, чем у исходной молекулы.

Уравнение поверхности потенциальной энергии, и, следовательно, высота барьера  $E'_0$  практически не зависят от изотопного состава реагентов, поэтому в выражении  $E_0^{(H)} - E_0^{(D)}$  члены  $E'_0$  сократятся. При этом получим

$$E_0^{(H)} - E_0^{(D)} = N_A \cdot \left[ E'_0 - \frac{1}{2} h \cdot \nu_H - E'_0 + \frac{1}{2} h \cdot \nu_D + \frac{1}{2} h \cdot \sum_{i=n+1}^m (\nu_{iH}^\ddagger - \nu_{iD}^\ddagger) \right],$$

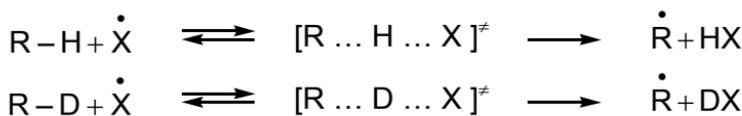
$$\Downarrow$$

$$E_0^{(H)} - E_0^{(D)} = N_A \cdot h \cdot \frac{1}{2} (\nu_D - \nu_H), \quad (4.65)$$

если

$$\sum_{i=1}^m (\nu_{iH}^\ddagger - \nu_{iD}^\ddagger) \ll (\nu_D - \nu_H).$$

Рассмотрим в качестве примера реакции, в которых разрываются связи R–H и R–D:



В этом случае  $\nu_H$  и  $\nu_D$  – это частоты колебаний по связям C–H и C–D. Учтем, что частота колебаний обратно пропорциональна квадратному корню из приведенной массы колеблющихся частиц. Тогда

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} = \frac{\nu_{RH}}{\nu_{RD}} = \sqrt{\frac{\mu_{RD}}{\mu_{RH}}} = \frac{m_R \cdot m_D}{m_R + m_D} \approx \sqrt{\frac{m_D}{m_H}} = \sqrt{2}.$$

При выводе мы учли, что  $m_R \gg m_H$ , поэтому  $m_R + m_H \approx m_R + m_D$ :

$$E_0^{(H)} - E_0^{(D)} = \frac{N_A}{2} \cdot h \cdot (\nu_{RD} - \nu_{RH}) = \frac{N_A}{2} \cdot h \cdot \nu_{RH} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} - 1 \right) =$$

(4.66)

$$= -0,15 \cdot h \cdot \nu_{RH} \cdot N_A.$$

Оценим величину  $-0,15 \cdot h \cdot \nu_{RH} \cdot N_A$  для реакции, где  $RH=CH_4$ . В этом случае

$$\nu_{RH} \approx 3000 \text{ см}^{-1} = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{с}} \cdot 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \approx 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

$$\Downarrow$$

$$0,15 \cdot h \cdot \nu_{RH} = 0,15 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} = 10^{-20} \text{ Дж},$$

$$0,15 \cdot h \cdot \nu_{RH} \cdot N_A = 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ Дж / моль} =$$

$$= 6020 \text{ Дж / моль} = 6,02 \text{ кДж / моль}.$$

При комнатной температуре Аррениусовский множитель

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right) &= \exp\left(+\frac{0,15 N_A \cdot h \cdot \nu_H}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{6,02 \cdot 1000}{8,31 \cdot 300}\right) \approx \\ &\approx \exp\left(\frac{10}{4}\right) \approx \exp(2,5) \approx 10. \end{aligned}$$

Таким образом, при  $h \cdot \nu \gg T_B \cdot k$

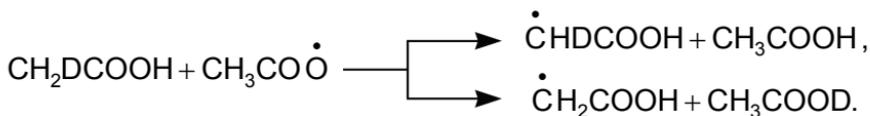
$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right) = \exp\left(+\frac{0,15 N_A \cdot h \cdot \nu_H}{RT}\right) \approx 10, \quad (4.67)$$

а при  $h \cdot \nu \ll T_B \cdot k$

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = \frac{\nu_H}{\nu_D} \cdot \exp\left(-\frac{0,15 h \cdot \nu_H}{k_3 \cdot T}\right) = \frac{\nu_H}{\nu_D} = \sqrt{2}. \quad (4.68)$$

Как видим, в обоих случаях изотопный эффект является нормальным.

**4. Пример внутримолекулярного изотопного эффекта.** Рассмотрим реакцию



В этом случае изотопные эффекты от поступательных и вращательных степеней свободы несущественны, и надо учесть лишь вклад от колебательных степеней свободы. Для разрываемых связей С–Н и С–D выполняется условие  $h \cdot \nu \gg T_B \cdot k$ .

Поэтому  $F_v^\ddagger = 1$  и при расчете  $(k_H/k_D)_v$  достаточно учесть лишь аррениусовский член:

$$\frac{k_H}{k_D} = \left( \frac{k_H}{k_D} \right)_v = \exp \left( - \frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT} \right).$$

Учтем, что в рассматриваемом случае

$$E_o^{(H)} - E_o^{(D)} = (E'_o - E''_o) - \left[ (E_v^{(o)})_{\text{мсх}} - (E_v^{(o)})_{\text{мсх}} \right] + \left( \frac{1}{2} h \cdot \nu_{\text{CD}}^\ddagger - \frac{1}{2} h \cdot \nu_{\text{CH}}^\ddagger \right) \cdot N_A = -0,15 h \cdot \nu_{\text{CH}}^\ddagger \cdot N_A,$$

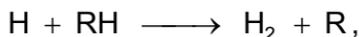
⇓

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp \left( + 0,15 N_A h \cdot \nu_{\text{CH}}^\ddagger \right).$$

Вновь имеем нормальный изотопный эффект.

Как показал эксперимент, для данной реакции при 120 °C  $k_H/k_D = 8,3$ .

**5. Пример аномального изотопного эффекта.** Рассмотрим реакции



В этом случае

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{tr} = \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{3/2} = 2\sqrt{2} = 2,8,$$

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{rot} \approx 1$$

и

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right)$$

(мы рассматриваем случай, когда  $h \cdot \nu_i^\ddagger \gg T_B \cdot k$ ).

Но

$$E_o^{(H)} - E_o^{(D)} = (E'_o - E') - \left[ (E_v^{(o)})_{мсx} - (E_v^{(o)})_{мсx} \right] + \frac{hN_A}{2} \cdot \sum_i \left[ (\nu_i^\ddagger)_H - (\nu_i^\ddagger)_D \right] > 0$$

⇓

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v < 1.$$

Как видим, для поступательных степеней свободы изотопный эффект является **нормальным**. Для вращательных степеней свободы он практически отсутствует, а для колебательных степеней свободы является **обратным (аномальным)**.

Суммарный изотопный эффект

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right) = \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{tr} \cdot \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{rot} \cdot \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = 2,8 \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v$$

может быть как больше 1, так и меньше 1, в зависимости от абсолютного значения  $\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v$ :

$$\frac{k_H}{k_D} > 1 \quad \text{при} \quad \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v > \frac{1}{2,8}$$

и

$$\frac{k_H}{k_D} < 1 \quad \text{при} \quad \left( \frac{k_H}{k_D} \right)_v < \frac{1}{2,8}.$$

Отметим, что измерение кинетического изотопного эффекта очень часто используется для того, чтобы выяснить, какие именно из атомов водорода в реагентах активно участвуют в перегруппировке атомов, отвечающей за лимитирующую стадию реакции.

#### § 4.8. Туннельные эффекты в элементарных химических реакциях

Согласно квантовой механике, частицы достаточно малой массы способны преодолевать потенциальный барьер не только путем прохождения над ним (для этого частицам нужно приобрести энергию, превышающую высоту барьера), но и путем туннелирования сквозь барьер. В последнем случае энергия туннелирующей частицы будет меньше высоты барьера. Схематически это можно изобразить следующим образом:

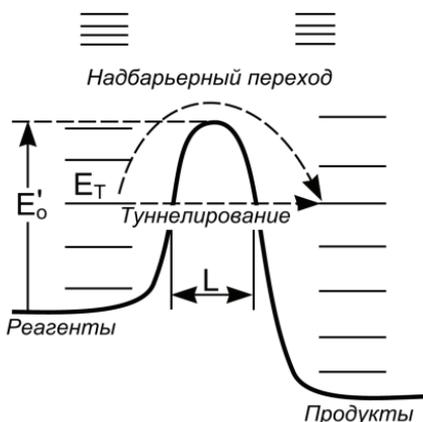


Рис. 4.11. Схематическое изображение надбарьерного перехода и процесса туннелирования частиц сквозь потенциальный барьер

Вероятность протуннелировать в единицу времени сквозь потенциальный барьер следующим образом зависит от высо-

ты барьера  $E'_0$ , его ширины  $L$ , массы туннелирующей частицы  $m$ , ее энергии  $E_T$  и частоты  $\nu$  ее ударов о стенку барьера:

$$W(L) = \nu \cdot \exp(-2 \alpha L), \quad (4.69)$$

где

$$\alpha = \gamma \sqrt{\frac{2m(E'_0 - E_T)}{\hbar^2}}. \quad (4.70)$$

В выражении для  $\alpha$  коэффициент  $\gamma \approx 1$  учитывает конкретную форму барьера.

Величину

$$P = \exp(-2 \alpha L) \quad (4.71)$$

называют прозрачностью барьера. По своему физическому смыслу  $P$  – это вероятность туннельного перехода при единичном ударе частицы о стенку барьера.

Отметим, что величина

$$a = \frac{1}{\alpha} \quad (4.72)$$

имеет размерность длины. По физическому смыслу она представляет собой характеристическое расстояние затухания волновой функции туннелирующей частицы в области барьера.

С учетом замены (4.72) выражений (4.69) и (4.71) можно переписать в виде

$$W(L) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{2L}{a}\right) \quad (4.69a)$$

и

$$P = \exp\left(-\frac{2L}{a}\right). \quad (4.71a)$$

Из формул (4.69) и (4.71) видно, что вероятность туннелирования тем больше, чем меньше масса частицы и чем ниже и уже барьер. Причем зависимость  $W$  от  $m$ ,  $V$  и  $L$  – экспоненциальная, т. е. очень резкая. Учитывая столь резкую зависимость вероятности туннелирования от массы, целесообразно рассмотреть порознь эффекты, вызываемые туннелированием более тяжелых частиц – атомных ядер и более легкой частицы – электрона.

#### **4.8.1. Туннелирование ядер. Низкотемпературный предел скорости реакции. Аномально большие кинетические изотопные эффекты**

Вследствие большой массы атомных ядер они могут туннелировать в ходе химических реакций на расстояния, не превышающие  $0.01 \div 0,1 \text{ \AA}$ . Однако туннелирование даже на столь малое расстояние может приводить к существенным эффектам. Важнейшими из них являются изменение траектории движения системы по поверхности потенциальной энергии, уменьшение энергии активации реакции и необычно большие изотопные эффекты. Рассмотрим эти эффекты.

1. Из рис. 4.12 видна возможность **изменения траектории движения системы атом  $A$  + двухатомная молекула  $BC$  по поверхности потенциальной энергии** благодаря туннелированию. Отметим, что подбарьерная траектория, по которой система движется путем туннелирования, проходит ниже точки перевала с энергией  $E'_0$ . Таким образом, энергия активации при движении вдоль такой траектории будет меньше классической энергии активации.

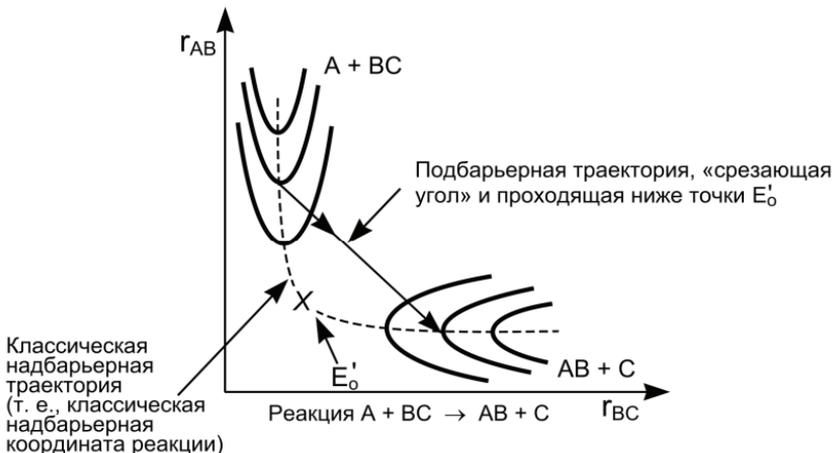


Рис. 4.12. Изменение траектории движения системы  $A + BC$  по поверхности потенциальной энергии благодаря туннелированию

## 2. Снижение энергии активации при туннелировании ядер можно грубо оценить из следующих соображений.

Пусть в отсутствие туннелирования энергия активации равняется высоте барьера  $E'_0$ . Для простоты мы пренебрегли вкладами в энергию активации от энергий нулевых колебаний реагентов и активированного комплекса (см. рис. 4.11). А трансмиссионный коэффициент для реакции  $\kappa = 1$ . Тогда константу скорости реакции можно записать в виде

$$k = k_0 \cdot e^{-E'_0/RT},$$

где  $k_0$  – предэкспонент, который можно вычислить по теории активированного комплекса.

При туннелировании энергия активации равняется  $E_T$ . Тогда константу скорости реакции можно записать в виде

$$k_T = \kappa \cdot k_0 \cdot e^{-E_T/RT},$$

где трансмиссионный коэффициент

$$\kappa = P = \exp \left[ -\frac{2\gamma L}{h} \sqrt{2m \cdot (E'_0 - E_T)} \right].$$

Подставляя это значение  $\kappa$  в формулу для  $k_T$ , получаем

$$k_T = k_0 \cdot \exp \left[ -\frac{2\gamma L}{h} \sqrt{2m \cdot (E'_0 - E_T)} - \frac{E_T}{RT} \right], \quad (4.73)$$

$$\frac{k_T}{k_0} = \exp \left[ -\frac{2\gamma L}{h} \sqrt{2m \cdot (E'_0 - E_T)} + \frac{E'_0 - E_T}{RT} \right]$$

(для простоты мы приняли, что значения  $k_0$  в выражениях для  $k_T$  и  $k$  одинаковы).

Реакция пойдет по механизму туннелирования, если туннелирование будет более быстрым процессом, чем надбарьерный перенос, т. е. если будет выполнено условие  $k_T > k$ .

Как видим, соотношение между  $k$  и  $k_T$  зависит от температуры. При высоких температурах второй член в показателе экспоненты по модулю будет меньше первого. При этом будет выполняться условие  $k_T < k$  и реакция будет идти преимущественно по надбарьерной траектории. При низких температурах, напротив, первый член будет по модулю меньше второго, будет выполнено условие  $k_T > k$  и реакция пойдет преимущественно по туннельному механизму. При этом наблюдаемая энергия активации  $E_T$  меньше  $E'_0$ .

При понижении температуры условие  $k_T > k$  выполняется для частиц со все меньшим значением  $E_T$ . Это означает, что реакция будет идти по туннельному механизму со все меньшей энергией активации. Очевидно, что при  $T \rightarrow 0$  условие  $k_T > k$  справедливо и для частиц, расположенных на самом нижнем уровне реагентов, отвечающем их нулевой энергии.

Таким образом, появление туннельного канала реакции приводит при понижении  $T$  к отклонению наблюдаемой константы скорости реакции  $k_{\text{набл.}}$  от аррениусовской зависимости, как это изображено на рис. 4.13.

В предельном случае сверхнизких температур константа скорости экзотермической реакции при учете туннелирова-

ния будет стремиться не к нулю, а к некоторому конечному пределу. Величина этого предела зависит от вероятности туннелирования. Для большинства изученных до сих пор реакций это предельное значение практически неотличимо от нуля.

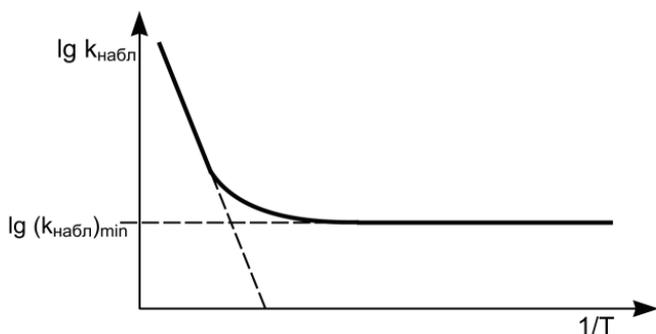


Рис. 4.13. Отклонение наблюдаемой константы скорости реакции от аррениусовской зависимости в результате появления туннельного канала реакции

Однако для ряда реакций это не так. Например, зависимость  $k_{\text{набл.}}$  от  $T$ , изображенная на рис. 4.13, наблюдалась для реакции



при изменении температуры от 100 К до 13 К. При этом предельное значение характеристического времени реакции

$$\left( \tau_{\text{CH}_3} \right)_{\text{max}} = \frac{1}{(k_{\text{набл.}})_{\text{min}} \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]} = 3 \cdot 10^3 \text{ с}$$

устанавливалось начиная с  $T \approx 30 \text{ К}$  и оставалось неизменным при дальнейшем понижении  $T$ .

Существование конечного низкотемпературного предела для скорости химических реакций было впервые обнаружено В. И. Гольданским с сотр.

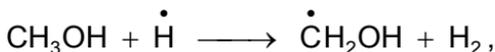
### 3. Аномально большие кинетические изотопные эффекты

В реакциях с туннелированием ядер такие эффекты возникают вследствие очень сильной зависимости вероятности туннелирования частицы от ее массы.

Так, для реакций переноса протона или атома H, протекающих в жидкостях при комнатной температуре по туннельному механизму, кинетический изотопный эффект равен

$$\frac{k_H}{k_D} = 20 \div 30 .$$

Например, скорость реакции отрыва атома водорода от метанола



протекающей при комнатной температуре в водном растворе метанола, замедляется в 20 раз при дейтерировании CH<sub>3</sub>-группы метанола.

Наибольшее значение туннелирование имеет в реакциях, связанных с перемещением наиболее легкого из атомных ядер – ядра водорода. По мере увеличения массы ядра вероятность туннелирования резко уменьшается. Поэтому в ходе химических реакций туннелированием ядер, более тяжелых, чем ядро водорода или дейтерия, обычно можно пренебречь.

#### **4.8.2. Туннелирование электрона. Реакции на больших расстояниях**

Масса электрона много меньше, чем масса атомных ядер. Поэтому при прочих равных условиях вероятность туннелирования для электрона значительно больше, чем для ядер. Наиболее важным эффектом, к которому приводит туннелирование электрона, является протекание химических реакций на расстояниях, существенно превышающих собственные размеры реагентов. При этом они не находятся в прямом кон-

такте друг с другом, а могут быть разделены молекулами среды (рис. 4.14).

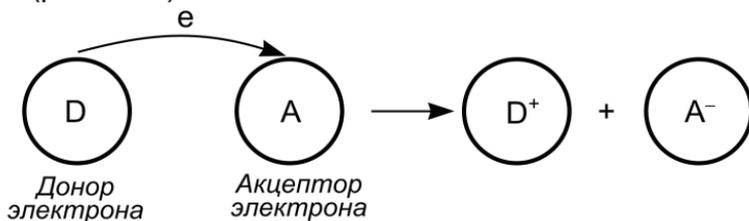


Рис. 4.14. Схематическое изображение процесса туннелирования электрона между молекулами реагентов на большое расстояние

После переноса электрона образовавшиеся частицы окисленного донора  $D^+$  и восстановленного акцептора  $A^-$  могут вступать в дальнейшие реакции (каждый – в своей точке пространства).

Для реакций переноса электрона на большие расстояния в качестве ширины барьера для туннелирования следует взять расстояние  $R$  между молекулой – донором электрона и молекулой – акцептором электрона.

В этом случае выражение (4.69а) для вероятности туннелирования в единицу времени принимает вид

$$W(L) = W(R) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{2R}{a}\right). \quad (4.74)$$

Характеристическое время туннелирования на расстояние  $R$

$$\tau(R) = \frac{1}{W(R)} = \nu^{-1} \cdot \exp\left(\frac{2R}{a}\right). \quad (4.75)$$

Расстояние  $R_t$ , на которое электрон протуннелирует за время  $t$ , можно оценить из соотношения

$$\begin{aligned}
 W(R_t) \cdot t &= 1, \\
 \Downarrow \\
 t \cdot \nu \exp\left(-\frac{2R_t}{a}\right) &= 1,
 \end{aligned}$$

⇓

$$R_t = \frac{a}{2} \ln vt. \quad (4.76)$$

Как видим,  $R_t$  логарифмически изменяется во времени. То, что величина  $R_t$  имеет физический смысл расстояния туннелирования за время  $t$ , видно из следующих соображений. При  $R = R_t$  выполняется соотношение  $W(R) \cdot t = 1$ . Ввиду экспоненциальной, т. е. очень резкой зависимости  $W$  от  $R$ , для всех  $R < R_t$  выполняется условие  $W(R) \cdot t \gg 1$ . Таким образом, вероятность вступить в реакцию за время  $t$  практически равна 1. По той же причине для всех  $R > R_t$  выполняется условие  $W(R) \cdot t \ll 1$ , т. е. вероятность вступить в реакцию за время  $t$  практически равна нулю. Следовательно,  $R_t$  по своему физическому смыслу действительно является расстоянием туннелирования за время  $t$ .

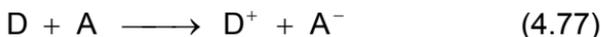
Оценим величину  $R_t$  по порядку величины. Примем  $a \approx 1 \text{ \AA}$  – характерный размер затухания волновой функции электрона с расстоянием,  $\nu \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$  – характерная частота движения электронов в молекуле. Тогда

$$R_t = \frac{a}{2} \ln vt = \frac{a}{2} \cdot 2,3 \lg vt \approx \lg 10^{15} t = \begin{cases} 12 \text{ \AA} & \text{при } t = 10^{-3} \text{ с,} \\ 15 \text{ \AA} & \text{при } t = 1 \text{ с,} \\ 18 \text{ \AA} & \text{при } t = 10^3 \text{ с.} \end{cases}$$

Многие туннельные реакции переноса электрона имеют энергию активации, равную или близкую к нулю. Кроме того, для их осуществления не является необходимым предварительное сближение реагентов D и A благодаря диффузии. Поэтому такие реакции могут в принципе протекать с заметной скоростью при очень низкой температуре (такой, например, как 77 К – температура кипения жидкого азота, или даже 4,2 К – температура кипения жидкого гелия), когда диффузионное движение реагентов практически отсутствует. При этом конкретный вид кинетических кривых для туннельной реакции

переноса электрона зависит от характера распределения реагирующих частиц D и A по расстояниям R и может существенно отличаться от классической кинетики мономолекулярной, бимолекулярной и тримолекулярной элементарных реакций.

В качестве типичного примера рассмотрим кинетику туннельной реакции



при простейшем прямоугольном распределении пар реагентов D...A по расстоянию R, изображенном на рис. 4.15. На этом рисунке  $f(R)$  – это функция распределения пар D...A по расстояниям, равная

$$f(R) = \begin{cases} \frac{C_{D...A}^{(0)}}{R_2 - R_1} & \text{при } R_2 \geq R \geq R_1, \\ 0 & \text{при } R < R_1 \text{ и } R > R_2. \end{cases} \quad (4.78)$$

В выражении (4.73)  $C_{D...A}^{(0)}$  – начальная концентрация пар реагентов D...A;  $R_1$ ,  $R_2$  – минимальное и максимальное возможное расстояние между D и A;  $R_t$  – расстояние тунnelирования электрона, задаваемое формулой (4.76).

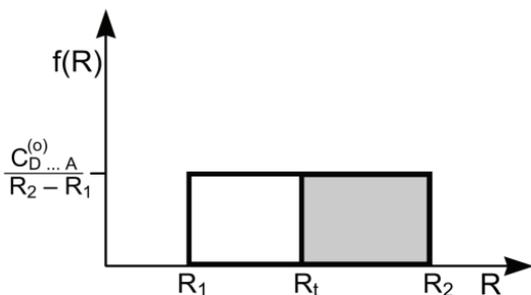


Рис. 4.15. Прямоугольная функция распределения пар D...A по расстоянию R

Минимальное расстояние  $R_1$  в распределении (4.78) связано с экспериментальными ограничениями, возникающими при изучении туннельных реакций. Действительно, регистра-

ция кинетики процесса возможна только спустя некоторое время  $t_{\min}$  после образования пар реагентов. При этом все пары, в которых реагенты находились на расстоянии  $R < R_1$ , уже прореагировали.

Кинетическую кривую можно рассчитать, заметив, что на рис. 4.15 площади прямоугольников с основаниями  $R_2 - R_1$  и  $R_2 - R_t$  равняются соответственно начальной концентрации  $C_{D...A}^{(0)}$  пар D...A и их концентрации  $C_{D...A}^{(t)}$  в момент времени  $t$ . Площадь прямоугольника с основанием  $R_t - R_1$  равняется концентрации  $C_{D...A}^{(0)} - C_{D...A}^{(t)}$  пар, прореагировавших к моменту времени  $t$ .

Для отношения  $\frac{C_{D...A}^{(t)}}{C_{D...A}^{(0)}}$  с учетом формулы (4.76) имеем

$$\frac{C_{D...A}^{(t)}}{C_{D...A}^{(0)}} = \frac{R_2 - R_t}{R_2 - R_1} = \frac{R_2}{R_2 - R_1} - \frac{a}{2(R_2 - R_1)} \ln vt = A - B \ln v t, \quad (4.79)$$

где

$$A = \frac{R_2}{R_2 - R_1} \quad \text{и} \quad B = \frac{a}{2(R_2 - R_1)}.$$

Как видим, кинетическая кривая для рассмотренной реакции спрямляется в координатах концентрация–логарифм времени (рис. 4.16), в то время как для классической бимолекулярной реакции при парном распределении реагентов спрямляющими являются координаты «логарифм концентрации – время» (см. разд. 2.3.2, случай 2). При этом реакция практически

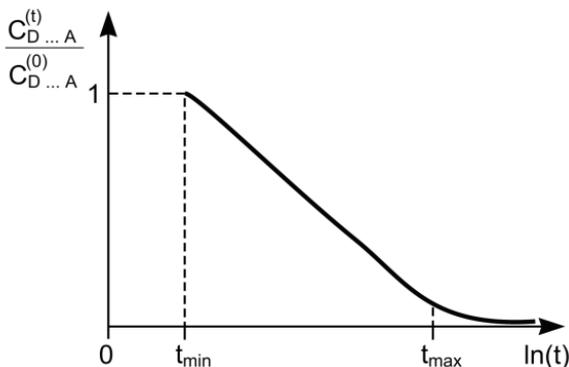


Рис. 4.16. Кинетическая кривая туннельной реакции (4.71) при прямоугольном распределении пар реагентов D...A по расстоянию R

заканчивается при  $t_{\max} = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{2R_2}{a}\right)$ .

Как показали экспериментальные исследования, способность вступать в туннельные реакции переноса электрона на большие расстояния свойственна многим веществам. Существование таких реакций открывает качественно новые возможности для осуществления окислительно-восстановительных превращений. Эти возможности широко используются в живой природе, например при фотосинтезе в растениях и бактериях.

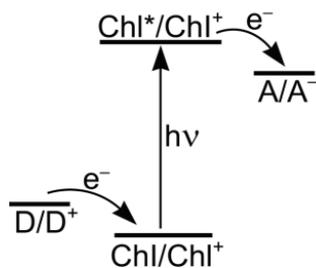


Рис. 4.17. Схематическое изображение первых стадий реакции фотосинтеза

Схематически первые стадии реакции фотосинтеза представлены на рис. 4.17.

Молекула хлорофилла Chl является катализатором фотопереноса электрона от молекулы донора D к молекуле акцептора A, находящихся на большом расстоянии друг от друга и иммобилизованных в мембранах. Электроны переносятся от возбужденной светом молекулы хлорофилла

Chl\* к молекуле акцептора A и от молекулы донора D к ионизированной молекуле хлорофилла Chl<sup>+</sup> по туннельному механизму. Вследствие того что образовавшиеся сильный окислитель D<sup>+</sup> и восстановитель A<sup>-</sup> пространственно разобщены, они не могут прорекомбинировать. Каждый из них вступает в свою цепь дальнейших превращений: D<sup>+</sup> окисляет воду с выделением O<sub>2</sub>, возвращаясь при этом в первоначальное состояние D, а A<sup>-</sup> – через сложную цепь превращений восстанавливает в конечном итоге CO<sub>2</sub> до углеводов, возвращаясь в первоначальное состояние A.

В последнее время предприняты попытки создания организованных молекулярных систем, имитирующих фотосинтез, т. е. преобразующих энергию света в химическую энергию па-

ры веществ – топлива (например,  $H_2$ ) и окислителя (например,  $O_2$ ) за счет фотохимического осуществления какой-нибудь сильно эндотермической реакции (например, разложения  $H_2O$  на  $H_2$  и  $O_2$ ).

#### **§ 4.9. Спектроскопическое изучение переходного состояния**

В начале 80-х гг. появились первые работы, посвященные прямому экспериментальному изучению активированных комплексов методом фемтосекундной лазерной фотохимии. Этот метод основан на возбуждении молекулы из ее обычного состояния в переходное состояние под действием очень коротких, длительностью порядка  $10^{-15}$  с, импульсов света. Затем полученное таким способом переходное состояние исследуется спектроскопически также при помощи очень коротких импульсов света.

В качестве примера на двух изображенных далее рисунках приведены результаты исследования переходного состояния для диссоциации ионной молекулы  $Na^+I^-$  на атомы Na и I (Зеваил с сотр.).

Импульсом лазерного света длительностью  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  с перестраиваемой длиной волны ( $\lambda_1 = c \cdot \nu_1^{-1} = 310$ – $390$  нм) возбуждалось переходное состояние  $[\text{NaI}]^\ddagger$  для процесса диссоциации ионной молекулы  $\text{Na}^+\Gamma^-$  на атомы  $\text{Na}$  и  $\text{I}$  (рис. 4.18).

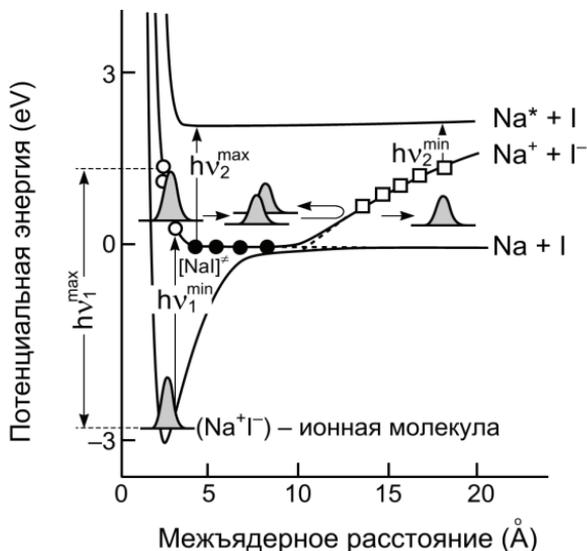


Рис. 4.18. Схематическая диаграмма движения волнового пакета в переходном состоянии  $[\text{NaI}]^\ddagger$  для реакции диссоциации  $\text{NaI}$

В переходном состоянии связь между атомами  $\text{Na}$  и  $\text{I}$  ковалентная. Далее при помощи зондирующих импульсов также длительностью  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  с и перестраиваемой длиной волны ( $\lambda_2 = c \cdot \nu_2^{-1} = 590$ – $700$  нм) наблюдали затухающие осцилляции волнового пакета, соответствующего колебаниям атомов в переходном состоянии. При каждом столкновении пакета со стенкой потенциальной ямы в области больших межъядерных расстояний  $R_{\text{Na-I}}$  примерно 10 % интенсивности пакета переходит в состояние, соответствующее диссоциации ковалентной частицы  $[\text{NaI}]^\ddagger$  на свободные атомы  $\text{Na}$  и  $\text{I}$ .

Типичная зависимость интенсивности  $I$  перехода на длине волны  $\lambda_2$  от времени приведена на рис. 4.19.

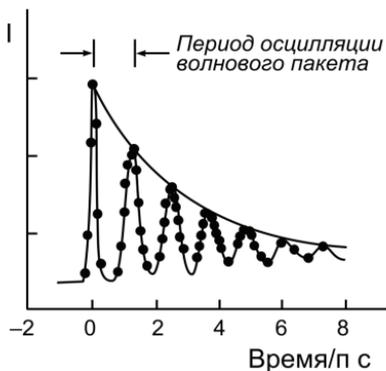


Рис. 4.19. Характерная зависимость интенсивности  $I$  перехода на длине волны  $\lambda_2$  от времени

Как видим, волновой пакет испытывает затухающие колебания в потенциальной яме, соответствующей переходному состоянию. Частота этих колебаний  $\sim 10^{-12}$  с, характерное время затухания около  $5 \cdot 10^{-12}$  с. Потеря волновым пакетом около 10 % интенсивности при каждом столкновении со стенкой потенциальной ямы в области больших  $R_{\text{NaI}}$  соответствует для реакции  $\text{Na}^+\text{I}^- \longrightarrow \text{Na} + \text{I}$  значению трансмиссионного коэффициента  $\kappa = 0,1$ .

## Глава 5 Элементарные реакции

### § 5.1. Активные промежуточные частицы, ведущие реакции

Большинство химических реакций протекает по сложным механизмам, включающим несколько стадий. Ключевую роль в протекании сложных химических реакций играют **активные промежуточные частицы**. Наиболее распространенными типами активных промежуточных частиц являются атомы, свободные радикалы, ионы, ион-радикалы и комплексы.

Повышенную реакционную способность этих частиц по сравнению с обычными стабильными молекулами упрощенно

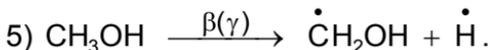
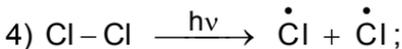
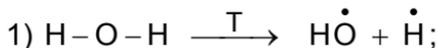
можно объяснить следующим образом. В реакциях между стабильными молекулами полный или частичный разрыв имеющихся химических связей в значительной мере **предшествует** образованию новых связей. Разрыв или ослабление связей требуют энергетических затрат. По этой причине энергия активации реакций между стабильными молекулами обычно велика.

В отличие от стабильных молекул, активные промежуточные частицы способны вступать в реакцию таким образом, что образование новых химических связей происходит **одновременно** с разрывом или ослаблением старых связей. Это приводит к **компенсации** в ходе элементарной химической реакции энергетических затрат на разрыв старых связей выигрышем энергии при одновременном образовании новых связей. В результате энергия активации оказывается ниже, чем для реакции между стабильными молекулами.

### 5.1.1. Атомы и свободные радикалы

Атомы и свободные радикалы образуются при гомолитическом разрыве химических связей в результате термического возбуждения стабильных молекул или их возбуждения под действием света или проникающей радиации.

*Примеры:*



Характерной особенностью свободных радикалов и многих атомов является наличие у них неспаренных электронов, т. е. лишь частичная заполненность у них той орбитали, которая у стабильных молекул заполнена полностью. Из-за этой особенности свободные радикалы и атомы способны образовыв-

вать химическую связь с участием своей лишь частично заполненной орбитали практически **одновременно** с разрывом химических связей в той частице, с которой свободный радикал или атом реагирует.

Например, в реакции



новая связь между двумя атомами Н образуется одновременно с разрывом одной из связей С–Н в молекуле  $\text{CH}_4$ . В результате энергия активации реакции оказывается небольшой.

### 5.1.2. Ионы

Ионы образуются при гетеролитической диссоциации молекул. Например:



Они могут образоваться также в результате присоединения протона или более сложного иона к молекуле. Например:



Характерной особенностью многих катионов является наличие у них **вакантной орбитали**, которая у стабильных молекул была заполнена. Благодаря наличию такой орбитали ионы, как и радикалы, способны образовывать новую химическую связь, принимая на эту орбиталь пару электронов, практически одновременно с разрывом старой связи в реагирующей молекуле.

Характерной особенностью многих анионов, напротив, является наличие у них **свободной пары электронов**, которую они могут предоставить для образования новой связи практически одновременно с разрывом старой связи.

В результате ионы являются, как правило, значительно более реакционноспособными частицами, чем молекулы. Так, в газовой фазе многие экзотермические реакции с участием ионов идут практически без энергии активации. При переходе к растворам появляется энергия активации, обусловленная

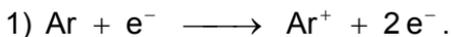
необходимостью перестройки сольватной оболочки реагентов в ходе реакции.

Хорошо известна также высокая реакционная способность карбониевых ионов как в мономолекулярных реакциях распада и изомеризации, так и в бимолекулярных реакциях с участием второй частицы.

### 5.1.3. Ион-радикалы

Ион-радикалы могут образовываться в результате одноэлектронной ионизации молекул, присоединения к ним электрона или реакции переноса электрона.

*Примеры:*



Это процесс ионизации атома Ar электронным ударом. Для его реализации необходимо, чтобы кинетическая энергия электрона  $E_k$  была больше потенциала ионизации аргона  $I$ :  $E_k \geq I$ .



Это процесс захвата термализованного электрона молекулой  $\text{I}_2$ .



Это процесс переноса электрона.

Как правило, ион-радикалы – это чрезвычайно реакционно-способные частицы, так как они сочетают свойства сразу двух классов активных частиц: радикалов и ионов.

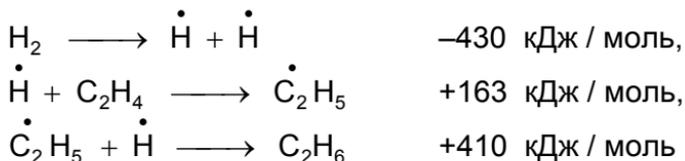
### 5.1.4. Комплексы

Реакционная способность молекул может возрасти при комплексообразовании по двум причинам:

1. За счет компенсации проигрыша энергии при разрыве старых химических связей образованием новых связей при комплексообразовании.

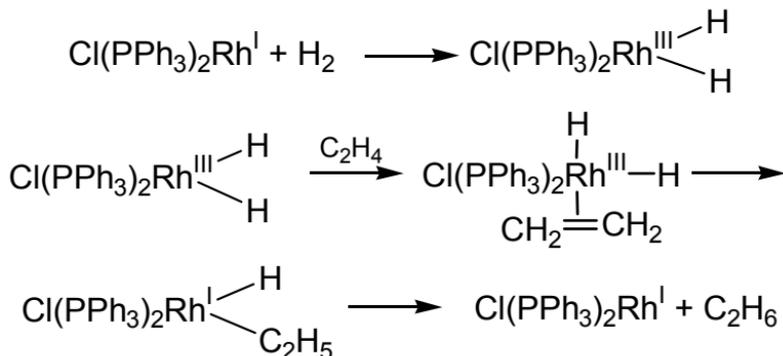
*Пример.* Реакция прямого гидрирования этилена водородом не идет из-за запрета по симметрии.

Радикальный процесс гидрирования



также не идет из-за огромной энергии активации сильно эндотермичной первой стадии (энергия активации  $E = D$ , где  $D = 430$  кДж / моль – энергия диссоциации молекулы  $\text{H}_2$ ).

Но эту реакцию легко осуществить путем активации молекулы  $\text{H}_2$  в ее комплексе с катализатором – соединением  $\text{Rh}^{\text{I}}$ :



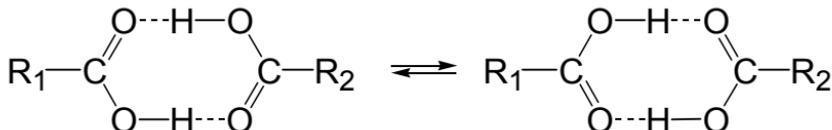
Разрыв связи в молекуле  $\text{H}_2$  в ходе первой стадии компенсируется образованием прочных связей между атомами  $\text{H}$  и атомом  $\text{Rh}^{\text{III}}$  ( $2E_{\text{связи}} \approx 100$  ккал / моль = 418 кДж / моль). Это так называемая реакция окислительного присоединения (см. также п. 8 § 5.2).

Дальнейшие перегруппировки с образованием в конечном итоге молекулы продукта  $\text{C}_2\text{H}_6$  и регенерацией катализатора протекают с малыми энергиями активации благодаря компенсации энергии разрыва одних связей другими в комплексе катализатора с реагентами в каждой из стадий каталитического процесса. Эта компенсация обеспечивается особенностями электронного строения комплекса  $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}^{\text{I}}$ .

2. Реакционная способность может возрасти при комплексообразовании также за счет уменьшения энтропии активации путем сближения реагентов в комплексе.

*Примеры.* а) Рассмотренная выше каталитическая реакция гидрирования этилена ускоряется не только благодаря взаимной компенсации энергий разрыва и образования связей, но и из-за увеличения вероятности для реагентов оказаться рядом благодаря их комплексообразованию с третьим веществом – комплексом  $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}^{\text{I}}$ .

б) Реакция обмена протонами между двумя молекулами карбоновых кислот в их сравнительно прочном димерном комплексе



идет особенно быстро благодаря благоприятному исходному взаимному расположению функциональных групп, между которыми идет перенос протона. Если бы водородные связи, благодаря которым образовался димер, не существовали то такая благоприятная взаимная ориентация двух карбоксильных фрагментов реализовалась бы в растворе значительно реже.

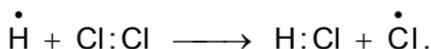
## § 5.2. Основные типы элементарных реакций

Вид кинетических закономерностей протекания элементарных реакций не зависит от того, какие частицы – молекулы, ионы, атомы, свободные радикалы или комплексы – участвуют в реакциях, каким образом и сколько связей разрывается и образуется в ходе элементарной реакции. Однако перечисленные факторы в существенной степени определяют значения константы скорости и энергии активации, а также характер влияния среды на кинетические параметры реакции.

### 5.2.1. Гомолитические, гетеролитические и согласованные реакции

**Гомолитическими** называются химические реакции, сопровождающиеся разрывом некоторых из существующих и/или образованием новых электронных пар.

*Пример*



**Гетеролитическими** называют химические реакции, в которых образование и/или разрушение двухэлектронных связей идет без образования и разрыва электронных пар.

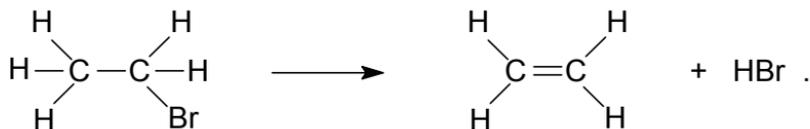
*Пример*



В этом случае электронная пара, с участием которой была образована разрываемая связь C–I, остается у атома иода, превращающегося в I<sup>-</sup>, а новая связь C–O образуется с участием неподеленной пары электронов атома O иона OH<sup>-</sup>.

**Согласованными** или **концертными** называют химические реакции, в которых происходит синхронное превращение нескольких молекулярных орбиталей в несколько новых молекулярных орбиталей.

*Пример*



В этой реакции молекулярные орбитали, образовывавшие σ-связи C–H и C–Br в исходном бромистом этиле, переходят в новые молекулярные орбитали: π – орбиталь этилена и σ – орбиталь молекулы HBr. При этом нет никаких оснований говорить ни о разрыве, ни о сохранении электронных пар и тем самым классифицировать процесс как гомолитический или гетеролитический.

### 5.2.2. Реакционный центр активированного комплекса

В ходе рассмотренной выше реакции

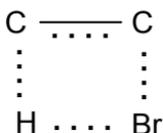


в той или иной степени изменяются все химические связи, имеющиеся в системе. Кроме того, существенно изменяются сольватные оболочки вокруг частиц – участников реакции. Тем не менее главными участниками реакции являются атомы С, I и О. Совокупность этих атомов можно рассматривать как **реакционный центр активированного комплекса**. Его изображение:  $\text{I} \cdots \text{C} \cdots \text{O}$ .

Реакционные центры различаются по числу формирующих их атомов. Они могут быть **двухцентровыми, трехцентровыми и т. д.** Связи между атомами в реакционном центре могут образовывать незамкнутую или замкнутую линию. В зависимости от этого активированный комплекс называют **линейным** или **циклическим**.

Для реакции  $\text{CH}_3\text{I}$  с  $\text{OH}^-$  реакционный центр активированного комплекса является линейным трехцентровым.

Для реакции распада  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  реакционный центр является четырехцентровым циклическим:

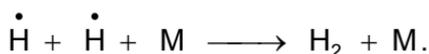


### 5.2.3. Реакции с двухцентровым реакционным центром (диссоциация и рекомбинация)

Примерами реакций, идущих через двухцентровый реакционный центр, являются реакции рекомбинации атомов и свободных радикалов и обратные им реакции диссоциации молекул.

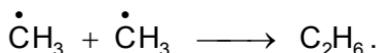
Реакции рекомбинации атомов и свободных радикалов имеют энергии активации, близкие к нулю. Рекомбинация атомов друг с другом или с простыми свободными радикала-

ми требует присутствия третьей частицы для отвода энергии, выделяющейся при рекомбинации. Например:



При низких давлениях М эта реакция является реакцией третьего порядка.

Рекомбинация свободных радикалов не требует третьей частицы, так как в этом случае выделившаяся энергия отводится на возбуждение внутренних степеней свободы молекулы-продукта. Например:



Эта реакция при любых давлениях является реакцией второго порядка.

Предэкспоненциальные множители для рекомбинации несложных радикалов имеют значение, близкое к фактору соударений. Например, для реакции



$$k_0 = 6,3 \cdot 10^{11} \text{ л / моль} \cdot \text{с}.$$

Для рекомбинации сложных радикалов стерический фактор много меньше 1 и  $k_0$  на несколько порядков меньше фактора соударений. Например, для реакции



$$k_0 = 1,6 \cdot 10^9 \text{ л / моль} \cdot \text{с}.$$

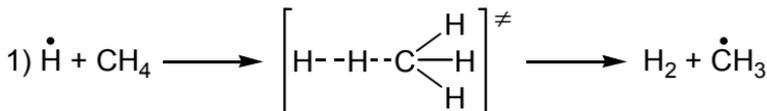
Поскольку обратная рекомбинация реакции диссоциации молекул на радикалы идет по тому же самому пути, но в противоположном направлении, то для нее тоже нет энергетического барьера и ее энергия активации близка к энергии диссоциации. Предэкспоненциальный множитель для этих реакций обычно близок к  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Например, для реакции



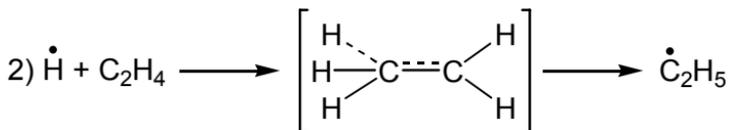
$D_0 = 207$  кДж / моль,  $E = 201$  кДж / моль,  $k_0 \approx 10^{13} \text{ c}^{-1}$ .

**5.2.4. Реакции с трехцентровым реакционным центром (реакции замещения, присоединения по двойной связи и элиминирования)**

Примеры гомолитических реакций этого типа:



– реакция замещения радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  в молекуле метана атомом H;



– реакция присоединения по двойной связи;



– реакция элиминирования.

Для реакций замещения и присоединения атомов и радикалов по двойной связи наблюдается линейная корреляция между энергией активации и тепловым эффектом реакции.

Для экзотермических и эндотермических реакций эта корреляция соответственно имеет вид

$$E = A - 0,25 \cdot |Q|$$

и

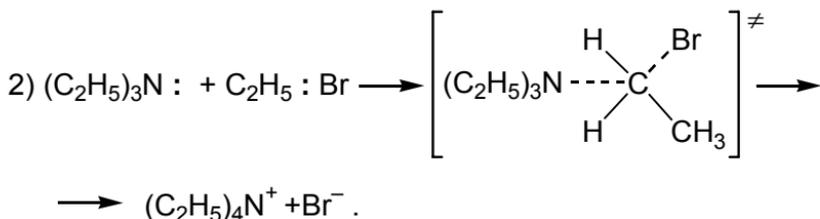
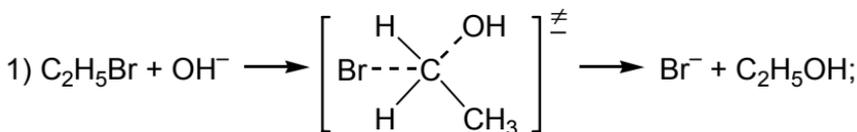
$$E = A + 0,75 \cdot |Q|,$$

причем  $A = 48$  кДж / моль для реакций замещения и  $A = 42$  кДж / моль для реакций присоединения по двойной связи. Эти корреляционные уравнения получили название

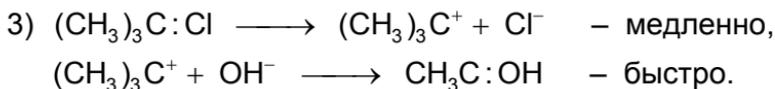
уравнений **Поляни–Семенова**. В эти формулы входит тепловой эффект реакции  $Q$ , взятый по модулю, т. е.  $Q = |\Delta H|$ . Если тепловой эффект  $Q$  достаточно велик, так что выполняется условие  $0,25 Q > A$ , то из первого корреляционного уравнения формально получим  $E < 0$ . Значение  $E < 0$  является физически бессмысленным, и в этом случае надо просто принять  $E = 0$ .

Отметим, что реакции присоединения атомов и радикалов по двойной связи всегда экзотермичны. Поэтому обратные им реакции элиминирования атомов и радикалов эндотермичны.

**Примеры гетеролитических реакций замещения:**



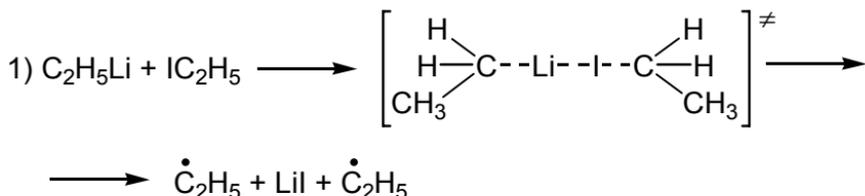
Реакции (1) и (2) – реакции нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}2$ .



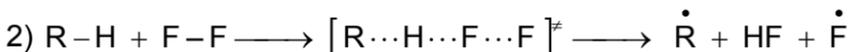
Это реакция нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}1$ . Она идет в две стадии, каждая из которых протекает через двухцентровый реакционный центр.

**5.2.5. Реакции с четырехцентровым линейным реакционным центром (образование свободных радикалов в реакциях между насыщенными молекулами и в реакциях диссоциации с элиминированием)**

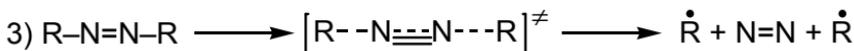
*Примеры:*



– реакция образования свободных радикалов;



– еще один пример образования свободных радикалов.

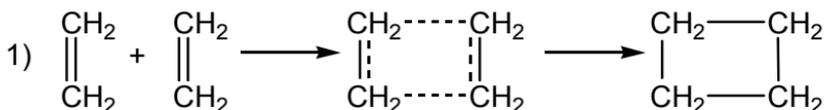


– вновь пример образования свободных радикалов.

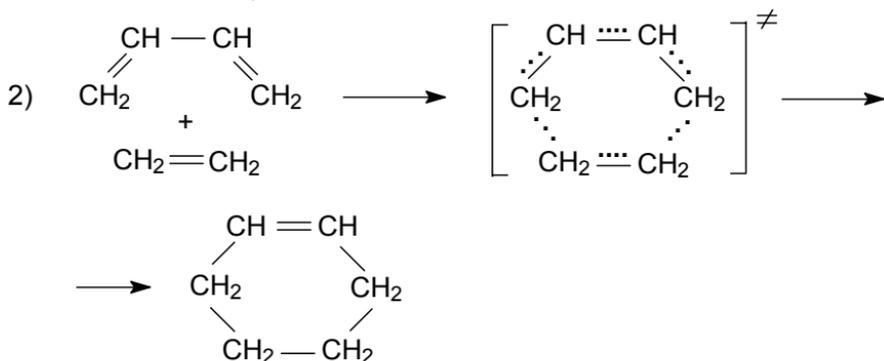
### **5.2.6. Реакции с циклическим реакционным центром. Сохранение орбитальной симметрии. Метод граничных орбиталей**

Для реакций с циклическим реакционным центром действуют принципы **сохранения орбитальной симметрии** (принцип Вудворда–Хоффмана). Применение этого принципа рассматривалось в курсе «Строение вещества».

Примеры:



Эта реакция имеет очень большую энергию активации, так как она запрещена по симметрии. Как термическая реакция она практически неосуществима.



Эта реакция имеет сравнительно небольшую энергию активации, так как она разрешена по симметрии.

К аналогичному выводу о высокой энергии активации для первой реакции и низкой энергии активации для второй реакции можно прийти также на основании **метода граничных орбиталей**. Этот метод эквивалентен принципу сохранения орбитальной симметрии.

Идея метода граничных орбиталей состоит в следующем. При образовании новых химических связей следует учесть взаимодействие между высшей (по энергии) заполненной молекулярной орбиталью (ее обычно называют НОМО – сокращение от Highest Occupied Molecular Orbital) одного из реагентов и низшей незанятой молекулярной орбиталью (ее называют LUMO – сокращение английского термина Lowest Unoccupied Molecular Orbital) другого реагента.

Реакция будет разрешена по симметрии, если при сближении молекул обеспечивается положительное перекрывание

НОМО одной молекулы с LUMO другой молекулы, и запрещена по симметрии, если такое перекрывание не обеспечивается.

### Примеры

1. Реакция прямого гидрирования этилена:



Для  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{H}_2$  НОМО и LUMO имеют вид, представленный на рис. 5.1. Как видим, положительного **перекрывания** между НОМО и LUMO молекул  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{H}_2$  **нет**. Следовательно, реакция **запрещена** по симметрии.

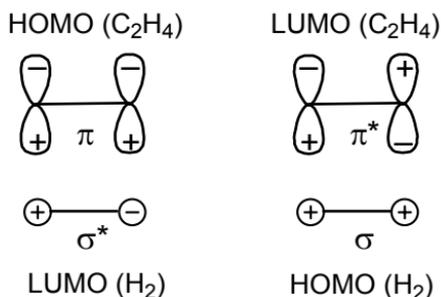


Рис. 5.1. НОМО и LUMO молекул водорода и этилена

2. Рассмотрим реакцию присоединения молекулярного водорода к атому  $\text{Rh}^{\text{I}}$  (рис. 5.2).

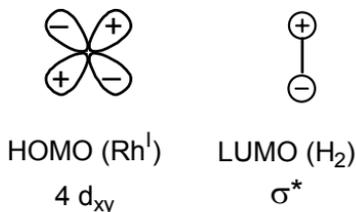
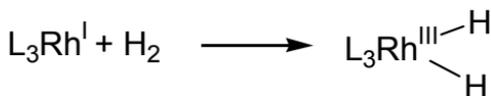


Рис. 5.2. НОМО атома родия и LUMO молекулы водорода

Как видим, **имеется положительное перекрывание** между НОМО орбиталью  $\text{Rh}^{\text{I}}$  и  $\sigma^*$  LUMO орбиталью  $\text{H}_2$ . Следовательно, реакция **разрешена** по симметрии.

### 5.2.7. Реакция переноса электрона. Внешнесферный и внутрисферный механизмы

Примеры таких реакций:

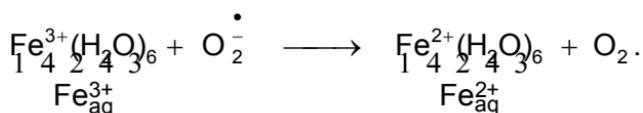


– реакция электронного обмена, ее можно изучать при помощи меченых атомов;



Различают два механизма реакции переноса электрона: **внешнесферный** и **внутрисферный**.

При **внешнесферном механизме** состав первой координационной сферы реагентов в ходе реакции не изменяется. Например:

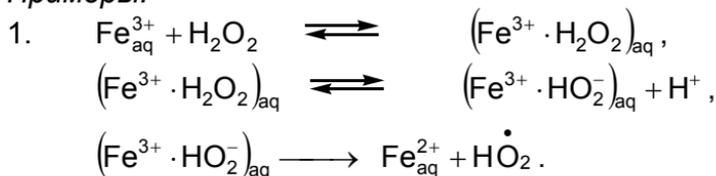


То, что данная реакция идет по внешнесферному механизму, следует из следующих данных. При 25 °С ее константа скорости равняется  $4,6 \cdot 10^8$  л / моль · с. Это на много порядков выше константы скорости замещения молекулы воды в координационной сфере  $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$  на однозарядные ионы ( $k = 9,4 \div 1,6 \cdot 10^5$  л / моль · с). Следовательно, замещение  $\text{H}_2\text{O}$

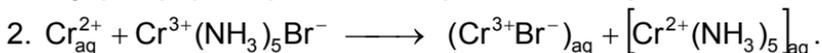
на анион  $\overset{\bullet}{\text{O}}_2^-$  не может быть стадией реакции переноса электрона, так как эта реакция замещения должна быть более медленна, чем перенос электрона.

При **внутрисферном механизме** реакции переноса электрона предшествует входение одного из реагентов в первую координационную сферу другого или потеря лиганда одним из реагентов с образованием биядерного комплекса, в котором два иона металла связаны одним лигандом.

*Примеры:*



В этой последовательности реакций последняя стадия является внутрисферной реакцией переноса электрона.



Считается, что эта реакция идет через образование комплекса типа



В этом комплексе электрон переносится от иона хрома, находящегося в окружении лигандов  $\text{H}_2\text{O}$ , к иону хрома, находящемуся в окружении лигандов  $\text{NH}_3$ . Одновременно с переносом электрона лиганд  $\text{Br}^-$  переносится от иона хрома, окруженного молекулами  $\text{NH}_3$ , к иону хрома, окруженному молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

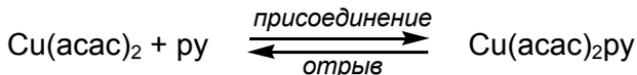
### **5.2.8. Элементарные реакции комплексов металлов**

Типичными элементарными реакциями для этого класса соединений являются: присоединение, отрыв и замещение лиганда; перегруппировка лигандов; окислительное присоединение и восстановительное элиминирование; внедрение по связи металл-лиганд.

Рассмотрим примеры этих реакций.

#### **А. Присоединение и отрыв лиганда**

*Пример*



(acac – ацетилацетонат-ион, py – пиридин).

## Б. Замещение лиганда

### а) Нуклеофильное замещение $S_N$



#### Ассоциативный механизм $S_N2$



Пример (рис. 5.3)

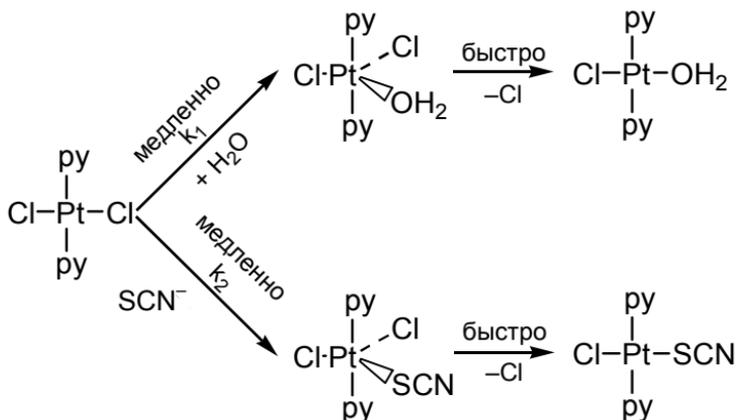


Рис. 5.3. Реакции нуклеофильного замещения по ассоциативному механизму

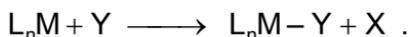
Реакции идут в водном растворе. Кинетика реакций описывается выражением

$$W = k \cdot C_{PtCl_2Cl_2} ,$$

где

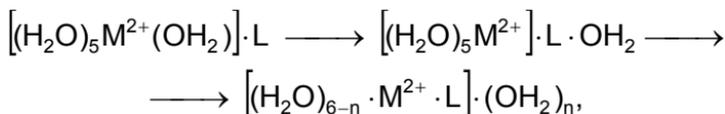
$$k = k_1 + k_2 C_{SCN^-} .$$

#### Диссоциативный механизм $S_N1$



Примеры

Реакции во внешнесферных комплексах  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ :



где  $n = 1$  или  $2$  в зависимости от природы лиганда  $L$  (монодентатный или бидентатный).

Скорость реакции равняется

$$W = k \cdot C_{\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6}$$

и не зависит от  $C_L$ . Значения  $k$  почти не зависят от природы  $L$  и все равняются  $k \approx 10^4 \text{ c}^{-1}$  для  $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$  и  $k \approx 10^6 \text{ c}^{-1}$  для  $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ . Использовались лиганды  $L = \text{H}_2\text{O}$ , имидазол, глицин, диглицин,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ ,  $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , триглицин. Независимость  $k$  от природы  $L$  объясняется тем, что лимитирующей стадией реакции является отрыв молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  от иона  $\text{M}^{2+}$ .

### б) Электрофильное замещение $S_E$



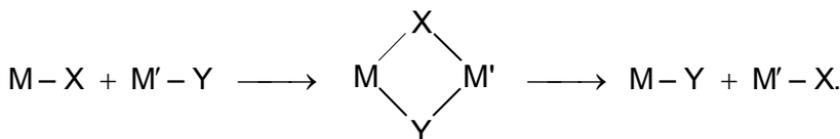
#### Ассоциативный механизм $S_E2$



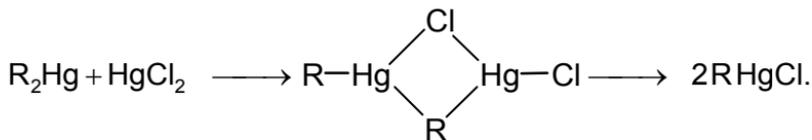
#### Диссоциативный механизм $S_E1$



#### Четырехцентровый механизм



Пример



## В. Перегруппировка лигандов

Пример

Перегруппировка Берри (рис. 5.4).

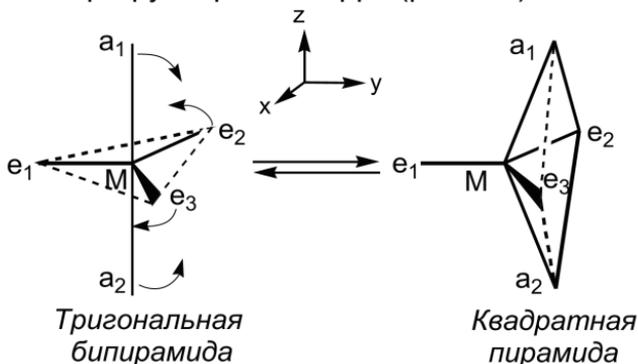
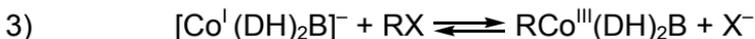
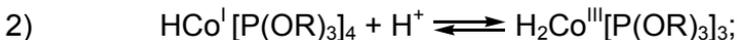
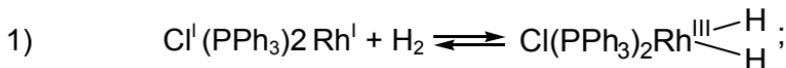


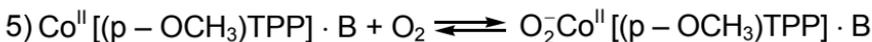
Рис. 5.4. Перегруппировка Берри

## Г. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование

Примеры:



(здесь DH – анион диметилглиоксима, B – основание, RX – галогидный алкил);



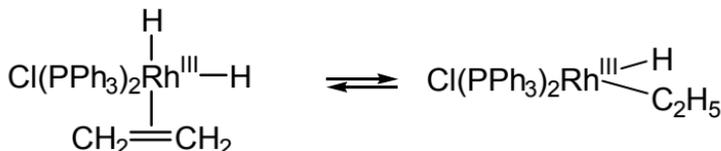
(здесь (p-OCH<sub>3</sub>)TPP – тетра(p-метоксифенил)порфирин).

Во всех этих примерах прямая реакция – это реакция окислительного присоединения, а обратная реакция – это реакция восстановительного элиминирования.

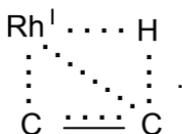
#### Д. Внедрение по связи металл–лиганд

Примеры:

##### 1. Внедрение по связи M–H:

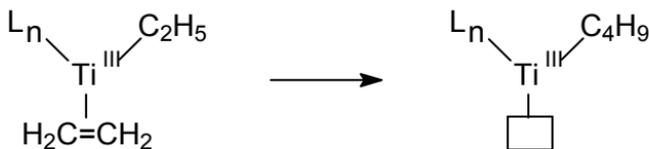


Формально эту реакцию (судя по ее конечному результату) можно назвать реакцией внедрения этилена по связи  $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{H}$ . На самом деле, это перегруппировка в циклическом четырехцентровом реакционном центре

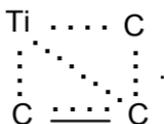


Эта перегруппировка – ключевая стадия реакций гидрирования олефинов и одна из ключевых стадий полимеризации олефинов (стадия зарождения полимерной цепи).

##### 2. Внедрение по связи M–C:

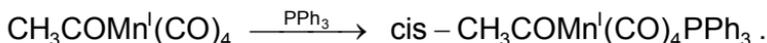


Формально эту реакцию (судя по ее конечному результату) можно назвать реакцией внедрения этилена по связи  $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{C}_2\text{H}_5$ . На самом деле, это перегруппировка в циклическом четырехцентровом реакционном центре

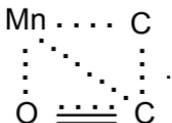


Эта перегруппировка – одна из ключевых стадий реакции полимеризации олефинов (стадия роста полимерной цепи).

### 3. Внедрение CO по связи металл–лиганд:



Формально эту реакцию (судя по ее конечному результату) можно назвать реакцией внедрения CO по связи  $\text{Mn}^{\text{I}}-\text{CH}_3$ . На самом деле это сложная перегруппировка в циклическом четырехцентровом реакционном центре



Эта перегруппировка – одна из ключевых стадий реакции карбонилирования и гидроформилирования олефинов.

### § 5.3. Особенности кинетики реакций в конденсированных средах: влияние диффузии на реакцию. Клеточный эффект

Главным отличием конденсированной среды (жидкости или твердого тела) от газовой является малая скорость диффузии реагентов друг к другу и образовавшихся продуктов друг от друга. По порядку величины коэффициенты диффузии при 20 °С в газе, жидкости и твердом теле равны соответственно

$$\begin{aligned}
 D^{\text{газ}} &\approx 1 \text{ см}^2/\text{с}, \\
 D^{\text{жидкость}} &\approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}, \\
 D^{\text{твердое тело}} &\approx 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}.
 \end{aligned}$$

Отметим, что для твердых тел возможен сильный (на много порядков) разброс значений коэффициента диффузии вокруг указанного выше характерного значения  $10^{-15} \text{ см}^2 / \text{с}$  (особенно в сторону меньших значений) вследствие различия в энергиях активации диффузии для твердых тел разной природы.

Для того чтобы между частицами А и В произошла реакция, они должны подойти друг к другу на критическое расстояние или, как принято говорить, попасть в одну «клетку». Молекулы среды затрудняют как попадание молекул А и В в одну клетку, так и их выход из клетки. Попадание двух молекул в одну клетку обеспечивается их диффузией.

### Влияние диффузии на реакцию

Влияние диффузии на скорость бимолекулярной химической реакции рассмотрено в разд. 2.3.1. Как было показано в этом разделе, скорость бимолекулярной реакции в присутствии диффузии может быть представлена в виде

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_A \cdot C_B, \quad (5.1)$$

где эффективная константа скорости  $k_{\text{эф}}$  следующим образом выражается через константу скорости  $k_2$  собственно реакции и константу скорости диффузии  $k_D$ :

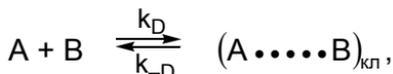
$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 \cdot k_D}{k_2 + k_D} \quad (5.2)$$

или

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_D}. \quad (5.3)$$

Соотношения типа (5.1)–(5.3) между наблюдаемой скоростью химической реакции и скоростями диффузии и собственно реакции можно получить, если представить реакцию в виде двух стадий.

*Стадия 1.* Попадание реагентов А и В в одну клетку:



где  $(A \dots B)_{\text{кп}}$  – пара частиц, попавших в одну клетку,  $k_D$  и  $k_{-D}$  – константы скорости, характеризующие скорость диффузии частиц A и B в прямом и обратном направлении (т. е. в направлениях, приводящих к попаданию частиц в одну клетку и выходу из клетки).

*Стадия 2.* Мономолекулярная химическая реакция в клетке:



с константой скорости  $k_1$ .

Рассматривая  $(A \dots B)_{\text{кп}}$  как короткоживущее образование и применяя метод стационарных концентраций, получаем

$$\frac{dC_{(A \dots B)_{\text{кп}}}}{dt} = k_D C_A C_B - k_{-D} C_{(A \dots B)_{\text{кп}}} - k_1 C_{(A \dots B)_{\text{кп}}} = 0 ,$$

⇓

$$C_{(A \dots B)_{\text{кп}}} = \frac{k_D}{k_{-D} + k_1} C_A C_B ,$$

⇓

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot C_{(A \dots B)_{\text{кп}}} ,$$

⇓

$$W = \frac{k_1 k_D}{k_1 + k_{-D}} \cdot C_A \cdot C_B ,$$

⇓

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_A \cdot C_B , \tag{5.4}$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_D}{k_1 + k_{-D}} . \tag{5.5}$$

Как видим, мы получили для скорости  $W$  выражение (5.4), совпадающее по форме с выражением (5.1). Однако на первый взгляд выражение (5.5) для  $k_{\text{эф}}$  отличается от выражения

(5.2). Но в действительности это не так: выражение (5.5) идентично выражению (5.2).

Докажем это утверждение. Для этого найдем константу равновесия первой стадии нашей реакции, т. е. есть образования пары  $(A \dots B)_{\text{кп}}$  :

$$K_D = \frac{k_D}{k_{-D}} = \frac{\tilde{C}_{(A \dots B)_{\text{кп}}}}{\tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B} = \frac{V^* \cdot \tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B}{\tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B} = V^* . \quad (5.6)$$

В последней формуле  $V^*$  – эффективный объем клетки. При выводе этой формулы мы учли, что  $\tilde{C}_{(A \dots B)_{\text{кп}}} \ll \tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B$ .

В этом случае  $V^* \cdot \tilde{C}_A$  – это доля единицы объема, занимаемая клетками, где уже расположены частицы А,  $P_{A+B} = V^* \cdot \tilde{C}_A$  – вероятность найти заданную частицу В в одной из клеток вокруг А,  $P_{A+B} \cdot \tilde{C}_B = V^* \cdot \tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B$  – число в единице объема частиц В, попавших в клетки, где уже расположены частицы А, т. е. число клеток  $(A \dots B)_{\text{кп}}$  в единице объема.

Теперь умножим числитель и знаменатель в правой части формулы (5.5) на  $K_D = V^* = \frac{k_D}{k_{-D}}$ . Получаем

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_D K_D}{k_1 K_D + k_{-D} K_D} = \frac{(k_1 K_D) \cdot k_D}{k_1 K_D + k_D} = \frac{k_1 V^* \cdot k_D}{k_1 V^* + k_D} = \frac{k_2 k_D}{k_2 + k_D} ,$$

т. е. действительно получили для  $k_{\text{эф}}$  то же самое значение, что задается формулой (5.2). При выводе последнего соотношения мы учли, что в соответствии с данными пункта «б» разд. 2.1.1 бимолекулярная константа скорости  $k_2$  связана с мономолекулярной константой скорости  $k_1$  реакции в клетке и эффективным реакционным объемом (т. е. объемом клетки)  $V^*$  соотношением  $k_2 = k_1 \cdot V^*$ .

Таким образом, подход, основанный на использовании модели клетки, эквивалентен подходу, основанному на использовании уравнения диффузии.

В рамках модели клетки можно получить следующие простые выражения для констант скорости  $k_D$  и  $k_{-D}$  в твердых телах и жидкостях. Следуя теории Френкеля, будем рассматривать жидкость как квазикристаллическую структуру, где нарушен лишь дальний порядок в расположении молекул, но сохраняется ближний порядок в их расположении. Тогда так называемое «среднее время оседлой жизни молекулы» (т. е. среднее время ее жизни в клетке) как для твердого тела, так и для жидкости можно представить в виде

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\Delta A^\ddagger / RT},$$

где  $\frac{1}{\tau_0} = \nu_0$  – частота колебаний молекулы А в клетке,  $\Delta A^\ddagger$  – свободная энергия активации, необходимая для выхода молекулы из клетки. Обычно  $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$  с, а  $\Delta A^\ddagger$  в случае жидкости близка к теплоте ее испарения, т. е. по порядку величины

$\Delta A^\ddagger \approx 1 \div 10$  ккал / моль  $\approx 4-40$  кДж / моль. Для твердых тел  $\Delta A^\ddagger$  может быть значительно больше этой величины.

Очевидно, что константа скорости выхода молекулы А из клетки по порядку величины равняется

$$k_{-D} \approx \frac{1}{\tau_A} \approx \nu_0 \cdot e^{-\Delta A^\ddagger / RT},$$

а константа скорости для процесса попадания молекул А и В в одну клетку  $(A \cdot B)_{\text{кп}}$  –

$$k_D = K_D \cdot k_{-D} = (\nu_0 \cdot V^*) \cdot e^{-\Delta A^\ddagger / RT}.$$

Выведем соотношение, связывающее коэффициент диффузии  $D$  с константой скорости  $k_{-D}$ . Для этого воспользуемся уравнением Эйнштейна–Смолуховского

$$\bar{X}^2 = 6 \cdot D \cdot t,$$

где  $\bar{X}$  – среднее расстояние, на которое сместится за время  $t$  частица с коэффициентом диффузии  $D$ .

Подставив в эту формулу в качестве  $\bar{X}$  характеристическую длину диффузионного прыжка  $\lambda$ , равную по порядку величины диаметру молекул жидкости  $\bar{X} \approx \lambda$ , и в качестве времени  $t$  – время  $\tau = \frac{1}{k_{-D}}$ , получим

$$\lambda^2 = 6D/k_{-D},$$

⇓

$$k_{-D} = \frac{6D}{\lambda^2}.$$

Подставив в эту формулу типичные значения  $\lambda \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см и  $D \approx 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup> / с (диффузия в жидкости), получим

$$k_{-D} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{(3 \cdot 10^{-8})^2} \text{ с}^{-1} \approx \frac{10^{-4}}{10^{-15}} \text{ с}^{-1} \approx 10^{11} \text{ с}^{-1},$$

откуда

$$\tau \approx \frac{1}{k_{-D}} \approx 10^{-11} \text{ с}^{-1}.$$

Это время примерно на два порядка превосходит время жизни пары столкнувшихся молекул в газе.

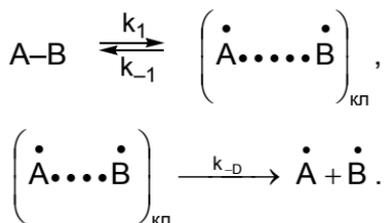
Таким образом, столкнувшиеся молекулы находятся рядом друг с другом в жидкости или твердом теле значительно дольше, чем в газе. Следовательно, мы действительно можем говорить о существовании в конденсированных средах своеобразного **эффекта клетки**, которую создают для реагирующих молекул молекулы среды.

### Клеточный эффект

Значение клеточного эффекта проявляется наиболее ярко, если в ходе реакции образуются две реакционноспособные частицы, например два свободных радикала. Эти частицы ос-

таются в клетке до тех пор, пока либо не прорекомбинируют друг с другом, либо не продиффундируют из клетки на достаточно большое расстояние (порядка нескольких молекулярных диаметров).

Рассмотрим реакцию образования атомов или свободных радикалов при распаде молекулы A–B в жидкости или твердом теле. Эту реакцию можно представить в виде



Здесь  $\left( \overset{\cdot}{A} \dots \overset{\cdot}{B} \right)_{\text{кп}}$  – атомы или радикалы в клетке, а  $\overset{\cdot}{A}$  и

$\overset{\cdot}{B}$  – атомы или радикалы, вышедшие из клетки. Считая  $\left( \overset{\cdot}{A} \dots \overset{\cdot}{B} \right)_{\text{кп}}$  короткоживущим промежуточным соединением,

применим метод стационарных концентраций:

$$\frac{dC_{\left( \overset{\cdot}{A} \dots \overset{\cdot}{B} \right)_{\text{кп}}}}{dt} = k_1 C_{A-B} - (k_{-1} + k_{-D}) C_{\left( \overset{\cdot}{A} \dots \overset{\cdot}{B} \right)_{\text{кп}}} = 0,$$

откуда

$$C_{\left( \overset{\cdot}{A} \dots \overset{\cdot}{B} \right)_{\text{кп}}} = \frac{k_1 C_{A-B}}{k_{-1} + k_{-D}},$$

$$W = \frac{dC_{A-B}}{dt} = k_{-D} \cdot C_{\left( \overset{\cdot}{A} \dots \overset{\cdot}{B} \right)_{\text{кп}}} = \frac{k_1 k_{-D}}{k_{-1} + k_{-D}} \cdot C_{A-B}.$$

Если  $k_{-1} \ll k_{-D}$ , т. е. рекомбинация в клетке маловероятна, то

$$W = k_1 \cdot C_{A-B},$$

и клеточный эффект отсутствует.

Если же  $k_{-1} \gg k_{-D}$ , т. е. вероятность рекомбинации в клетке велика, то

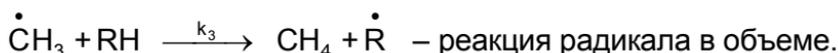
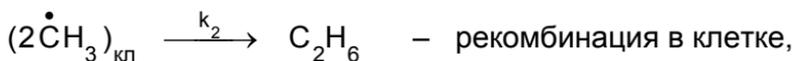
$$W = \frac{k_1}{k_{-1}} k_{-D} \cdot C_{A-B} = k_{-D} K_1 \cdot C_{A-B},$$

где  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$  – константа равновесия пары частиц в клетке

$(A \dots B)_{\text{кл}}$  с исходной молекулой  $A-B$ . В этом случае наблюдаемая скорость диссоциации молекулы  $A-B$  на атомы или свободные радикалы  $\dot{A}$  и  $\dot{B}$  определяется скоростью диффузии радикалов из клетки, несмотря на то что скорость собственно реакции диссоциации (константа скорости  $k_1$ ) много меньше скорости диффузии из клетки (константа скорости  $k_{-D}$ ):

$$k_1 \ll k_{-D} \ll k_{-1}.$$

Классическим примером реакции с ярко выраженным клеточным эффектом является термический распад перекиси ацетила в растворе:



Отсюда видно, что образовавшиеся в клетке два радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  или рекомбинируют прямо в клетке с образованием этана, или выходят из клетки и, реагируя с растворителем  $\text{RH}$ , дают молекулу метана. При этом для рекомбинации метильных радикалов в клетке  $E_2 = 0$  и  $k_2 = k_{20} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , в то время как  $k_{-D} \approx 10^{+11} \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, выполняется условие  $k_{-D} \ll k_2$  и клеточный эффект является существенным.

Соотношение между этаном и метаном в продуктах реакции является мерой соотношения скоростей реакций рекомбинации в клетке и выхода из клетки. Интересно, что введение в раствор ингибитора, реагирующего с радикалом  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , вышедшим из клетки, более быстро, чем  $\text{RH}$ , приводит к уменьшению выхода  $\text{C}_2\text{H}_6$ , но не влияет на выход  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Это доказывает, что  $\text{C}_2\text{H}_6$  действительно образуется преимущественно в результате рекомбинации радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  в клетке (где молекулы ингибитора отсутствуют), а не в результате рекомбинации радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , покинувших клетку.

#### § 5.4. Влияние среды на элементарные реакции. Первичный и вторичный солевые эффекты. Роль диэлектрической постоянной

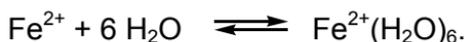
Кинетика реакций в жидкой фазе может существенно зависеть от взаимодействия участвующих в них частиц со средой. Взаимодействие со средой называют **сольватацией**.

##### **А. Специфическая и неспецифическая сольватация**

Различают два вида сольватации: **специфическую** сольватацию и **неспецифическую** сольватацию.

**Специфическая** сольватация состоит в образовании комплексов дискретного состава между частицами – участниками реакции и молекулами среды. Примером специфической

сольватации является образование внутрисферных аквакомплексов в растворах **ионов металлов**:



Еще одним примером специфической сольватации является образование внешнесферных комплексов между **электро-нейтральными внутрисферными комплексами металлов** и молекулами органических растворителей:



В комплексе  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{асас})_3 \cdot 3 \text{CHCl}_3$  три молекулы хлороформа присоединяются к комплексу железа за счет слабых водородных связей, образованных между атомами кислорода ацетилацетонатных (асас) лигандов и атомами водорода молекул хлороформа.

**Неспецифическая** сольватация состоит во взаимодействии частиц – участников реакции со средой как с континуумом. Типичным примером неспецифической сольватации является сольватация за счет электростатического взаимодействия.

Б. Учет влияния среды в рамках теории переходного состояния

Количественный учет влияния среды на скорости реакций в жидкостях основан на теории переходного состояния. Согласно этой теории, константа скорости следующим образом выражается через свободную энергию активации  $\Delta A^\ddagger$ :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A^\ddagger / RT}.$$

Величина  $\Delta A^\ddagger$  есть разность свободных энергий активированного комплекса  $A^\ddagger$  и исходных веществ  $A_{\text{исх}}$ :

$$\Delta A^\ddagger = A^\ddagger - A_{\text{исх}}.$$

Сольватация может повлиять на скорость реакции путем изменения как  $A^\ddagger$ , так и  $A_{\text{исх}}$ .

Возможные изменения профиля свободной энергии реакции вследствие сольватации качественно изображены на рис. 5.5, а, б, где использованы следующие обозначения:

$\Delta A^\ddagger$  – свободная энергия активации реакции в жидкости;

$\Delta A_o^\ddagger$  – свободная энергия активации реакции в газовой фазе;

$\Delta A_s^{\text{исх}}$  – изменение свободной энергии реагентов вследствие сольватации;

$\Delta A_s^\ddagger$  – изменение свободной энергии активированного комплекса вследствие сольватации.

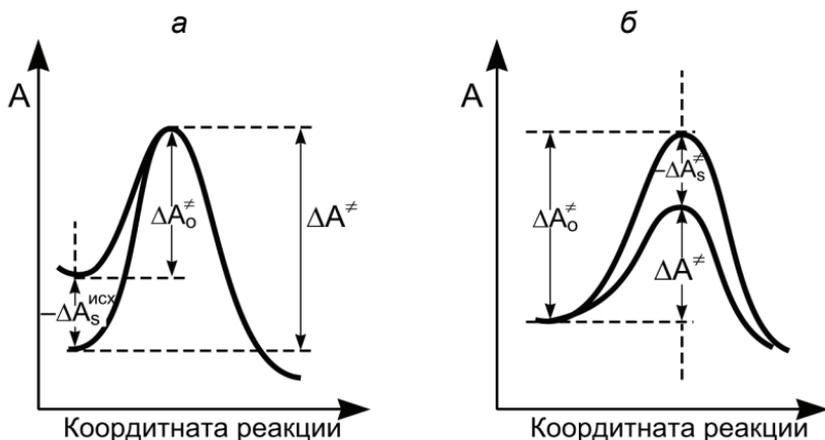


Рис. 5.5. Качественное изображение возможного изменения профиля свободной энергии реакции вследствие сольватации исходных веществ (а) и активированного комплекса (б)

Рис. 5.5, а соответствует преимущественной сольватации исходных веществ, рис. 5.5, б – преимущественной сольватации активированного комплекса. Из этих рисунков ясно, что при переходе от газовой фазы к жидкости константа скорости реакции будет увеличиваться, если свободная энергия сольватации активированного комплекса будет больше свободной

энергии сольватации исходных веществ, и уменьшаться при обратном соотношении между свободными энергиями.

## В. Первичный и вторичный солевые эффекты

Из курса термодинамики известно, что изменение свободной энергии за счет сольватации  $i$ -й частицы при переходе от газа к жидкости можно учесть, используя коэффициент активности  $f_i$ :

$$\Delta A_S(i) = RT \cdot \ln f_i. \quad (5.7)$$

Обозначим величину  $\Delta A^\ddagger$  для реакции в газе через  $\Delta A_o^\ddagger$ . Тогда для реакции между частицами А и В в жидкости

$$\begin{aligned} \Delta A^\ddagger &= \Delta A_o^\ddagger + \Delta A_S^\ddagger - \Delta A_S^{\text{исх}} = \\ &= \Delta A_o^\ddagger + RT \cdot \ln f^\ddagger - RT \cdot \ln f_A - RT \cdot \ln f_B. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Выражения для констант скорости реакции между А и В в газе (константа  $k_o$ ) и жидкости (константа  $k$ ) имеют вид

$$k_o = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A_o^\ddagger / RT}; \quad (5.9)$$

$$k = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A^\ddagger / RT}. \quad (5.10)$$

Подставляя в формулу (5.10) выражение (5.8) для  $\Delta A^\ddagger$ , получаем

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln \left( \kappa \frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta A_o^\ddagger}{RT} + \ln \frac{f_A \cdot f_B}{f^\ddagger}, \\ &\quad \ln k_o \\ &\quad \Downarrow \\ \ln k &= \ln k_o + \ln \frac{f_A \cdot f_B}{f^\ddagger}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Формулу (5.11) называют уравнением Бренстеда–Бьеррума. При выводе этой формулы за стандартное исходное состояние мы приняли состояние в газовой фазе. Однако вывод, а значит, и сама формула не изменятся, если за стандартное

выбрать какое-либо другое состояние (например, состояние, соответствующее бесконечно разбавленному раствору). В этом случае для расчета коэффициентов активности в достаточно разбавленных растворах можно воспользоваться теорией сильных электролитов Дебая–Хюккеля:

$$\ln f_i = -Z_i^2 A \sqrt{I}, \quad (5.12)$$

где  $Z_i$  – заряд иона в единицах заряда электрона;

$I = \frac{1}{2} \sum_j C_j \cdot Z_j^2$  – ионная сила;  $C_j$  – концентрация иона  $j$ -го типа;

$Z_j$  – его заряд,  $A$  – коэффициент, равный

$$A = \frac{e^3}{\varepsilon \cdot k_B T} \sqrt{\frac{2 \pi \cdot N_A}{1000 \varepsilon \cdot k_B T}}, \quad (5.13)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $N_A$  – число Авогадро;  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная среды. Для воды при 25 °С

$$A = 0,51 \cdot 2,3. \quad (5.14)$$

Применим формулы (5.11), (5.12) и (5.14) для описания реакции между двумя ионами  $A^{Z_A}$  и  $A^{Z_B}$  с зарядами  $Z_A$  и  $Z_B$ :



(в этом уравнении реакции  $[A \dots B]^{(Z_A+Z_B)}$  – активированный комплекс,  $P^{(Z_A+Z_B)}$  – продукт реакции). Получим

$$\ln k = \ln k_o + A \sqrt{I} \left[ (Z_A + Z_B)^2 - Z_A^2 - Z_B^2 \right],$$

↓

$$\ln k = \ln k_o + 2 Z_A Z_B \cdot A \cdot \sqrt{I}. \quad (5.15)$$

Для воды при 25 °С с учетом численного значения (5.14) формула (5.15) принимает вид

$$\lg k = \lg k_o + 1,02 \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{I}. \quad (5.16)$$

Из уравнения (5.16) видно, что  $k$  экспоненциально зависит от корня квадратного от ионной силы раствора. При этом  $k$

растет при увеличении  $\sqrt{I}$  для реакций между одноименно заряженными ионами и уменьшается для реакций между разноименно заряженными ионами.

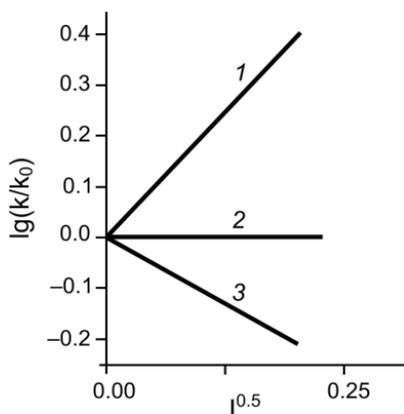
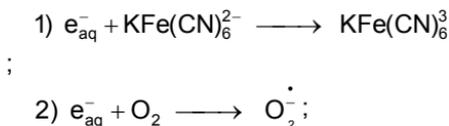


Рис. 5.6. Зависимости  $\lg k/k_0$  от  $\sqrt{I}$  для реакций гидратированного электрона:



В качестве примера на рис. 5.6 представлен качественный вид зависимостей  $\lg k/k_0$  от  $\sqrt{I}$  для реакций гидратированного электрона с ионами  $\text{KFe}(\text{CN})_6^{2-}$  (прямая 1), молекулами  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (прямая 2) и ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  (прямая 3).

Этими данными, в частности, доказано, что реагирующая частица имеет заряд  $Z_A = -1$ . Это явилось одним из доказательств реальности существования гидратированного электрона как химической частицы.

Зависимость скорости реакции между ионами

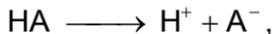
Зависимость скорости реакции между ионами

$$W = k_0 \cdot 10^{1,02 \cdot Z_A \cdot Z_B \sqrt{I}} \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.17)$$

от концентрации в растворе посторонней соли, меняющей ионную силу, называют **первичным** солевым эффектом. Эта зависимость прямо следует из выражения  $W = k \cdot C_A \cdot C_B$  для  $W$  и выражения (5.16) для  $k$ .

**Вторичным** солевым эффектом называют влияние ионной силы на скорость реакции, оказываемое не непосредственно, а через сдвиг равновесия, изменяющий концентрацию одного из реагентов.

Например, при диссоциации слабого электролита



такого как уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , константа равновесия диссоциации имеет вид

$$K = \frac{C_{\text{A}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} \cdot f_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{H}^+} \approx \frac{C_{\text{A}^-}^2}{a_{\text{HA}}} \cdot f_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{H}^+}.$$

Выражая коэффициенты активности  $f_{\text{A}^-}$  и  $f_{\text{H}^+}$  через формулу (5.12), получаем, что

$$C_{\text{A}^-} \approx 10^{0,5\sqrt{I}} \cdot \sqrt{K \cdot a_{\text{HA}}}.$$

При добавлении посторонней соли  $C_{\text{A}^-}$  будет расти пропорционально  $10^{0,5\sqrt{I}}$ . При этом будет расти скорость реакции и с участием частицы  $\text{A}^-$ .

### Г. Роль диэлектрической постоянной

В тех случаях, когда ионная сила раствора близка к нулю, главным фактором, влияющим на коэффициенты активности реагентов и активированного комплекса, становится диэлектрическая постоянная среды  $\varepsilon$ .

Если рассматривать реагирующую частицу, например  $\text{A}$ , как шар радиуса  $r_{\text{A}}$ , имеющий заряд  $Z_{\text{A}}$ , то электростатическая энергия этого шара в среде с диэлектрической постоянной  $\varepsilon$  равняется

$$U_{\varepsilon} = \frac{Z_{\text{A}}^2 \cdot e^2}{2 \varepsilon \cdot r_{\text{A}}}.$$

Чтобы перенести этот шар из вакуума с  $\varepsilon = 1$  в среду, надо совершить работу

$$\Delta A = U_{\varepsilon} - U_{\varepsilon=1} = \frac{Z_{\text{A}}^2 \cdot e^2}{2 r_{\text{A}}} \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right).$$

Отсюда получаем выражение для коэффициента активности частицы в растворе:

$$\ln f_{\text{A}} = \frac{\Delta A}{RT} = \frac{Z_{\text{A}}^2 \cdot e^2}{2 r_{\text{A}} k_{\text{B}} T} \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right).$$

В последней формуле в знаменателе правой части стоит константа Больцмана  $k_B$ , а не газовая постоянная  $R$ , так как величина  $\Delta A$  рассчитана нами для переноса одной молекулы, а не одного моля. Если мы найдем аналогичным способом величины  $\ln f_B$  и  $\ln f^\ddagger$ , то получим, что для реакции



логарифм константы скорости равняется

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln k_0 + \ln \frac{f_A f_B}{f^\ddagger} = \\ &= \ln k_0 + \frac{e^2}{2K_B T} \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \cdot \left[ \frac{Z_A^2}{r_A} + \frac{Z_B^2}{r_B} - \frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_\ddagger} \right]. \end{aligned}$$

В последнем выражении  $k_0$  – константа скорости в среде с  $\varepsilon = 1$ ,  $r_\ddagger$  – радиус активированного комплекса.

Для оценки положим  $r_\ddagger \approx r_A \approx r_B = r$ . Тогда получим, что

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln k_0 + \frac{e^2}{2K_B T} \cdot \frac{2Z_A Z_B}{r} \cdot \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) = \\ &= \ln k_0 + \frac{e^2}{K_B T} \cdot \frac{Z_A Z_B}{r} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Таким образом, в зависимости от относительного знака зарядов реагирующих частиц константа скорости может как увеличиваться, так и уменьшаться с ростом  $\varepsilon$ . При этом для одноименно заряженных частиц  $k$  растет, а для разноименно заряженных падает с ростом  $\varepsilon$ . Аналогичные, но более слабые эффекты наблюдаются для электронейтральных частиц, обладающих электрическим дипольным моментом.

## Глава 6

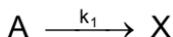
### Сложные реакции. Инициирование и катализ

#### § 6.1. Ускорение реакций путем инициирования и катализа

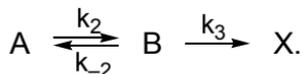
Ранее отмечалось, что реакции между насыщенными молекулами, как правило, требуют большой энергии активации. Поэтому для осуществления подавляющего большинства химических реакций требуется предварительное превращение исходных малоактивных молекул в активные промежуточные соединения.

В каких случаях сложная реакция при этом окажется более выгодной, чем простая, можно понять из следующего очень простого примера.

Сравним скорость простой реакции



(константа скорости  $k_1$ , свободная энергия активации  $\Delta A_1^\ddagger$ ) со скоростью сложной реакции



В первом случае скорость реакции

$$W_n = k_1 C_A = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A_1^\ddagger / RT} \cdot C_A. \quad (6.1)$$

Во втором случае

$$W_{cn} = k_3 C_B = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A_3^\ddagger / RT} \cdot C_B. \quad (6.2)$$

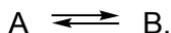
Считая концентрацию промежуточных частиц  $C_B$  стационарной, находим

$$C_B = \frac{k_2}{k_{-2} + k_3} \cdot C_A \leq \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot C_A = \tilde{C}_B,$$

где  $\tilde{C}_B$  – равновесная концентрация частиц В:

$$\tilde{C}_B = C_A \cdot e^{-\Delta A_2 / RT},$$

где  $\Delta A_2$  – изменение свободной энергии для реакции



Таким образом, в стационарном режиме

$$W \leq k_3 \tilde{C}_B = \frac{k_B T}{h} \cdot C_A \cdot e^{-(\Delta A_2 + \Delta A_3^\ddagger) / RT}. \quad (6.3)$$

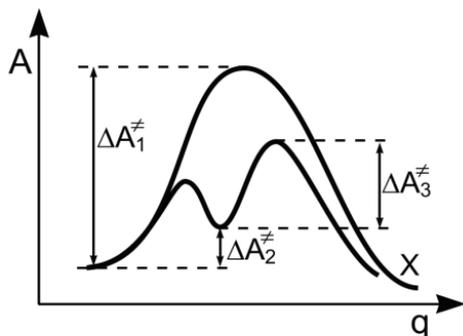


Рис. 6.1. Понижение суммарного барьера реакции  $A \rightarrow X$  в результате образования промежуточной частицы В

Сопоставив выражение (6.1) для  $W_n$  с выражениями (6.2) и (6.3) для  $W_{сн}$ , нетрудно заметить, что, для того чтобы  $W_{сн}$  была больше  $W_n$ , необходимо выполнить одно из двух условий:

$$1) \Delta A_2 + \Delta A_3^\ddagger < \Delta A_1^\ddagger,$$

т. е. образование промежуточной частицы В понижает суммарный барьер реакций, как показано на рис. 6.1;

$$2) C_B > \tilde{C}_B,$$

т. е. в системе создается сверхравновесная концентрация промежуточных частиц.

Первый путь ускорения реакции называется **катализом**. При соединении исходной молекулы А с катализатором К образуется активная форма реагента (комплекс АК), вступающая в дальнейшие превращения с пониженной свободной энергией активации. Возможные механизмы понижения сво-

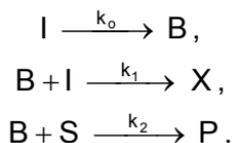
бодной энергии активации при комплексообразовании были рассмотрены в § 5.1.

Второй путь – повышение концентрации активных промежуточных частиц сверх равновесной — связан с так называемым **иницированием реакции**, т. е. введением в реагирующую систему активных частиц за счет другой химической реакции, облучением системы светом или проникающей радиацией и т. п. Классическими примерами сложных реакций, осуществляемых с большими скоростями за счет инициирования, являются сопряженные, фотохимические, радиационно-химические и цепные реакции.

## § 6.2. Химическое инициирование. Сопряженные реакции

Концентрацию активных частиц в системе можно повысить за счет их генерации в другой, параллельно идущей химической реакции. Такие реакции, имеющие общую активную промежуточную частицу, называют сопряженными, а инициирование одной химической реакции протеканием другой реакции – **химическим инициированием**.

Упрощенно механизм сопряженных реакций можно представить в виде



В этом механизме инициатор  $I$  (другое его название – индуктор) генерирует активные частицы  $B$ , которые приводят к полезному превращению субстрата  $S$  в продукт  $P$ . Наряду с этим полезным процессом идет бесполезный процесс превращения  $I$  по реакции с  $B$  в побочный продукт  $X$ . Вещество  $S$  в этой схеме принято называть **акцептором**.

Коэффициент полезного действия рассматриваемой сопряженной реакции характеризует **фактор индукции**

$$\frac{dC_S}{dC_I},$$

который показывает, сколько молекул акцептора S вступает в реакцию при исчезновении одной молекулы индуктора I.

Для расчета фактора индукции надо найти стационарную концентрацию активных промежуточных частиц B:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_0 \cdot C_I - k_1 \cdot C_B \cdot C_I - k_2 \cdot C_B \cdot C_S = 0,$$

⇓

$$C_B = \frac{k_0 \cdot C_I}{k_1 \cdot C_I + k_2 \cdot C_S}.$$

Далее запишем кинетические уравнения

$$-\frac{dC_S}{dt} = k_2 \cdot C_B \cdot C_S, \quad -\frac{dC_I}{dt} = k_0 \cdot C_I + k_1 \cdot C_B \cdot C_I,$$

⇓

$$\begin{aligned} \frac{dC_S}{dC_I} &= \frac{k_2 \cdot C_S}{k_0 \cdot \frac{C_I}{C_B} + k_1 \cdot C_I} = \frac{k_2 \cdot C_S}{\frac{k_0 C_I (k_1 C_I + k_2 C_S)}{k_0 C_I} + k_1 \cdot C_I} = \\ &= \frac{k_2 \cdot C_S}{2 k_1 \cdot C_I + k_2 \cdot C_S} = \frac{1}{1 + \frac{2 k_1}{k_2} \cdot \frac{C_I}{C_S}}, \end{aligned}$$

⇓

$$\boxed{\frac{dC_S}{dC_I} = \frac{1}{1 + \frac{2 k_1}{k_2} \cdot \frac{C_I}{C_S}}}. \quad (6.4)$$

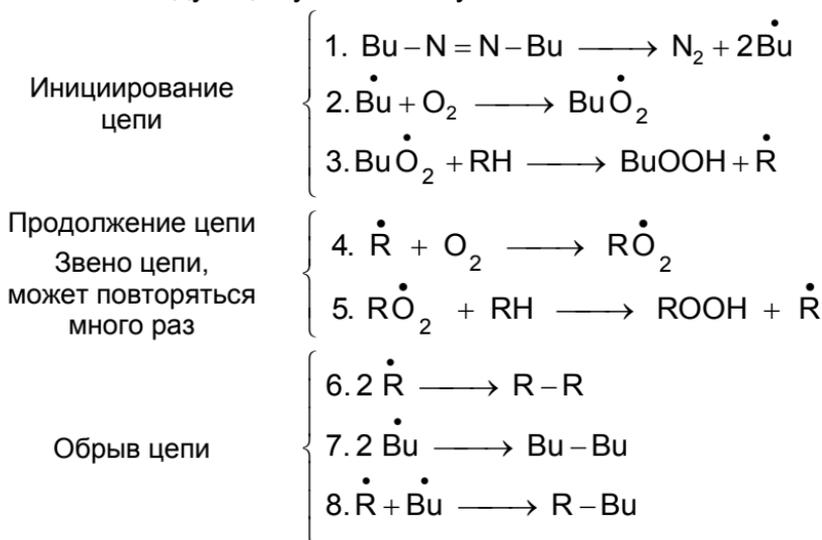
Таким образом, фактор индукции может меняться от 0 до 1 в зависимости от отношения констант скорости  $k_1/k_2$  и концентраций  $C_I/C_S$ :

При  $k_2 C_S \gg 2k_1 C_I$

$$\frac{dC_S}{dC_I} \longrightarrow 1.$$

Реальные механизмы химического инициирования, как правило, гораздо сложнее приведенного выше упрощенного механизма. Но в главном они близки к этому механизму: индуктор генерирует активные промежуточные частицы, ведущие распад акцептора.

Например, низкотемпературное окисление углеводорода, иницированное распадом азосоединения  $Bu-N=N-Bu$ , протекает по следующему механизму:



На первый взгляд этот механизм значительно отличается от рассмотренного выше упрощенного механизма. Но на деле оба механизма близки по своей сути. Действительно, распад инициатора  $I \equiv Bu-N=N-Bu$  приводит к образованию бутильных радикалов  $\dot{Bu}$ , появление которых в итоге приводит к быстрому окислению углеводорода  $RH$  в пероксид  $ROOH$ .

Этот процесс сопряжен с превращением индуктора в набор продуктов:  $N_2$ ,  $BuOOH$ ,  $Bu-Bu$  и  $R-Bu$ .

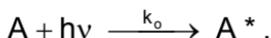
При больших концентрациях растворенного кислорода радикалы инициатора  $\dot{B}u$  быстро превращаются в радикалы  $\dot{R}$  и фактор индукции  $\frac{dC_{RH}}{dC_{Bu-N=N-Bu}}$  приближается к единице. При малых концентрациях растворенного  $O_2$  становится заметной реакция рекомбинации радикалов  $\dot{B}u$  и фактор индукции может стать существенно меньше единицы. (Эти утверждения о значении фактора индукции, строго говоря, относятся к этапу инициирования цепи. Если учесть наличие стадий продолжения цепи (реакции 4 и 5), то применительно к реакции в целом фактор индукции будет в  $\nu$  раз больше, где  $\nu$  – длина цепи.)

Отметим, что использование свободной энергии, освобождающейся в химических реакциях, для инициирования других реакций играет исключительно важную роль в биологических процессах. Примером является обратимая реакция образования и распада аденозинтрифосфорной кислоты, которая используется в живой природе для запасания свободной энергии, выделяющейся в ходе экзоэргонных реакций, и ее использования для осуществления эндоэргонных реакций.

### § 6.3. Фотохимические реакции

Одним из распространенных способов инициирования химических реакций является **фотохимическое инициирование**.

Если энергия квантов падающего света соответствует частоте электронного спектра поглощения реагирующей молекулы, то может произойти поглощение этого кванта. При этом образуется электронно-возбужденная молекула  $A^*$ :



Переход молекулы  $A$  в электронно-возбужденное состояние  $A^*$  резко увеличивает ее реакционную способность. Например, снижается энергия активации для процессов диссо-

циации, уменьшается потенциал ионизации молекулы и увеличивается ее сродство к электрону. Иногда становятся возможными реакции, которые вообще не идут при термической активации. Например, для реакции возбужденной молекулы может быть снят запрет по симметрии, существовавший для реакции невозбужденной молекулы.

### А. Фотофизические процессы, сопутствующие фотохимическим реакциям

Участие молекулы  $A^*$  в химических реакциях типа



зависит не только от констант скорости собственно этих реакций, но и от констант скорости многих сопутствующих физических превращений, которые может претерпеть возбужденная молекула.

Эти сопутствующие превращения ведут, как правило, к полной или частичной дезактивации возбужденной молекулы. Вследствие этого число прореагировавших в единицу времени молекул  $N_A$ , может быть меньше числа квантов света, поглощенных в единицу времени,  $N_{hv}$ .

Величину  $\varphi = \frac{N_A}{N_{hv}}$  называют **квантовым выходом** реакции. Для обычных реакций  $\varphi \leq 1$ . Однако для цепных реакций (см. гл. 7)  $\varphi$  может быть и больше 1.

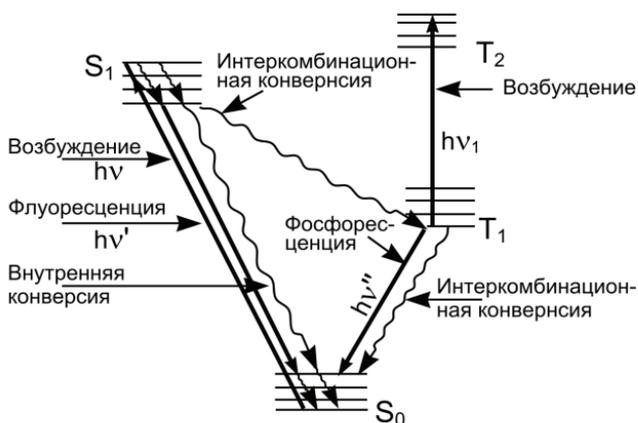


Рис. 6.2. Типичная схема уровней энергии органической молекулы с указанием различных фотофизических процессов, со-

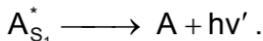
В качестве примера на рис. 6.2 приведена типичная схема уровней энергии органической молекулы с указанием различных **фотофизических процессов**, сопутствующих фотохимической реакции.

На этой схеме сплошными стрелками обозначены излучательные переходы, а волнистыми – безызлучательные переходы. Короткие волнистые стрелки обозначают безызлучательные переходы между колебательными уровнями. Обозначены четыре разных электронных состояния: основное синглетное состояние  $S_0$ , в котором находится молекула  $A$ , первое возбужденное синглетное состояние (молекула  $A_{S_1}^*$ ), первое возбужденное триплетное состояние (молекула  $A_{T_1}^*$ ) и второе возбужденное триплетное состояние (молекула  $A_{T_2}^*$ ).

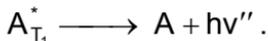
Основное состояние молекул чаще всего является синглетным, т. е. спины электронов, находящихся на НОМО, антипараллельны в соответствии с принципом Паули. При возбуждении один из электронов переходит на более высоко лежащую орбиталь; запрет Паули снимается, и одной и той же электронной конфигурации отвечают два состояния: синглетное  $S_1$  (спины электронов антипараллельны) и триплетное  $T_1$  (спины электронов параллельны).

Устойчивость возбужденного состояния характеризуют его временем жизни  $\tau$ , т. е. средним временем, в течение которого молекула существует в данном состоянии после возбуждения. Для синглетного возбужденного состояния  $A_{S_1}^*$  типичными являются значения  $\tau \approx 10^{-8} \div 10^{-9}$  с. Для триплетного состояния  $A_{T_1}^*$  типичными являются значения  $\tau \approx 10^{+1} \div 10^{-4}$  с.

**Флуоресценцией** называют **излучательный** переход из возбужденного синглетного состояния, например  $S_1$ , в основное синглетное состояние  $S_0$ , т. е. переход типа



**Фосфоресценцией** называют оптически запрещенный излучательный переход из метастабильного (например, триплетного  $T_1$ ) состояния в основное, т. е. переход типа



Время жизни  $\tau$  для состояния  $A_{T_1}^*$  велико по сравнению со временем жизни для состояния  $A_{S_1}^*$  именно потому, что переход  $T_1 \rightarrow S_0$  оптически запрещен.

Существуют, кроме того, безызлучательные переходы, когда переход из одного электронного состояния в другое идет без испускания кванта света. Избыток колебательной энергии, возникающий у молекулы  $A$  в основном состоянии при таком переходе, быстро разменивается в тепло при столкновениях с молекулами среды.

Известны два основных типа безызлучательных переходов: **внутренняя конверсия** и **интеркомбинационная конверсия**.

**Внутренняя конверсия** – это внутримолекулярный безызлучательный переход между электронными состояниями одинаковой мультиплетности.

**Интеркомбинационная конверсия** – это внутримолекулярный безызлучательный переход между состояниями разной мультиплетности.

Для описания кинетики фотохимической реакции необходимо учесть в ее схеме, наряду с химическим превращением возбужденной частицы, все отмеченные выше фотофизические процессы, а также процессы передачи энергии и тушения возбужденного состояния:



- 1)  $A_{S_1}^* \xrightarrow{k_1} A + h\nu'$  – флуоресценция;
- 2)  $A_{S_1}^* \xrightarrow{k_2} A_{T_1}^*$  – интеркомбинационная конверсия;
- 3)  $A_{S_1}^* \xrightarrow{k_3} A$  – внутренняя конверсия;
- 4)  $A_{S_1}^* + X \xrightarrow{k_4} A + X^*$  – передача энергии;
- 5)  $A_{S_1}^* + Y \xrightarrow{k_5} A + Y$  – тушение;
- 6)  $A_{S_1}^* \xrightarrow{k_6} P$  – химическая реакция.

Скорость химической реакции в рассматриваемом случае:

$$\frac{dC_P}{dt} = W_6 = k_6 \cdot C_{A_{S_1}^*}.$$

Учитывая высокую реакционную способность частиц  $A_{S_1}^*$ , применим для них метод квазистационарных концентраций:

$$0 = \frac{dC_{A_{S_1}^*}}{dt} = W_0 - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 C_X + k_5 C_Y + k_6) \cdot C_{A_{S_1}^*}$$

⇓

$$C_{A_{S_1}^*} = \frac{W_0}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 C_X + k_5 C_Y + k_6}, \quad (6.5)$$

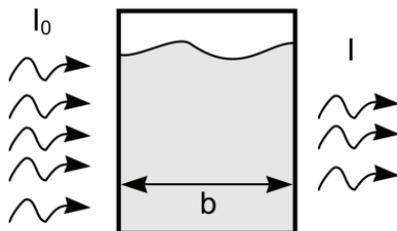
Скорость  $W_0$  стадии фотохимического инициирования можно рассчитать по закону Бугера–Ламберта–Бэра:

$$I = I_0 10^{-D} = I_0 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot C_A}, \quad (6.6)$$

где  $D$  – оптическая плотность (безразмерна);  $I_0$  – интенсивность света, падающего на образец, выраженная в Эйнштейн / с (1 Эйнштейн представляет собой 1 моль фотонов, т. е.  $6,02 \cdot 10^{23}$  фотонов, с данной энергией  $h\nu$ );  $I$  – интенсивность прошедшего света;  $b$  – длина кюветы;  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции (размерность  $\text{м}^2$ ). Коэффициент экстинкции зависит от длины волны и природы облучаемого вещества и практически не зависит от температуры и давления. Разность между интенсивностью падающего и прошедшего света

$\frac{dN_{hv}}{dt} = \Delta I = I_0 - I$  составит количество квантов, поглощенных образцом в единицу времени (рис. 6.3).

Рис. 6.3. Иллюстрация для расчета скорости фотохимического инициирования



Рассчитаем количество возбуждаемых молекул А, используя определение квантового выхода:

$$\frac{dN_A}{dt} = \varphi_0 \frac{dN_{hv}}{dt} = \varphi_0 \cdot \Delta I = \varphi_0 \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot C_A}). \quad (6.7)$$

Квантовый выход  $\varphi_0 \leq 1$  стадии фотохимического инициирования учитывает, что некоторые кванты света могут реагировать с молекулами растворителя, а также возбуждать другие электронные уровни частицы А. Чтобы перейти к скорости химической реакции, необходимо разделить полученное выражение на объем образца:

$$\frac{dN_A}{Vdt} = \boxed{W_0 = \varphi_0 \cdot \frac{\Delta I}{V}} = \varphi_0 \cdot \frac{I_0}{V} \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot C_A}). \quad (6.8)$$

Практический интерес представляют два предельных случая:

$$D \gg 1,$$

↓

$$W_0 = \varphi_0 \cdot \frac{I_0}{V}$$

и

$$D \ll 1,$$

↓

$$W_0 = \varphi_0 \cdot \frac{I_0}{V} \cdot 2.3 \cdot \varepsilon \cdot b \cdot C_A.$$

Находим квантовый выход образования продукта Р, используя выражения (6.5) и (6.7):

$$\varphi = \frac{dN_P}{dt} / \frac{dN_{hv}}{dt} = \frac{VdC_P}{dt} / \Delta I = \frac{V}{\Delta I} \cdot k_6 \cdot \frac{W_0}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 C_X + k_5 C_Y + k_6},$$

↓

$$\varphi = \frac{\varphi_0 k_6}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 C_X + k_5 C_Y + k_6} \leq 1.$$

## Б. Первичные и вторичные реакции фотохимических процессов

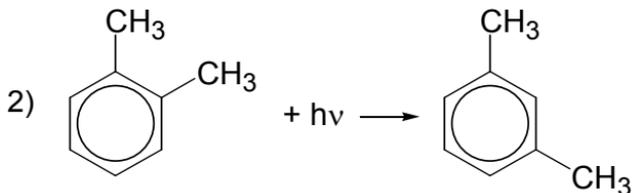
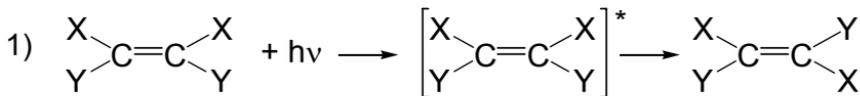
**Первичными фотохимическими реакциями** называются реакции, в которых участвуют электронно-возбужденные молекулы.

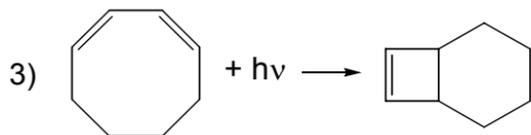
**Вторичными реакциями** называются реакции химических соединений, образовавшихся в результате первичных процессов.

Рассмотрим типичные примеры реакций обоих типов.

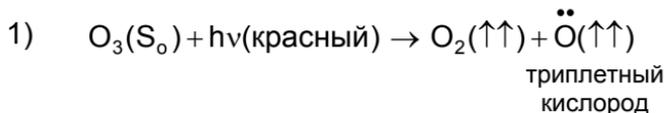
### а) Первичные фотохимические процессы

#### 1. Изомеризация

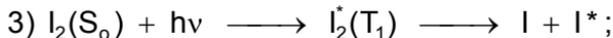
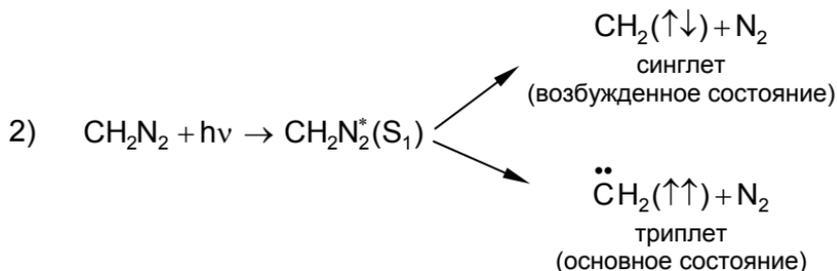
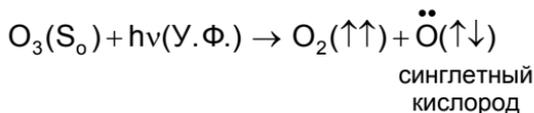




## 2. Диссоциация



и



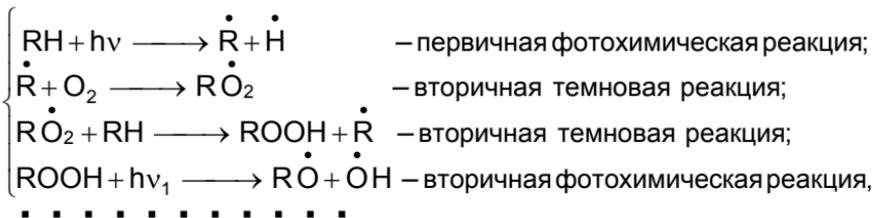
В результате диссоциации возбужденных молекул образуются реакционноспособные промежуточные продукты, которые могут участвовать в дальнейших превращениях, называемых вторичными реакциями.

### б) Вторичные реакции

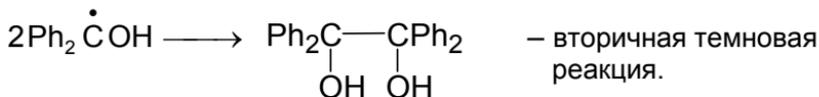
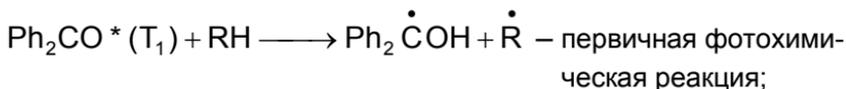
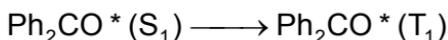
Различают два типа вторичных реакций: **вторичные фотохимические** и **вторичные темновые** реакции.

Во **вторичных фотохимических реакциях** один из промежуточных продуктов снова поглощает квант света и дает новую цепь реакций. **Вторичные темновые реакции** идут без поглощения дополнительных квантов света.

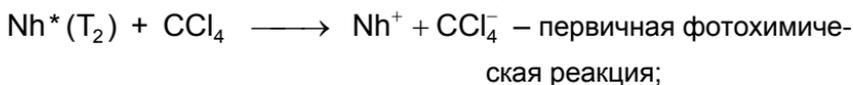
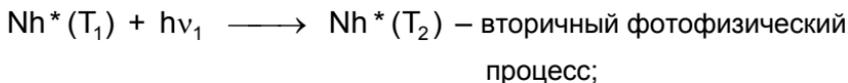
1) Например, при окислении углеводородов RH в присутствии  $\text{O}_2$  могут идти следующие реакции:



2) При фотовосстановлении бензофенона идут такие реакции:



3) При возбуждении нафталина Nh ультрафиолетовым светом он может вступать в реакцию с  $\text{CCl}_4$ :



## § 6.4. Радиационно-химические реакции

В радиационно-химических реакциях активные промежуточные частицы образуются в результате воздействия на реагенты **ионизирующего** излучения. Это излучение с энер-

гией квантов более 50 эв, т. е. более  $5 \cdot 10^3$  кДж / моль. Оно может представлять собой коротковолновые электромагнитные кванты (например,  $\gamma$ -лучи) или частицы высоких энергий ( $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы, нейтроны, космические лучи).

Эффективность радиационного инициирования реакций характеризуется величиной **радиационного выхода G**, который определяется как число актов превращения на 100 эв поглощенной энергии. Типичными являются значения G, равные нескольким единицам.

Первичные стадии радиационно-химических и фотохимических реакций существенно различны. Фотон избирательно поглощается молекулой определенного типа, возбуждая в ней определенный электронный уровень. Радиационное воздействие неселективно и распространяется на любую молекулу, находящуюся на пути ионизирующей частицы. При этом происходит ионизация молекул и возбуждается широкий набор электронных состояний. Взаимодействуя между собой и с другими молекулами, эти возбужденные частицы и ионы дают сложное многообразие продуктов.

Различие между фотохимическим и радиационно-химическим инициированием хорошо видно на примере разбавленного раствора: в первом случае излучение поглощается растворенным веществом, во втором – главным образом, растворителем.

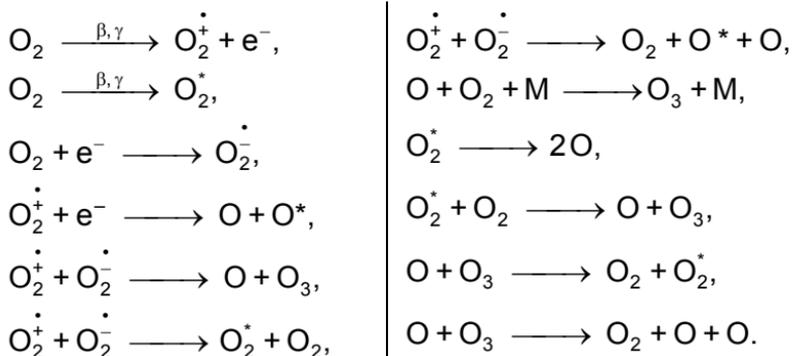
Суммарный результат поглощения энергии проникающего излучения состоит в образовании ионов и электронно-возбужденных атомов и молекул вдоль пути прохождения излучения. Часто эти ионы, атомы и молекулы располагаются в образце неравномерно, концентрируясь вдоль траекторий ионизирующих частиц, называемых **треками**.

В жидкостях и твердых телах имеется ряд очень быстрых переходных процессов, которые протекают во временном промежутке между **первичным** взаимодействием радиации с веществом и **вторичными** реакциями ионов и возбужденных молекул. Это **сольватация** ионов и электронов, процессы диссоциации, интеркомбинационная и внутренняя конвер-

сия и **термализация**, т. е. тепловое выравнивание энергии всех частиц вдоль треков.

**Вторичные** радиационно-химические реакции – это, главным образом, термические реакции ионов, возбужденных молекул и свободных радикалов.

В качестве примера приведем одну из простейших радиационно-химических реакций – реакцию радиолиза  $O_2$ :



## § 6.5. Катализ

### 6.5.1. Сущность катализа

**Катализом** называется явление, состоящее в ускорении химических реакций под влиянием специальных веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Отметим следующие принципиально важные черты каталитических реакций:

1. Катализатор вступает в химическое взаимодействие с реагентами. При этом образуются более реакционноспособные промежуточные частицы (комплексы, ионы, свободные радикалы), чем исходные вещества.

2. Активные промежуточные частицы реагируют в дальнейшем таким образом, что их превращения приводят в итоге

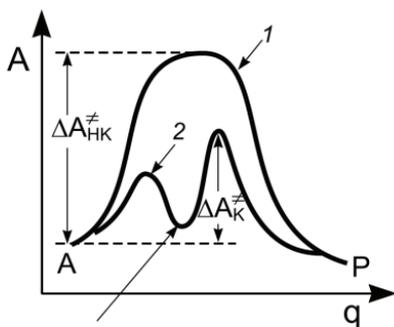
к образованию конечных продуктов и регенерации частиц катализатора.

3. Таким образом, каталитические реакции являются циклическими по отношению к катализатору. Первоначальное состояние катализатора регенерируется после каждого цикла промежуточных взаимодействий катализатора с реагентами.

4. Количество катализатора в системе остается неизменным в ходе каталитической реакции. Этим он отличается от инициатора химической реакции, который расходуется в ходе реакции.

5. Вследствие того что в результате каталитической реакции катализатор не изменяет свое химическое состояние, т. е. он не входит в состав конечных продуктов реакции), он не оказывает влияния на положение равновесия между конечными продуктами реакции и исходными веществами.

6. Как показано в § 6.1, ускорение реакции в присутствии катализатора достигается за счет того, что максимальное значение свободной энергии, которое реагирующая система достигает при движении от начального состояния к конечному, для каталитического маршрута ( $\Delta A_K^\ddagger$ ) ниже, чем для некаталитического ( $\Delta A_{HK}^\ddagger$ ) (рис. 6.4).



Комплекс катализатора с реагентом или какое-нибудь другое промежуточное соединение каталитической реакции

Рис. 6.4. Понижение максимального значения свободной энергии для каталитического маршрута реакции:  
1 – некаталитический маршрут;  
2 – каталитический маршрут;  
( $\Delta A_K^\ddagger < \Delta A_{HK}^\ddagger$ )

Катализ обычно формально делят на **гомогенный** и **гетерогенный**. Если все участники каталитической реакции находятся в **одной фазе** (например, в жидком растворе), то говорят о **гомогенном** катализе. Если катализатор представляет собой фазу, отличную от фазы, образуемой реакционной средой, то говорят о **гетерогенном** катализе.

Принципиального отличия между этими двумя формами катализа нет, однако у каждой из них имеются кинетические особенности, на которых мы остановимся ниже.

В отдельную форму выделяют также **ферментативный** катализ, т. е. катализ под действием биологических катализаторов – ферментов.

Принципиального отличия в механизмах действия обычных гомогенных и гетерогенных катализаторов, с одной стороны, и ферментов, с другой стороны, также нет. Однако благодаря длительному отбору в процессе эволюции живой природы ферменты на сегодня являются, как правило, более активными и селективными катализаторами, чем гомогенные и гетерогенные катализаторы небиологического происхождения.

### 6.5.2. Гомогенный катализ

В простейшем случае каталитическая реакция состоит из двух стадий:

1) образования реакционноспособной формы АК исходного реагента А при его взаимодействии с катализатором К:



и

2) превращения АК в продукт реакции Р с регенерацией начальной формы катализатора К:



*Случай 1.* Рассмотрим сначала наиболее общий случай, когда стадии 1 и 2 обратимы, а скорости прямых и обратных реакций близки по величине.

Кинетические уравнения для Р и АК имеют вид

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 \cdot C_{AK} - k_{-2} \cdot C_P \cdot C_K,$$

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = (k_1 \cdot C_A \cdot C_K + k_{-2} \cdot C_P \cdot C_K) - (k_{-1} \cdot C_{AK} + k_2 \cdot C_{AK}). \quad (6.11)$$

Пусть реакционная способность АК достаточно велика для того, чтобы можно было применить метод стационарных концентраций. Тогда

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = 0,$$

↓

$$C_{AK} = \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \cdot C_K. \quad (6.12)$$

Учтем далее уравнение материального баланса по катализатору

$$C_K^{(0)} = C_K + C_{AK},$$

т. е.

$$C_K = C_K^{(0)} - C_{AK}.$$

Подставляя это выражение для  $C_K$  в правую часть выражения (6.12) для  $C_{AK}$ , находим

$$C_{AK} = \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \cdot C_K^{(0)} - \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \cdot C_{AK},$$

↓

$$C_{AK} = \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \cdot C_K^{(0)} \Bigg/ \left( 1 + \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \right) =$$

$$= C_K^{(0)} \cdot \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \quad (6.13)$$

(эта дробь равна вероятности найти частицу катализатора в форме АК)

Найдем теперь выражение для  $C_K$ :

$$C_K = C_K^{(0)} - C_{AK} = C_K^{(0)} \cdot \left[ 1 - \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \right] =$$

$$= C_K^{(0)} \cdot \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \quad (6.14)$$

(эта дробь равна вероятности найти частицу катализатора в форме К)

Теперь подставим найденные выражения для  $C_{AK}$  и  $C_K$  в выражение (6.11) для  $\frac{dC_P}{dt}$ :

$$\begin{aligned} \frac{dC_P}{dt} &= k_2 \cdot C_K^{(0)} \cdot \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} - \\ &- k_2 \cdot C_K^{(0)} \cdot C_P \cdot \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} = \\ &= \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot k_{-2} \cdot C_P - k_{-1} \cdot k_{-2} \cdot C_P - k_2 \cdot k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \cdot C_K^{(0)}, \\ &\quad \Downarrow \\ \frac{dC_P}{dt} &= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_K^{(0)}}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \cdot C_A - \\ &- \frac{k_{-1} \cdot k_{-2} \cdot C_K^{(0)}}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \cdot C_P. \quad (6.15) \end{aligned}$$

Таким образом, для каталитической реакции



получаем, что

$$\frac{dC_P}{dt} = k_{\text{прямая}} \cdot C_A - k_{\text{обратная}} \cdot C_P; \quad (6.17)$$

где

$$k_{\text{прямая}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P + k_{-1} + k_2} \cdot C_K^{(0)}; \quad (6.18)$$

$$k_{\text{обратная}} = \frac{k_{-1} \cdot k_{-2}}{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P + k_{-1} + k_2} \cdot C_K^{(0)}. \quad (6.19)$$

Как видим, эффективные константы скорости как для прямой реакции,  $k_{\text{прямая}}$ , так и для обратной реакции,  $k_{\text{обратная}}$ , прямо пропорциональны концентрации катализатора  $C_K^{(0)}$ . Следовательно, скорость реакции в целом

$$W = \frac{dC_P}{dt} = W_{\text{прямая}} - W_{\text{обратная}} \quad (6.20)$$

также прямо пропорциональна  $C_K^{(0)}$ .

В то же время обе эффективные константы скорости сложным (но сходным) образом зависят от концентраций  $C_A$  и  $C_P$ .

Убедимся, что присутствие катализатора не влияет на равновесие реакции (6.16). Для этого подставим в выражение для скорости каталитической реакции (6.17) равновесные концентрации  $\tilde{C}_A$  и  $\tilde{C}_P$  и учтем, что в условиях равновесия для каталитической реакции

$$\frac{dC_P}{dt} = 0,$$

т. е.

$$K_{\text{равн}} = \frac{\tilde{C}_P}{\tilde{C}_A} = \frac{k_{\text{прямая}}}{k_{\text{обратная}}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)}.$$

В последнем выражении

$$K_{\text{равн}}^{(1)} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\tilde{C}_{\text{AK}}}{\tilde{C}_{\text{A}} \cdot \tilde{C}_{\text{K}}}$$

и

$$K_{\text{равн}}^{(2)} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{\tilde{C}_{\text{P}} \cdot \tilde{C}_{\text{K}}}{\tilde{C}_{\text{AK}}}$$

– константы равновесия стадий каталитической реакции.

Нетрудно видеть, что выражение для  $K_{\text{равн}}$

$$K_{\text{равн}} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)} = \frac{\tilde{C}_{\text{AK}}}{\tilde{C}_{\text{A}} \cdot \tilde{C}_{\text{K}}} \cdot \frac{\tilde{C}_{\text{P}} \cdot \tilde{C}_{\text{K}}}{\tilde{C}_{\text{AK}}} = \frac{\tilde{C}_{\text{P}}}{\tilde{C}_{\text{A}}}$$

не содержит множителей, которые зависели бы от концентрации катализатора. Таким образом, константа равновесия каталитической реакции не зависит от концентрации катализатора: она равна константе равновесия некаталитической реакции.

*Случай 2.* Рассмотрим теперь частный случай, когда вторая стадия каталитической реакции необратима, т. е.  $k_{-2} = 0$ . В этом случае

$$\frac{dC_{\text{P}}}{dt} = k_{\text{прямая}} \cdot C_{\text{A}} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{\text{A}} \cdot C_{\text{K}}^{(0)}}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_{\text{A}}}. \quad (6.21)$$

Это уравнение для скорости реакции было впервые получено Михаэлисом и Ментен при изучении катализа ферментами.

Если обозначить через  $K_{\text{м}}$  кинетическую константу

$$K_{\text{м}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

(ее называют константой Михаэлиса), то уравнение (6.21) примет вид

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{k_2 C_K^{(0)} C_A}{K_m + C_A}. \quad (6.22)$$

Это так называемое уравнение Михаэлиса–Ментен.

*Случай 3.* Рассмотрим еще один частный случай, когда стадия 1 быстра и равновесна, а стадия 2 – медленна и необратима, т. е.

$$k_2 \ll k_1 C_A,$$

$$k_2 \ll k_{-1},$$

$$k_{-2} = 0.$$

В этом случае выражение (6.17) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{dC_P}{dt} &= k_{\text{прямая}} \cdot C_A = \frac{(k_1/k_{-1}) \cdot k_2 C_A C_K^{(0)}}{(k_1/k_{-1}) \cdot C_A + 1}, \\ &\Downarrow \\ \frac{dC_P}{dt} &= \frac{k_2 K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A C_K^{(0)}}{1 + K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A}. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Нетрудно видеть, что порядок реакции по реагенту изменяется от первого при малых ( $K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A \ll 1$ ) концентрациях А до нулевого при больших ( $K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A \gg 1$ ) концентрациях А.

*Случай 4.* Если  $K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A \gg 1$ , то порядок реакции по реагенту А становится нулевым и

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 \cdot C_K^{(0)}.$$

Это кинетическое уравнение имеет простой физический смысл: в рассматриваемых условиях равновесие первой ста-

дии смещено вправо, практически весь катализатор находится в форме АК, т. е.

$$C_{AK} = C_K^{(0)}.$$

При этом скорость реакции в целом, лимитируемая второй стадией, равняется

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 \cdot C_{AK} = k_2 \cdot C_K^{(0)}. \quad (6.24)$$

*Случай 5.* Противоположная ситуация наблюдается, если  $(K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A \ll 1)$ . В этом случае равновесие первой стадии сдвинуто влево, концентрация комплекса АК мала по сравнению с концентрацией свободного катализатора К и

$$C_{AK} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_K = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_K^{(0)}.$$

При этом

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 \cdot C_{AK} = k_2 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_K^{(0)} \cdot C_A, \quad (6.25)$$

т. е. наблюдается первый порядок по реагенту А.

### 6.5.3. Бренстедовский кислотно-основный катализ

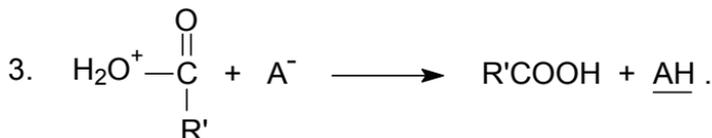
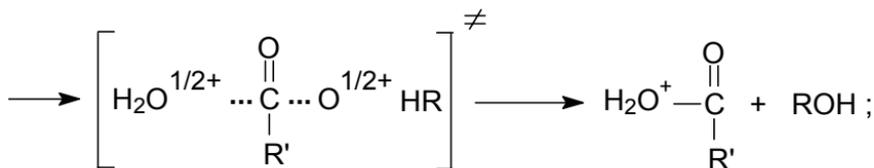
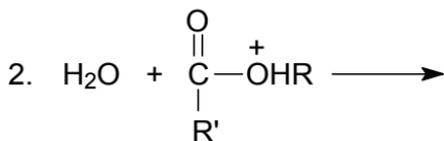
В бренстедовском кислотно-основном катализе катализаторами являются бренстедовские кислоты НА и бренстедовские основания В. Они активируют реагенты путем их протонирования или депротонирования.

#### Примеры

А. Кислотный катализ

1. Гидролиз сложных эфиров:



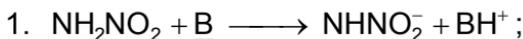


II. Дегидратация спирта:



Б. Основной катализ

III. Разложение нитрамида:



### 6.5.3.1. Общий и специфический кислотно-основный катализ

В растворе слабой кислоты одновременно присутствуют несколько видов частиц, являющихся кислотами и основаниями: растворитель (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ), неионизированная

форма кислоты  $\text{AH}$ , анион  $\text{A}^-$ , протонированный растворитель (например,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), гидроксильный ион  $\text{OH}^-$  и т. д.

Если каждая из этих частиц является катализатором для превращения исходного вещества – субстрата  $\text{S}$ , то скорость необратимого превращения  $\text{S}$  в конечный продукт  $\text{P}$  описывается уравнением

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_{\text{S}}, \quad (6.26)$$

где эффективная константа скорости  $k_{\text{эф}}$  равняется

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{AH}} \cdot C_{\text{AH}} + k_{\text{A}^-} \cdot C_{\text{A}^-} + k_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}. \quad (6.27)$$

Если в этом выражении для  $k_{\text{эф}}$  хотя бы один из членов  $k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $k_{\text{AH}} \cdot C_{\text{AH}}$  и  $k_{\text{A}^-} \cdot C_{\text{A}^-}$  существен (т. е. превосходит сумму членов  $(k_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-})$  или соизмерим с ней), то говорят об **общем кислотно-основном катализе**.

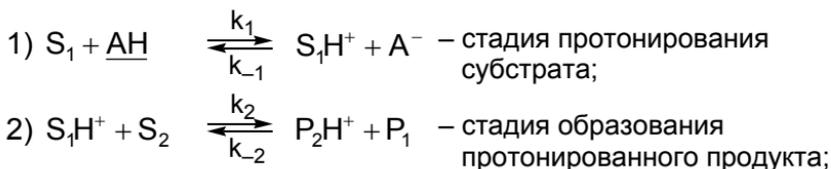
Если же в выражении (6.27) для  $k_{\text{эф}}$  преобладают члены  $k_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}$  и  $k_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}$ , то говорят о **специфическом кислотно-основном катализе**.

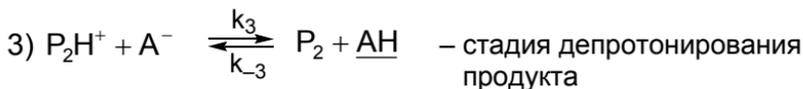
Проанализируем в качестве примера, в каких случаях ,ренстедовский **кислотный** катализ слабой кислотой  $\text{AH}$  будет описываться уравнениями, характерными для общего или специфического кислотного катализа.

Рассмотрим кислотно-каталитическую реакцию

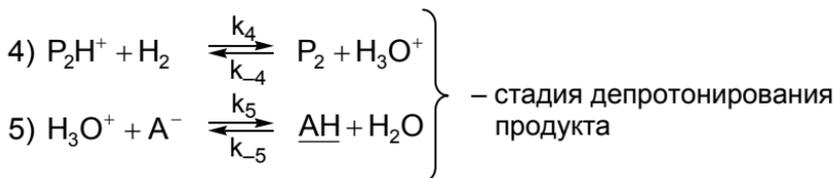


состоящую из последовательности стадий:





или



Совокупность стадий 4, 5 и стадия 3 представляют собой два различных маршрута регенерации исходной формы катализатора – частицы  $\underline{AH}$ .

Рассмотрим теперь, каковы будут кинетические уравнения в случаях, когда лимитирующими будут разные стадии.

1. Пусть наиболее медленной, т. е. лимитирующей, является первая стадия – образование частицы  $S_1H^+$ . В этом случае

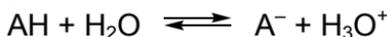
$$W = \frac{dC_{P_1}}{dt} = \frac{dC_{P_2}}{dt} = W_1 = k_1 \cdot C_{S_1} \cdot C_{AH} \quad (6.29)$$

Имеем пример **общего** кислотного катализа.

2. Пусть концентрация  $S_1H^+$  близка к равновесной, а лимитирующей является стадия 2. В этом случае

$$W = W_2 = k_2 \cdot C_{S_1H^+} \cdot C_{S_2} = k_2 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{AH}}{C_{A^-}} \cdot C_{S_2} \quad (6.30)$$

Для равновесного протолитического взаимодействия катализатора с растворителем



имеем

$$\frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{AH}} = K_a,$$

(активность воды  $a_{H_2O} = 1$  по определению)

↓

$$\frac{C_{AH}}{C_{A^-}} = \frac{C_{H_3O^+}}{K_a}, \quad (6.31)$$

Тогда из соотношений (6.30) и (6.31) имеем

$$W = k_2 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_{S_1} \cdot \frac{C_{AH}}{C_{A^-}} \cdot C_{S_2} = \frac{k_2 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)}}{14 \frac{K_a}{2} 43} \cdot C_{H_3O^+} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}. \quad (6.32)$$

Как видим,  $W \sim C_{H_3O^+}$  и не зависит в явном виде от  $C_{AH}$ .

Имеем пример **специфического** кислотного катализа.

3. Пусть стадии 1 и 2 проходят настолько быстро, что концентрация промежуточного вещества  $P_2H^+$  близка к равновесной. Лимитирует регенерация катализатора по реакции 3. В этом случае

$$W = W_3 = k_3 \cdot C_{P_2H^+} \cdot C_{A^-}. \quad (6.33)$$

Учтем, что

$$C_{P_2H^+} = K_{\text{равн}}^{(2)} \cdot \frac{C_{S_1H^+} \cdot C_{S_2}}{C_{P_1}},$$

$$C_{S_1H^+} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{AH}}{C_{A^-}},$$

↓

$$C_{P_2H^+} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{S_2} \cdot C_{AH}}{C_{P_1} \cdot C_{A^-}}. \quad (6.34)$$

Тогда получим

$$W = k_3 \cdot C_{P_2H^+} \cdot C_{A^-} = k_3 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{C_{P_1}} \cdot C_{AH}, \quad (6.35)$$

т. е. имеем пример **общего** катализа.

4. То же, что в случае 3, но лимитирующая стадия регенерации катализатора идет через последовательность из мед-

ленной реакции 4 и быстрой равновесной реакции 5, а не по реакции 3. В этом случае

$$W = W_4 = k_4 \cdot C_{P_2H^+} \cdot C_{H_2O}; \quad (6.36)$$

$$C_{P_2H^+} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{S_2} \cdot C_{AH}}{C_{P_1} \cdot C_{A^-}}. \quad (6.34)$$

Но, согласно соотношению (6.31),

$$\frac{C_{AH}}{C_{A^-}} = \frac{C_{H_3O^+}}{K_a}.$$

Поэтому

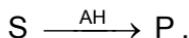
$$W = k_4 \cdot \frac{K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)}}{K_a} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{C_{P_1}} \cdot C_{H_3O^+}. \quad (6.35)$$

Как видим, изменение маршрута регенерации катализатора привело к кинетической закономерности **специфического** катализа.

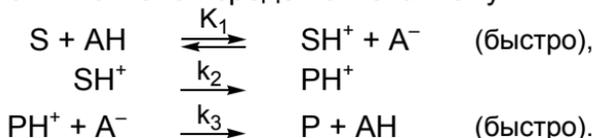
Таким образом, для одного и того же механизма реакции могут наблюдаться кинетические закономерности, свойственные как **общему**, так и **специфическому** катализу, в зависимости от того, какая из стадий реакции является лимитирующей.

### 6.5.3.2. Катализ в сильноокислых средах

Рассмотрим кислотно-каталитическую реакцию



протекающую в сильноокислой среде по механизму



Стадия протонирования, как правило, быстрая, поэтому обе формы субстрата находятся в равновесии. Лимитирует

реакцию необратимая стадия превращения протонированной формы субстрата.

Следуя формализму § 5.4, запишем выражение для скорости реакции

$$W = W_2 = k_2 \frac{a_{SH^+}}{f_2^\ddagger},$$

где через  $f_2^\ddagger$  обозначен коэффициент активности активированного комплекса второй стадии.

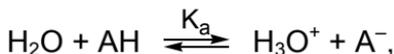
Полагая, что строение и распределение заряда в активированном комплексе для стадии 2 близки к таковым для  $SH^+$ , можно принять, что

$$f_2^\ddagger = f_{SH^+}.$$

Тогда

$$W = k_2 \cdot \frac{f_{SH^+} \cdot C_{SH^+}}{f_2^\ddagger} = k_2 \cdot C_{SH^+} \quad (6.37)$$

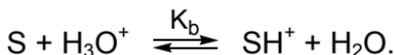
Концентрацию субстрата в протонированной форме можно выразить через параметры среды. Действительно, поскольку катализатор (кислота) находится в равновесии с растворителем (водой)



можно найти отношение концентраций протонированной и исходной форм субстрата

$$\begin{aligned} \frac{C_{SH^+}}{C_S} &= \frac{f_S}{f_{SH^+}} \cdot \frac{a_{SH^+}}{a_S} = \frac{f_S}{f_{SH^+}} \cdot K_1 \cdot \frac{a_{AH}}{a_{A^-}} = \\ &= \frac{K_1}{K_a} \cdot \frac{f_S}{f_{SH^+}} \cdot \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} = K_b \cdot \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}, \end{aligned} \quad (6.38)$$

где  $K_b$  – константа равновесия для реакции



Экспериментально показано, что отношение коэффициентов активности  $\frac{f_S}{f_{SH^+}}$  определяется главным образом концентрацией и количеством кислоты и почти не зависит от типа субстрата. Поэтому в качестве характеристики среды используют **кислотность по Гаммету**

$$h_0 = \frac{f_S}{f_{SH^+}} \cdot \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}, \quad (6.39)$$

которую можно определить независимо, например по степени протонированности индикаторного основания.

Подставляя выражения (6.38) и (6.39) в уравнение массобаланса

$$C_S^{(0)} = C_S + C_{SH^+},$$

находим

$$C_{SH^+} = \frac{K_b \cdot h_0 \cdot C_S^{(0)}}{1 + K_b \cdot h_0}.$$

Таким образом, скорость реакции (6.37) выражается через кислотность среды и константу основности субстрата как

$$W = k_2 \frac{K_b \cdot h_0 \cdot C_S^{(0)}}{1 + K_b \cdot h_0} = k_{эф} \cdot C_S^{(0)}, \quad (6.40)$$

где

$$k_{эф} = \frac{k_2 \cdot K_b \cdot h_0}{1 + K_b \cdot h_0}.$$

Если  $K_b \cdot h_0 \ll 1$ , то протонизация субстрата S мала и

$$W_{кат} = K_B \cdot k_2 \cdot h_0 \cdot C_S^{(0)}, \quad (6.41)$$

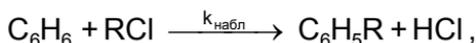
т. е.  $W_{кат}$  прямо пропорциональна функции кислотности.

В обратном случае  $K_b \cdot h_o \gg 1$  практически весь субстрат находится в протонированной форме и скорость реакции достигает предельного значения

$$(W_{\text{кат}})_{\text{max}} = k_2 \cdot C_S^{(0)}. \quad (6.42)$$

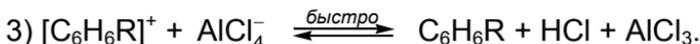
#### 6.5.4. Катализ кислотами Льюиса

Классический пример катализа кислотами Льюиса – реакция Фриделя–Крафтса. Например:



протекающие в присутствии  $AlCl_3$ .

Эта реакция протекает по следующему механизму:



Как показали эксперименты, уравнение для скорости реакции имеет вид

$$W = k_{\text{набл}} \cdot C_{C_6H_6} \cdot C_{RCl} \cdot C_{AlCl_3}, \quad (6.43)$$

где  $k_{\text{набл}}$  включает константу равновесия стадии 1 и константу скорости стадии 2.

#### 6.5.5. Механизмы катализа комплексами металлов

Причины активации молекул реагентов при их координации к комплексам металлов были рассмотрены в п. 8 § 5.2. Типичными (хотя и не единственно возможными) являются механизмы каталитических циклов, состоящие из последовательности реакций окислительного присоединения реагентов к катализатору, внедрения фрагментов реагентов по связи металл–лиганд и восстановительного элиминирования продуктов реакции.

#### Примеры

1. Каталитическое гидрирование олефинов (рис. 6.5).

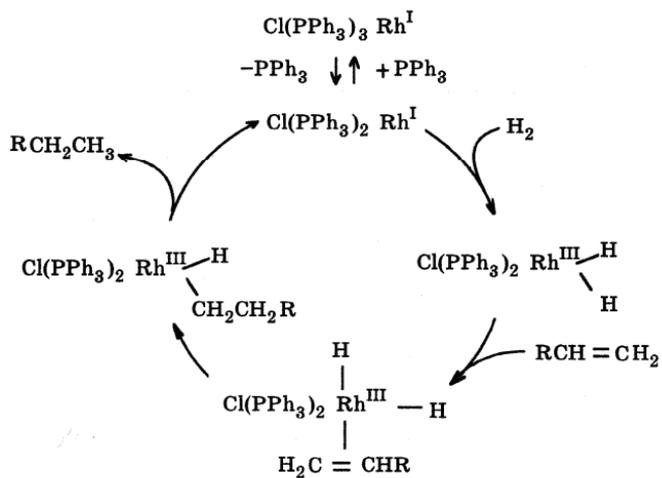


Рис. 6.5. Ката-  
литический цикл  
реакции гидриро-  
вания олефинов

## 2. Каталитическая изомеризация олефинов (рис. 6.6).

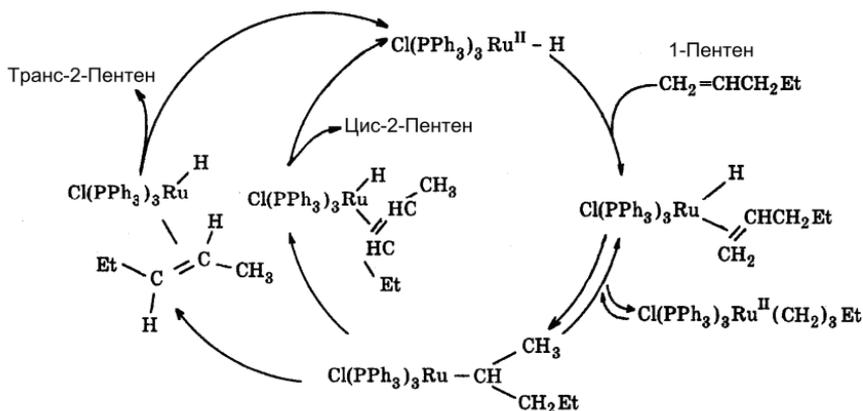


Рис. 6.6. Каталитический цикл реакции изомеризации олефинов

## 3. Полимеризация олефинов (рис. 6.7).

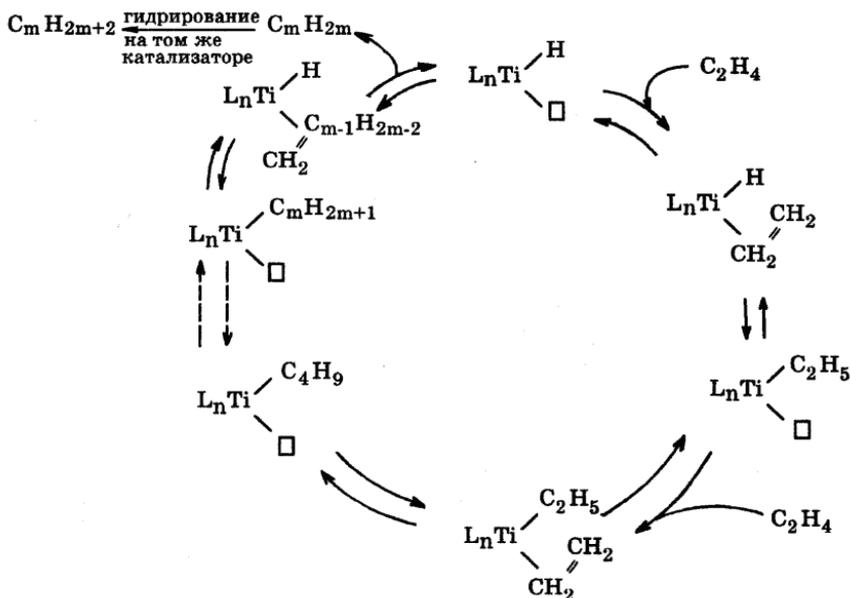


Рис. 6.7. Каталитический цикл реакции полимеризации олефинов



нарных концентраций и учитывая уравнение материального баланса

$$C_E^{(0)} = C_E + C_{ES},$$

получаем уравнение

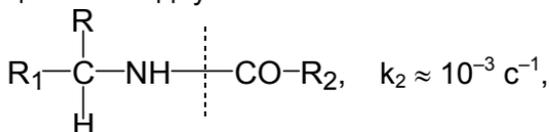
$$W = \frac{dC_P}{dt} = \frac{k_2 \cdot C_E^{(0)} \cdot C_S}{K_m + C_S} = \frac{V \cdot C_S}{K_m + C_S}, \quad (6.44)$$

где

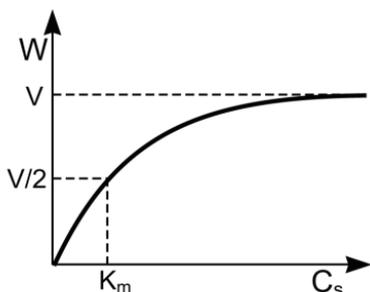
$$V = k_2 \cdot C_E^{(0)}, \quad K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

– константа Михаэлиса.

Константа  $k_2$ , характеризующая скорость превращения комплекса ES в продукт реакции P, изменяется в широких пределах, в зависимости от природы фермента и субстрата. Например, при комнатной температуре для пепсина, расщепляющего пептидную связь



а для каталазы, разлагающей  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $k_2 \approx 10^6 \text{ c}^{-1}$ .



На рис. 6.9 приведена зависимость между  $W$  и  $C_S$ , которая следует из уравнения Михаэлиса–Ментен

При  $C_S \gg K_m$  скорость достигает максимального значения  $W = V = k_2 \cdot C_E^{(0)}$ .

В этих условиях весь фермент находится в форме комплекса ES и дальнейшее увеличение  $C_S$  уже не может увеличить  $W$ .

Рис. 6.9. Зависимость между скоростью ферментативной реакции и концентрацией субстрата, которая следует из уравнения Михаэлиса–Ментен

При  $C_S = K_m$  получаем

$$W = V / 2.$$

Зависимость, соответствующую уравнению Михаэлиса–Ментен, можно спрямить в координатах  $\frac{1}{W} = \frac{1}{V} + \frac{K_m}{V} \cdot \frac{1}{C_S}$ , из которой легко находятся параметры  $V$  и  $K_m$ .

### 6.5.7. Гетерогенный катализ

Классический гетерогенный катализ состоит в ускорении газофазных или жидкофазных химических реакций функциональными группами поверхности твердого тела. В качестве активных в катализе функциональных групп могут выступать, например,

- 1) гидроксильные группы  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{|||||} \end{array}$  (это пример бренстедовских кислотных центров);
- 2) координационно ненасыщенные ионы алюминия (это пример льюисовских кислотных центров);
- 3) атомы металлов в различных степенях окисления и различном лигандном окружении, например в окружении анионов кислорода кристаллической решетки для твердых оксидов металлов или в окружении других атомов металла для металлических катализаторов (это примеры активных центров, ведущих реакции по механизмам, аналогичным таковым для катализа комплексами металлов).

#### 1. Строение гетерогенного катализатора

Типичное строение гетерогенного катализатора представлено на рис. 6.10.



Рис. 6.10. Типичное строение гранулы гетерогенного катализатора. Заштрихованные области обозначают решетку твердого тела, светлые области — систему пор, черные точки — активные центры катализатора

Катализатор представляет собой гранулу той или иной формы (сферической, цилиндрической, кольцеобразной и т. п.) и того или иного размера. Объем гранулы пронизан системой тонких пор, наличие которых обеспечивает высокую поверхность катализатора.

Различают **внешнюю** поверхность катализатора  $S_{\text{внеш}}$ , которая определяется формой и размером его гранулы, и **внутреннюю** поверхность катализатора  $S_{\text{внутр}}$ , которая определяется структурой его пор. Обычно выполняется условие

$$S_{\text{внутр}} \gg S_{\text{внеш}},$$

т. е. полная поверхность  $S_{\text{п}} = S_{\text{внеш}} + S_{\text{внутр}} \approx S_{\text{внутр}}$ .

Активные центры катализатора, т. е. функциональные группы, ведущие каталитическую реакцию, могут быть расположены как на внешней, так и на внутренней поверхности. Но обычно на внутренней поверхности их значительно больше, так как сама эта поверхность значительно больше внешней поверхности. Активные центры обозначены на рисунке черными точками.

## ***2. Стадии гетерогенной каталитической реакции***

Вследствие такого строения твердого катализатора, гетерогенные каталитические реакции включают следующие стадии:

1. **Транспорт** молекул реагентов из объема газовой или жидкой фазы к внешней поверхности катализатора. В промышленных каталитических реакциях, протекающих в жидкости или в газе при нормальном или повышенном давлении, этот транспорт идет путем **диффузии**. Поэтому данную стадию реакции называют **внешней диффузией**.

2. Диффузия молекул реагентов по порам от **внешней поверхности** в глубь **объема** катализатора. Эту стадию называют **внутренней диффузией**.

3. **Адсорбция** молекул хотя бы одного из реагентов на активных центрах поверхности катализатора.

4. **Химическая реакция на поверхности** между двумя адсорбированными молекулами или между молекулой, адсорбированной на поверхности, и молекулой из жидкой или газовой фазы.

5. **Десорбция** молекул продуктов реакции.

6. **Внутренняя диффузия** молекул продуктов.

7. **Внешняя диффузия** молекул продуктов.

В принципе, любая из этих стадий может лимитировать скорость реакции в целом.

### **3. Диффузионные стадии**

Учет влияния диффузионных стадий 1, 2, 6 и 7 на скорость гетерогенного катализа в принципе проводится точно так же, как и для гомогенных реакций в жидкости (см. разд. 2.3.1). Следует лишь иметь в виду, что коэффициенты внешней и внутренней диффузии могут существенно различаться. Например, для гетерогенного катализа в газах длина свободного пробега молекулы ( $\lambda$  значит, и коэффициент диффузии) определяется для внешней диффузии либо частотой ее столкновений с другими молекулами (если длина свободного пробега  $\lambda \ll L$ , где  $L$  – размер реакционного сосуда), либо прямо частотой ее столкновений с внешней поверхностью катализатора (если  $\lambda \gg L$ ). В отличие от этого, коэффициент внутренней диффузии в порах достаточно малого размера ( $d \approx 10 \text{ \AA}$ ) может определяться частотой столкновений молекулы со стенками поры.

Существует простой прием, позволяющий установить, контролируется ли гетерогенная каталитическая реакция диффузией. Для этого надо сравнить скорости реакций в присутствии одного и того же количества (по массе) катализатора, но приготовленного в виде гранул разного размера. Если реакция контролируется диффузией, то ее скорость возрастет при уменьшении размера гранул, так как при этом возрастут скорости как внешней диффузии (вследствие увеличения суммарной внешней поверхности гранул), так и внутренней диффузии (вследствие уменьшения расстояния, на которое приходится диффундировать). Если же реакция контролируется

не диффузией, а стадиями 3–5, то при фиксированной массе катализатора скорость реакции не будет зависеть от размера гранул.

#### 4. Стадии адсорбции и десорбции. Изотермы адсорбции Лэнгмюра

а) Для описания кинетики **адсорбции** воспользуемся законом действующих масс для взаимодействия частиц с поверхностью (см. разд. 2.1.2, пункт «а»). Напомним, что в упомянутом выше разделе мы получили для скорости реакции



между молекулами  $A$  из газовой фазы с поверхностью  $s$  следующее выражение:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A, \quad (2.4)$$

где  $S$  – площадь поверхности,  $V$  – объем системы, а константа скорости  $k_S = k_1 \cdot \lambda^*$  имеет размерность  $[k_S] = [t^{-1} \cdot l] = [cm/c]$ . Здесь  $k_1$  – константа скорости мономолекулярной реакции между  $A$  и  $s$  в реакционном слое толщиной  $\lambda^*$  вблизи поверхности (рис. 6.11).

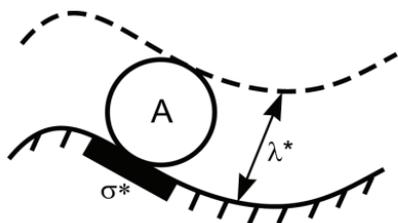


Рис. 6.11. Схематическое представление использования закона действующих масс для взаимодействия частиц с поверхностью

На этом рисунке через  $\sigma^*$  обозначена площадь элемента поверхности, взаимодействующего с частицей  $A$ .

Очевидно, что  $V^* = \lambda^* \cdot \sigma^*$  – это реакционный объем вокруг элемента поверхности  $\sigma^*$ .

Для процесса адсорбции (6.45) частиц  $A$  газовой или жидкой фазы на поверхности твердого тела в соответствии с только что сказанным имеем

$$W_{\text{адс}} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A = k_{\text{адс}} \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A, \quad (6.46)$$

где  $k_{\text{адс}}$  – значение  $k_S$  для процесса адсорбции.

Очевидно, что в этом выражении  $S$  – это **свободная** активная поверхность катализатора, т. е. поверхность, не занятая частицами  $A_{\text{адс}}$ .

Число  $N_A$  частиц  $A$  в газовой (или жидкой) фазе связано с их концентрацией соотношением

$$N_A = C_A \cdot V.$$

При  $V = \text{const}$  из уравнения для  $W_{\text{адс}}$  получаем следующее

уравнение для  $\frac{dN_A}{dt}$ :

$$-\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot S \cdot C_A. \quad (6.47)$$

Введем следующие обозначения:

1)  $\sigma_A^*$  – площадь поверхности, занимаемая одной частицей  $A_{\text{адс}}$ ,  $S_{\text{адс}}$  – площадь активной поверхности, занятой частицами  $A_{\text{адс}}$ ,  $S_o$  – полная площадь активной поверхности; 2)  $N_o$  – полное число центров адсорбции,  $N_{A_{\text{адс}}}$  – число адсорбированных частиц  $A_{\text{адс}}$ ,  $N$  – число свободных центров адсорбции;

3)  $\theta_A$  – доля активной поверхности, занятой частицами  $A_{\text{адс}}$ .

Тогда

$$N_o = N + N_{A_{\text{адс}}},$$

$$S_o = S + S_{\text{адс}},$$

$$S_o = N_o \cdot \sigma_A^*, \quad S = N \cdot \sigma_A^*, \quad S_{\text{адс}} = N_{\text{адс}} \cdot \sigma_A^*,$$

$$-\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = \left(\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt}\right)_{\text{адс}}$$

и выражение (6.47) для  $\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}}$  преобразуется к виду

$$-\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot S \cdot C_A,$$

⇓

$$\left(\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt}\right)_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot S \cdot C_A,$$

⇓

$$N_o \left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = k_1^{(\text{адс})} \cdot \lambda^* \cdot (N_o - N_{\text{адс}}) \cdot \sigma_A^* \cdot C_A,$$

⇓

$$\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = \frac{k_1^{(\text{адс})} V^* (1 - \theta_A)}{k_2^{(\text{адс})}} \cdot C_A. \quad (6.48)$$

В этих выражениях  $k_1^{(\text{адс})}$  – константа скорости мономолекулярной реакции между частицей А и центром адсорбции с площадью  $\sigma_A^*$ ;  $V^* = \lambda^* \cdot \sigma_A^*$  – элементарный реакционный объем для процесса адсорбции;  $k_2^{(\text{адс})} = k_1^{(\text{адс})} \cdot V^*$  – константа скорости бимолекулярного процесса взаимодействия частиц А с поверхностью, приводящего к адсорбции.

Индекс «адс» у членов  $\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{\text{адс}}$ ,  $\left(\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt}\right)_{\text{адс}}$  и  $\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}}$

означает, что рассматривается изменение величин  $\theta_A$ ,  $N_{A_{\text{адс}}}$  и  $N_A$ , обусловленное только процессом адсорбции.

б) **Десорбцию** можно рассматривать как мономолекулярную реакцию



Тогда выражения для скорости десорбции имеет вид

$$W_{\text{дес}} = - \left( \frac{dC_{A_{\text{адс}}}}{dt} \right)_{\text{дес}} = k_1^{(\text{дес})} \cdot C_{A_{\text{адс}}}; \quad (6.50)$$

⇓ ← умножаем на V обе части предыдущего уравнения

$$- \left( \frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt} \right)_{\text{дес}} = k_1^{(\text{дес})} \cdot N_{A_{\text{адс}}}; \quad (6.51)$$

⇓ ← делим на N<sub>0</sub> обе части предыдущего уравнения

$$\left( \frac{d\theta_A}{dt} \right)_{\text{дес}} = -k_1^{(\text{дес})} \cdot \theta_A. \quad (6.52)$$

Индекс «дес» у членов  $\left( \frac{d\theta_A}{dt} \right)_{\text{дес}}$ ,  $\left( \frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt} \right)_{\text{дес}}$  и  $\left( \frac{dC_{A_{\text{адс}}}}{dt} \right)_{\text{дес}}$

означает, что рассматривается изменение величин  $\theta_A$ ,  $N_{A_{\text{адс}}}$  и  $C_{A_{\text{адс}}}$ , обусловленное только процессом десорбции.

### в) **Изотерма адсорбции**

В ходе адсорбции при малых  $\theta_A$  сначала выполняется условие

$$|W_{\text{адс}}| > |W_{\text{дес}}|.$$

Однако по мере увеличения  $\theta_A$ ,  $W_{\text{адс}}$  непрерывно падает, а  $W_{\text{дес}}$  возрастает. Это происходит до тех пор, пока не достигается условие адсорбционного равновесия

$$|W_{\text{адс}}| = |W_{\text{дес}}|, \quad (6.53)$$

$$\begin{aligned}
& \Downarrow \\
& k_2^{(\text{адс})} \cdot (1 - \theta_A) \cdot C_A - k_1^{(\text{дес})} \cdot \theta_A = 0, \\
& \Downarrow \\
& k_2^{(\text{адс})} \cdot C_A - (k_1^{(\text{дес})} + k_2^{(\text{адс})} \cdot C_A) \cdot \theta_A = 0, \\
& \Downarrow \\
& \theta_A = \frac{k_2^{(\text{адс})} \cdot C_A}{k_1^{(\text{дес})} + k_2^{(\text{адс})} \cdot C_A}, \\
& \Downarrow \\
& \boxed{\theta_A = \frac{K_{\text{адс}} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}} \cdot C_A}}, \tag{6.54}
\end{aligned}$$

где  $K_{\text{адс}} = \frac{k_2^{(\text{адс})}}{k_1^{(\text{дес})}}$  – константа равновесия адсорбции.

Последнее выражение называют **изотермой адсорбции Лэнгмюра**.

Если в системе имеются два вещества А и В, конкурирующие друг с другом за одни и те же места адсорбции, то система кинетических уравнений, описывающая адсорбцию-десорбцию, принимает вид

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_{2A}^{(\text{адс})} \cdot (1 - \theta_A - \theta_B) \cdot C_A - k_{1A}^{(\text{дес})} \cdot \theta_A; \tag{6.55}$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = k_{2B}^{(\text{адс})} \cdot (1 - \theta_A - \theta_B) \cdot C_B - k_{1B}^{(\text{дес})} \cdot \theta_B. \tag{6.56}$$

В условиях адсорбционного равновесия

$$\frac{d\theta_A}{dt} = 0, \quad \frac{d\theta_B}{dt} = 0,$$

\Downarrow

$$(1 - \theta_A - \theta_B) = \frac{k_{1A}^{(\text{дес})} \cdot \theta_A}{k_{2A}^{(\text{адс})} \cdot C_A} = \frac{k_{1B}^{(\text{дес})} \cdot \theta_B}{k_{2B}^{(\text{адс})} \cdot C_B},$$

↓

$$\theta_B = \theta_A \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}$$

( $K_{\text{адс}}^{(A)}$  и  $K_{\text{адс}}^{(B)}$  – константы равновесия адсорбции для веществ А и В),

↓

$$k_{2A}^{(\text{адс})} \cdot \left( 1 - \theta_A - \theta_A \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A} \right) \cdot C_A - k_{1A}^{(\text{дес})} \cdot \theta_A = 0,$$

↓

$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A - K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot \theta_A \cdot \left[ 1 + \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A} \right] \cdot C_A - \theta_A = 0,$$

↓

$$\theta_A = \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}. \quad (6.57)$$

Аналогичным образом из соображений симметрии имеем

$$\theta_B = \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}. \quad (6.58)$$

Доля незанятых центров адсорбции

$$1 - \theta_A - \theta_B = \frac{1}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}. \quad (6.59)$$

Для случая совместной адсорбции трех веществ А, В и Р нетрудно получить

$$\theta_A = \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}; \quad (6.60)$$

$$\theta_B = \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}; \quad (6.61)$$

$$\theta_P = \frac{K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}. \quad (6.62)$$

## 5. Стадия химической реакции на поверхности

### а) Мономолекулярные реакции на поверхности



или



В обоих случаях изменение  $\theta_A$  во времени описывается выражением

$$W = -\frac{d\theta_A}{dt} = k_1 \cdot \theta_A.$$

Для изменения концентрации продукта имеем в первом случае

$$\frac{d\theta_P}{dt} = \frac{d\theta_A}{dt} = k_1 \cdot \theta_A, \quad (6.65)$$

во втором случае

$$\begin{aligned} \frac{dC_P}{dt} &= \frac{dN_P}{dt} \cdot \frac{1}{V} = -\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt} \cdot \frac{1}{V} = -\frac{d(N_o \cdot \theta_A)}{dt} \cdot \frac{1}{V} = \\ &= -\frac{d\theta_A}{dt} \cdot \frac{N_o}{V} = k_1 \cdot \theta_A \cdot \frac{N_o}{V} = k_1 \cdot \frac{N_{A_{\text{адс}}}}{V}. \end{aligned}$$

Итак, получили следующие выражения для  $\frac{dC_P}{dt}$ :

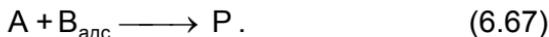
$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot \theta_A \cdot \frac{N_o}{V} \quad (6.66a)$$

или

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot \frac{N_{A_{\text{адс}}}}{V}. \quad (6.66b)$$

б) Бимолекулярная реакция между молекулой газа (жидкости) и адсорбированной молекулой

Такая реакция имеет вид



В соответствии с данными разд. 2.1.2 (случай «б») имеем следующие выражения для скорости расходования веществ А и  $B_{\text{адс}}$  :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S_o}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B,$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = -k_2 \cdot C_A \cdot \theta_B,$$

где

$$k_S = k_1 \cdot \lambda^*,$$

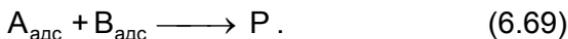
$$k_2 = k_S \cdot \sigma_B^* = k_1 \cdot V^*.$$

Очевидно, что

$$\frac{dC_P}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_S \cdot \frac{S_o}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B. \quad (6.68)$$

в) Бимолекулярная реакция в адсорбционном слое

Такая реакция имеет вид



В соответствии с данными разд. 2.1.2 (случай «в») имеем следующее выражения для скорости расходования веществ  $A_{\text{адс}}$  и  $B_{\text{адс}}$  :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = -k_{2\theta} \cdot \theta_A \cdot \theta_B, \quad (2.9)$$

где константа скорости

$$k_{2\theta} = k_{2S} \cdot C_o = k_1 \cdot \sigma^* \cdot C_o.$$

В последнем выражении  $C_o = \frac{N_o}{S_o}$  – поверхностная концентрация центров адсорбции.

### **6. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в условиях адсорбционного равновесия**

Пусть скорость гетерогенной каталитической реакции лимитируется химической реакцией на поверхности, а стадии адсорбции и десорбции являются равновесными.

В условиях адсорбционного равновесия величины  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  и  $\theta_P$  покрытия поверхности адсорбированными формами реагентов  $A_{\text{адс}}$ ,  $B_{\text{адс}}$  и продукта  $P_{\text{адс}}$  можно выразить через изотермы Лэнгмюра. Рассмотрим выражения для скорости гетерогенных каталитических реакций, получаемые в этих условиях, для некоторых практически важных случаев.

#### **Случай 1. Мономолекулярная реакция на поверхности**

Схема реакции:



Скорость реакции:

$$W = W_1 = k_1 \cdot \theta_A = k_1 \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}. \quad (6.71)$$

Рассмотрим предельные случаи:

1. Продукт P не адсорбируется, реагент A адсорбируется слабо, т. е.

$$K_{\text{адс}}^{(P)} = 0, \quad K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \ll 1. \quad (6.72)$$

Тогда

$$W = k_1 \cdot K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A. \quad (6.73)$$

Реакция имеет первый порядок по реагенту A.

Энергия активации

$$E = E_1 + \Delta H_{\text{адс}}^{(A)}. \quad (6.74)$$

Так как  $\Delta H_{\text{адс}}^{(A)} < 0$ , то  $E < E_1$ .

В принципе, возможна ситуация, когда  $-\Delta H_{\text{адс}}^{(A)} > E_1$ .

В этих условиях получаем  $E < 0$ , т. е. наблюдаемая скорость гетерогенной каталитической реакции **уменьшается** при повышении температуры. Физический смысл этого явления состоит в том, что с ростом  $T$  концентрация адсорбированных молекул  $A$ , равная  $K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A$ , уменьшается быстрее, чем растёт константа скорости  $k_1$ .

2. Продукт реакции  $P$  не адсорбируется, реагент  $A$  адсорбируется сильно, т. е.

$$C_P \cdot K_{\text{адс}}^{(P)} = 0, \quad K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \gg 1. \quad (6.75)$$

В этом случае

$$W = k_1, \quad (6.76)$$

т. е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту  $A$ .

3. Реагент  $A$  адсорбируется значительно более слабо, чем продукт  $P$ , а  $P$  адсорбируется сильно, т. е.

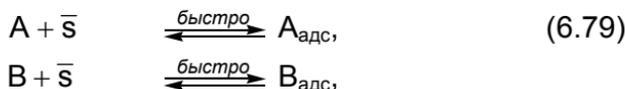
$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \ll K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P, \quad K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P \gg 1. \quad (6.77)$$

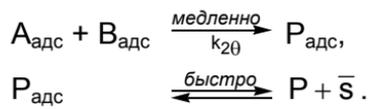
В этом случае

$$W = k_1 \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}{K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}, \quad (6.78)$$

т. е. реакция имеет первый порядок по реагенту  $A$  и минус первый порядок по продукту  $P$ .

**Случай 2. Бимолекулярная реакция в адсорбционном слое. Схема реакции:**





Скорость реакции

$$W = k_{2\theta} \cdot \theta_A \cdot \theta_B = k_{2\theta} \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_A \cdot C_B}{(1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P)^2}. \quad (6.80)$$

Рассмотрим предельные случаи.

1. Реагенты А и В адсорбируются слабо, а продукт Р не адсорбируется, т. е.

$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \ll 1, \quad K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B \ll 1, \quad K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P = 0. \quad (6.81)$$

Тогда

$$W = k_{2\theta} \cdot K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_A \cdot C_B. \quad (6.82)$$

Реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов.

2. Реагент А адсорбируется сильно, а реагент В и продукт Р адсорбируются много слабее, чем А, т. е.

$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \gg 1, \quad K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \gg K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B, \quad K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P. \quad (6.83)$$

Тогда

$$W = k_{2\theta} \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}. \quad (6.84)$$

Реакция имеет первый порядок по реагенту В и минус первый порядок по веществу А. Физический смысл этого эффекта состоит в том, что реагент А «отравляет» катализатор путем вытеснения с его поверхности второго реагента В.

3. Реагенты А и В адсорбируются значительно более слабо, чем продукт Р, а продукт Р адсорбируется сильно, т. е.

$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A, \quad K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B \ll K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P$$

и

$$K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P \gg 1. \quad (6.85)$$

Тогда

$$W = k_{20} \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_A \cdot C_B}{(K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P)^2} \quad (6.86)$$

Реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов и минус второй порядок по продукту. Продукт «отравляет» катализатор путем вытеснения с его поверхности реагентов А и В.

### 6.5.8. Автокаталитические реакции

**Автокатализом** называется явление, состоящее в каталитическом действии на реакцию какого-либо из ее продуктов.

Для обычных каталитических реакций скорость максимальна в начальный момент времени  $t = 0$ . С ростом  $t$  она убывает вследствие расходования реагентов. Для автокаталитических реакций скорость вначале возрастает с ростом  $t$  вследствие образования все большего количества катализатора. Лишь на более поздней стадии она начинает уменьшаться вследствие уменьшения концентрации реагентов. Качественное различие между ходом кинетических кривых для обычной каталитической и автокаталитической реакций показано на рис. 6.12.

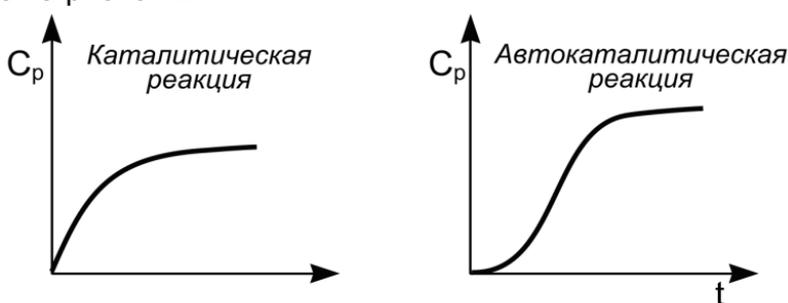
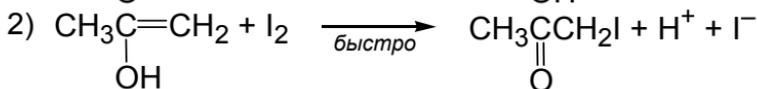


Рис. 6.12. Качественное различие между ходом кинетических кривых для обычной каталитической и автокаталитической реакций

Как видно из рисунка, кинетическая кривая для накопления продукта реакции Р в случае автокаталитической реакции имеет S-образный вид.

### Пример. Иодирование ацетона



Лимитирующая стадия 1 катализируется ионом  $\text{H}^+$ .

Рассмотрим простейшую автокаталитическую реакцию



для которой

$$\frac{dC_B}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B$$

и при  $t=0$   $C_A = a$ ,  $C_B = b$ .

Обозначим  $x = C_B - b = a - C_A$ .

Тогда кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b + x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k \cdot (x - a) \cdot (x + b); \quad (6.88)$$

↓

$$\int_0^x \frac{dx}{(x-a) \cdot (x+b)} = -k \int_0^t dt. \quad (6.89)$$

Напомним, что

$$\int \frac{Q(x)}{P(x)} dx = \int \frac{Q(x)}{(x-\alpha) \cdot (x-\beta)} dx = \int \frac{A}{x-\alpha} dx + \int \frac{B}{x-\beta} dx,$$

где

$$A = \frac{Q(\alpha)}{P'(\alpha)}, \quad B = \frac{Q(\beta)}{P'(\beta)}.$$

В нашем случае

$$\alpha = a, \quad \beta = -b, \quad Q(\alpha) = Q(\beta) = 1,$$

$$P'(x) = b + x + x - a = 2x + b - a,$$

$$P'(\alpha) = 2a + b - a = a + b,$$

$$P'(\beta) = -2b + b - a = -(a + b),$$

$$A = \frac{1}{a+b}, \quad B = -\frac{1}{a+b}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{a+b} \int_0^x \frac{dx}{x-a} - \frac{1}{a+b} \int_0^x \frac{dx}{x+b} = \\ &= \frac{1}{a+b} \cdot \left[ \ln \frac{x-a}{-a} - \ln \frac{x+b}{b} \right] = \frac{1}{a+b} \cdot \ln \frac{a-x}{b+x} \cdot \frac{b}{a}. \end{aligned} \quad (6.90)$$

При этом наше кинетическое уравнение

$$I = -k \int_0^t dt \quad (6.91)$$

принимает вид

$$k \cdot (a+b) \cdot t = \ln \left( \frac{b+x}{a-x} \cdot \frac{a}{b} \right),$$

↓

$$\boxed{x = \frac{b \{ \exp [k \cdot (a+b) \cdot t] - 1 \}}{1 + \frac{b}{a} \exp [k \cdot (a+b) \cdot t]}}. \quad (6.92)$$

Введем безразмерные переменные

$$\frac{x}{a} = \xi, \quad t \cdot k \cdot a = \tau, \quad \frac{b}{a} = \xi_0. \quad (6.93)$$

Тогда дифференциальное кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1 - \xi) \cdot (\xi_0 + \xi) , \quad (6.94)$$

а интегральное кинетическое уравнение принимает вид

$$\xi = \frac{\xi_0 [e^{(1+\xi_0)\tau} - 1]}{1 + \xi_0 \cdot e^{(1+\xi_0)\tau}} . \quad (6.95)$$

S-образная кинетическая кривая для  $\xi$  представлена на рис. 6.13.

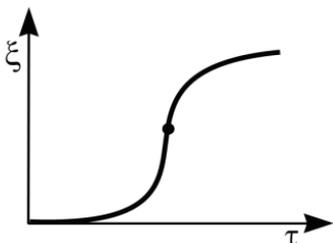


Рис. 6.13. S-образная кинетическая кривая для автокаталитической реакции  $A \longrightarrow B$  ( $\xi = x/a$  – безразмерный параметр)

Характерными особенностями этой кривой являются наличие **периода индукции**, в течение которого скорость реакции практически равна нулю, и точки перегиба. Наличие периода индукции обусловлено чрезвычайно медленной начальной скоростью реакции при малых  $\xi_0$ , т. е. малых начальных концентрациях В. Наличие точки перегиба отражает борьбу двух тенденций: ускорение реакции во времени из-за накопления катализатора В и ее замедление из-за расходования реагента А.

Положение точки перегиба ищем из условия

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} = 0, \quad \frac{d}{d\tau} \left( \frac{d\xi}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\xi} \left( \frac{d\xi}{d\tau} \right) \cdot \frac{d\xi}{d\tau} . \quad (6.96)$$

Но  $\frac{d\xi}{d\tau} > 0$  на всем протяжении процесса. Следовательно, условие точки перегиба принимает вид

$$\frac{d}{d\xi} \left( \frac{d\xi}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\xi} (1 - \xi) \cdot (\xi_0 + \xi) = (1 - \xi) \frac{d\xi}{d\tau} - (\xi_0 + \xi) \frac{d\xi}{d\tau} = 0 ,$$

$$1 - \xi - \xi_0 - \xi = 0, \quad 1 - \xi_0 - 2\xi = 0 ,$$

$$\xi = \frac{1 - \xi_0}{2}. \quad (6.97)$$

При малых  $\xi_0$

$$\xi \approx \frac{1}{2}, \quad (6.98)$$

т. е. точка перегиба соответствует моменту времени, когда половина исходного вещества превратилась в продукт.

К автокаталитическим реакциям можно условно отнести и автоколебательные реакции. Первая автоколебательная реакция – катализируемое ионами церия окисление лимонной кислоты броматом калия – была открыта Б. П. Белоусовым в 1951 г. К настоящему времени открыто значительное количество подобных систем; предполагается, что существование автоколебательных реакций частично объясняет периодичность функционирования живых организмов. Недавно были также обнаружены колебания в ходе многих гетерогенных каталитических реакций, в частности окисления СО на платине.

Возникновение колебательного режима протекания реакции требует присутствия в схеме реакции хотя бы одной автокаталитической стадии. Например, в реакции окисления броммалоновой кислоты броматом калия такой стадией является автоускорение восстановления бромата под действием  $\text{Br}^-$  (рис. 6.14).

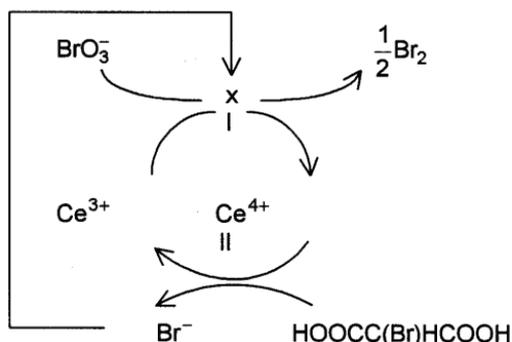
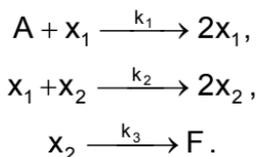


Рис. 6.14. Реакция Белоусова–Жаботинского

Наиболее простой механизм для реакции  $A \longrightarrow F$ , приводящий к осцилляциям, выглядит следующим образом:



Это схема Лотки–Вольтерра, используемая для объяснения колебания популяций, например, зайцев  $C_{x_1}$  и волков  $C_{x_2}$ . Ее отличие от всех ранее рассмотренных схем состоит в том, что здесь, при некоторых значениях параметров не существует **устойчивого стационарного состояния**, т. е. в системе обязательно будут возникать колебания  $C_{x_1}$  и  $C_{x_2}$ , даже если поддерживать концентрации  $C_A$  и  $C_F$  постоянными.

Рассмотрим метод анализа стационарного состояния на устойчивость.

Напишем кинетические уравнения для промежуточных реагентов:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{x_1}}{dt} &= k_1 C_A C_{x_1} - k_2 C_{x_1} C_{x_2}, \\ \frac{dC_{x_2}}{dt} &= k_2 C_{x_1} C_{x_2} - k_3 C_{x_2}. \end{aligned} \tag{6.99}$$

Предположим, что концентрации  $A$  и  $F$  изменяются мало в ходе реакции, тогда **стационарная точка** (т. е. стационарное состояние) системы определяется системой уравнений

$$\begin{cases} 0 = k_1 C_A C_{x_1} - k_2 C_{x_1} C_{x_2}, \\ 0 = k_2 C_{x_1} C_{x_2} - k_3 C_{x_2}, \end{cases} \tag{6.100}$$

имеющей единственное решение

$$\bar{C}_{x_1} = \frac{k_3}{k_2}, \quad \bar{C}_{x_2} = \frac{k_1 C_A}{k_2}. \quad (6.101)$$

Идеальная система может оставаться в этом состоянии неопределенно долго, однако в реальных системах всегда существуют флуктуации, выводящие из состояния равновесия. Если после такой флуктуации система стремится возвратиться в исходное стационарное состояние, то она является **устойчивой по Ляпунову**. В противном случае, систему называют **неустойчивой**.

Рассмотрим эволюцию системы (6.99) при небольшом отклонении от стационарного состояния

$$C_{x_1} = \bar{C}_{x_1} + \Delta_{x_1}, \quad C_{x_2} = \bar{C}_{x_2} + \Delta_{x_2},$$

причем  $\Delta_{x_1}, \Delta_{x_2} \ll \bar{C}_{x_1}, \bar{C}_{x_2}$ :

$$\begin{cases} \frac{dC_{x_1}}{dt} = \frac{d\Delta_{x_1}}{dt} = k_1 C_A (\bar{C}_{x_1} + \Delta_{x_1}) - k_2 (\bar{C}_{x_1} + \Delta_{x_1}) \cdot (\bar{C}_{x_2} + \Delta_{x_2}), \\ \frac{dC_{x_2}}{dt} = \frac{d\Delta_{x_2}}{dt} = k_2 (\bar{C}_{x_1} + \Delta_{x_1}) \cdot (\bar{C}_{x_2} + \Delta_{x_2}) - k_3 (\bar{C}_{x_2} + \Delta_{x_2}). \end{cases}$$

Раскрываем скобки и учитываем систему уравнений (6.100)

⇓

$$\begin{cases} \frac{d\Delta_{x_1}}{dt} = k_1 C_A \bar{C}_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_1} \bar{C}_{x_2} + k_1 C_A \Delta_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_2} \Delta_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_1} \Delta_{x_2} + k_2 \Delta_{x_1} \Delta_{x_2}, \\ \frac{d\Delta_{x_2}}{dt} = k_2 \bar{C}_{x_1} \bar{C}_{x_2} - k_3 \bar{C}_{x_2} + k_2 \bar{C}_{x_2} \Delta_{x_1} + k_2 \bar{C}_{x_1} \Delta_{x_2} - k_3 \Delta_{x_2} - k_2 \Delta_{x_1} \Delta_{x_2}. \end{cases}$$

Линеаризуем уравнения, т. е. воспользуемся малостью отклонений и пренебрежем квадратичными членами по  $\Delta_{x_i}$ :

$$\begin{cases} \frac{d\Delta_{x_1}}{dt} = k_1 C_A \Delta_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_2} \Delta_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_1} \Delta_{x_2}, \\ \frac{d\Delta_{x_2}}{dt} = k_2 \bar{C}_{x_2} \Delta_{x_1} + k_2 \bar{C}_{x_1} \Delta_{x_2} - k_3 \Delta_{x_2}. \end{cases}$$

Подставим стационарные концентрации промежуточных реагентов из выражений (6.101):

$$\begin{cases} \frac{d\Delta_{x_1}}{dt} = -k_3 \Delta_{x_2}, \\ \frac{d\Delta_{x_2}}{dt} = k_1 C_A \Delta_{x_1}. \end{cases} \quad (6.102)$$

Это система линейных дифференциальных уравнений, решение которой аналогично рассмотренному в разд. 3.3. Ее характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} 0 - \lambda & -k_3 \\ k_1 C_A & 0 - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + k_1 k_3 C_A = 0$$

имеет два мнимых собственных значения (поскольку константы скорости и концентрации неотрицательны)

$$\lambda = i\sqrt{k_1 k_3 C_A} = i\omega, \quad \lambda = -i\sqrt{k_1 k_3 C_A} = -i\omega.$$

Так как мы оперируем физическими величинами – концентрациями, решение системы должно быть действительным:

$$\Delta_{x_1} = a_{00} e^{i\omega t} + a_{01} e^{-i\omega t} = a'_{00} \cos(\omega t) + a'_{01} \sin(\omega t),$$

$$\Delta_{x_2} = a_{10} e^{i\omega t} + a_{11} e^{-i\omega t} = a'_{10} \cos(\omega t) + a'_{11} \sin(\omega t).$$

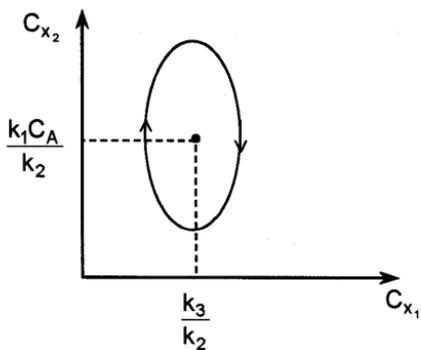


Рис. 6.15. Осцилляции концентраций реагентов  $x_1$  и  $x_2$  вокруг стационарного состояния

состояния выглядит так:

Мы получили удивительный результат – выведенная из состояния покоя система не возвращается назад, а начинает осциллировать около стационарной точки (рис. 6.15).

Таким образом, алгоритм анализа устойчивости стационарного

1) находим стационарные решения;

2) рассматриваем уравнения для малых отклонений вблизи стационарного состояния, т. е. линеаризуем систему, отбрасывая слагаемые, квадратичные по отклонениям от стационарного состояния;

3) находим собственные значения  $\lambda_i$  для полученной линейной системы дифференциальных уравнений;

4) если все действительные части собственных значений  $\text{Re}(\lambda_i) < 0$ , то стационарное состояние устойчиво, в противном случае возможны осцилляции;

5) повторяем пп. 2–4 для каждого стационарного состояния.

Полученные из анализа устойчивости заключения о поведении системы вблизи стационарного состояния справедливы только для малой окрестности стационарной точки. Хотя неустойчивость стационарного состояния (или нескольких стационарных состояний в сложных системах) является необходимым условием возникновения автоколебаний, точно ответить на вопрос, реализуется ли в рассматриваемом случае колебательный режим протекания реакции, можно только изучив поведение системы на всей фазовой плоскости. Для приведенной схемы Лотки–Вольтерра достаточно легко получить уравнения, связывающие между собой  $C_{x_1}$  и  $C_{x_2}$ . Для этого поделим уравнения (6.99) друг на друга

$$\frac{dC_{x_1}}{dC_{x_2}} = \frac{(k_1 C_A - k_2 C_{x_2}) \cdot C_{x_1}}{(k_2 C_{x_1} - k_3) \cdot C_{x_2}},$$

разделим переменные и проинтегрируем:

$$\frac{(k_2 C_{x_1} - k_3) \cdot dC_{x_1}}{C_{x_1}} = \frac{(k_1 C_A - k_2 C_{x_2}) \cdot dC_{x_2}}{C_{x_2}},$$

⇓

$$k_2 C_{x_1} - k_3 \ln(C_{x_1}) = k_1 C_A \ln(C_{x_2}) - k_2 C_{x_2} + \text{const.} \quad (6.103)$$

На рис. 6.16, а приведено семейство фазовых кривых, рассчитанных по формуле (6.103) для системы, имеющей стационарное состояние  $\bar{C}_{x_1} = 1$ ,  $\bar{C}_{x_2} = 1$ . На рис. 6.16, б для той же системы показаны осцилляции концентраций  $C_{x_1}$ ,  $C_{x_2}$  во времени при начальном условии  $C_{x_1} = 0.2$ ,  $C_{x_2} = 0.2$ , полученные численным интегрированием (6.99). Как следует из рис. 6.16, поведение системы вдали от стационарной точки качественно совпадает с ранее полученными результатами: фазовые траектории представляют собой ряд непересекающихся замкнутых кривых, соответствующих колебательному режиму реакции.

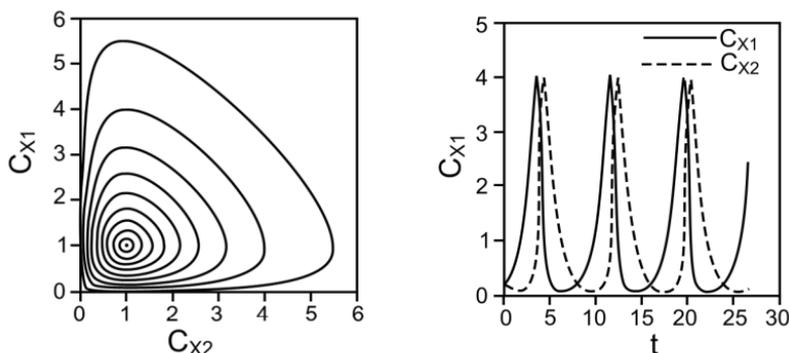
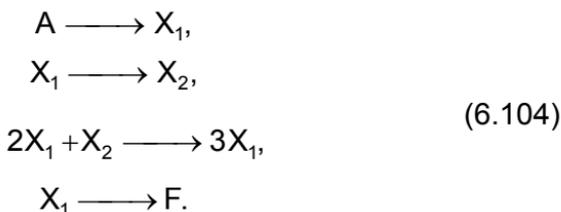


Рис. 6.16. Колебательный режим реакции в схеме Лотки–Вольтерра

Для более сложных систем возможны множественные стационарные состояния, устойчивые либо неустойчивые, а также другие стационарные решения, например **предельные циклы**. На рис. 6.17 изображена фазовая плоскость решений для кинетической схемы, предложенной Лефевром:



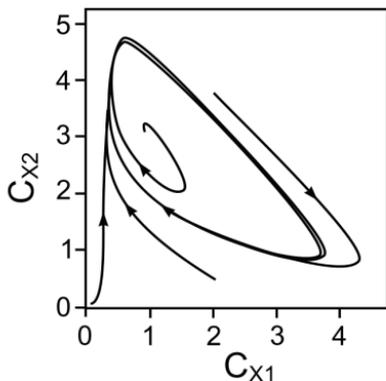


Рис. 6.17. Колебательный режим реакции в схеме Лефевра

Модели такого типа находят широкое применение при анализе биохимических процессов, поскольку позволяют качественно интерпретировать экспериментальные данные. При определенных значениях параметров данная кинетическая схема имеет одну неустойчивую стационарную точку и один устойчивый предельный цикл. Это означает, что независимо от начальных условий при

наблюдении в течение некоторого промежутка времени описываемая схемой (6.104) система перейдет к единственно возможному колебательному режиму реакции со строго определенными периодом и амплитудой колебаний промежуточных компонентов  $X_1$  и  $X_2$ .

## Глава 7

### Цепные реакции

**Цепные реакции** – это химические процессы, в которых превращение исходных веществ в конечные продукты осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов (или атомов), идущих с сохранением свободной валентности.

Свободные радикалы, участвующие в цепной реакции, часто называют **активными центрами** цепной реакции.

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций:

1) окисление молекулярным кислородом, в том числе горение;

2) галоидирование многих соединений;

3) некоторые реакции термического распада, например пиролиз углеводородов;

4) многие реакции полимеризации.

Любая цепная реакция обязательно включает три основных стадии: зарождение, продолжение и обрыв цепи.

**Зарождением (иницированием) цепей** называется стадия цепной реакции, в которой образуются свободные радикалы из валентно-насыщенных молекул исходных веществ.

**Реакциями продолжения цепей** называются стадии цепной реакции, идущие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции.

**Обрывом цепей** называются стадии цепной реакции, приводящие к исчезновению свободной валентности.

В некоторых цепных реакциях наряду с элементарными стадиями зарождения, продолжения и обрыва цепей происходят процессы с участием активных центров или стабильных продуктов реакции, идущие с увеличением числа активных центров – атомов и свободных радикалов.

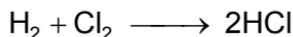
Элементарная стадия цепной реакции, в которой превращение активных промежуточных частиц или реакционноспособных продуктов реакции приводит к увеличению числа свободных радикалов или атомов, называется **разветвлением цепи**.

Цепные реакции, в которых отсутствует стадия разветвления цепей, называются **неразветвленными цепными реакциями**. Цепные реакции, в которых имеется стадия разветвления, называются **разветвленными цепными реакциями**.

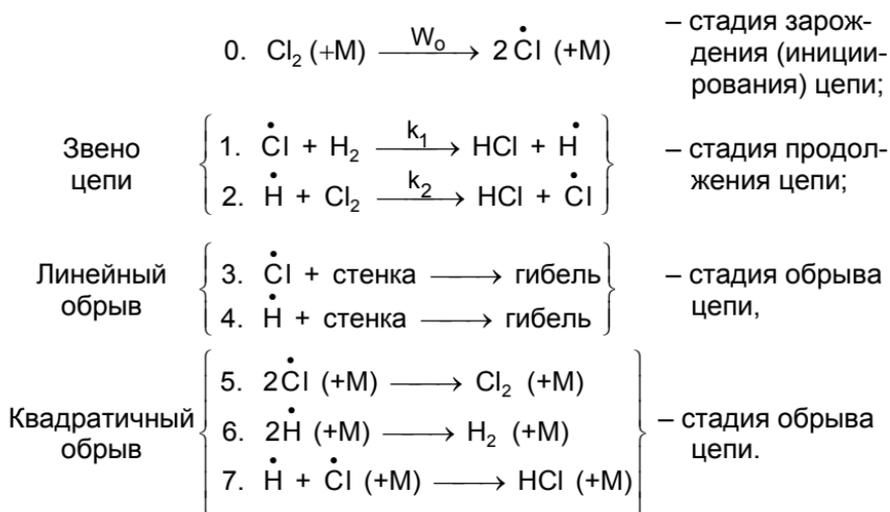
## § 7.1. Неразветвленные цепные реакции

Классическим примером неразветвленных цепных реакций является хлорирование водорода.

Простая бимолекулярная реакция



не идет из-за запрета симметрии (отсутствует перекрывание между НОМО и LUMO орбиталями реагентов). Основным каналом реакции является превращение по следующему неразветвленному цепному механизму:



### 7.1.1. Реакции зарождения цепи

Примеры:

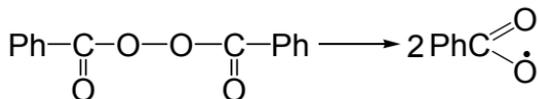
1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \longrightarrow \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \text{I}^*$  – гомолитическая диссоциация с разрывом наименее прочной связи C–I ( $D \approx 210\text{--}230$  кДж / моль). Энергия активации  $E \approx D$ ;

2)  $\text{Cl}_2 + \text{стенка} \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{l} + \text{Cl}_{\text{адс}}$  – гетерогенная реакция диссоциации;

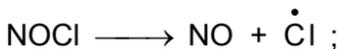
3)  $\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow 2\dot{\text{C}}\text{l}$  – инициирование светом;

4)  $\text{Hg} + h\nu \longrightarrow \text{Hg}^*$ ,  
 $\text{Hg}^* + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \dot{\text{C}}_3\text{H}_7 + \dot{\text{H}} + \text{Hg}$  } – фотосенсибилизированное инициирование;

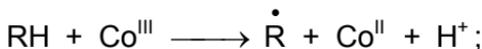
5) распад инициатора, вводимого в систему в виде добавки:



или



6) реакции переноса электрона с участием инициатора:



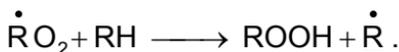
7) инициирование в бимолекулярных реакциях:



Энергия активации  $E = D(\text{R}-\text{H}) - D(\text{OH})_{\text{HO}_2} < D(\text{R}-\text{H})$ .

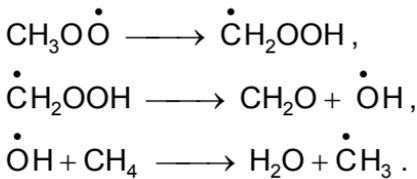
### 7.1.2. Реакции продолжения цепи

Примеры последовательности **реакций продолжения**, образующих **звено цепи**:

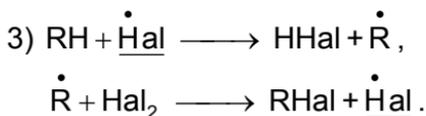


Такие звенья реализуются в реакциях окисления углеводов и альдегидов ( $\dot{\text{R}}$  – радикал углеводорода или альдегида).

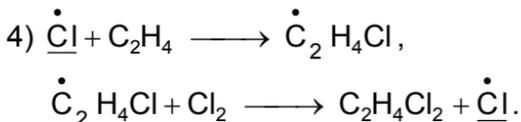




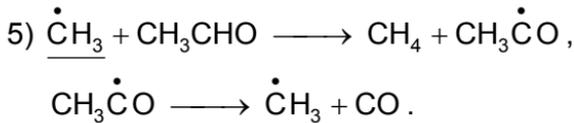
Такое звено реализуется при окислении (горении) метана.



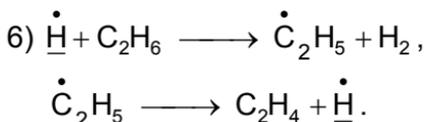
Такие звенья реализуются при галогенировании углеводородов и водорода.



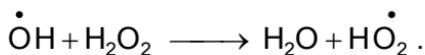
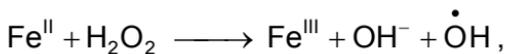
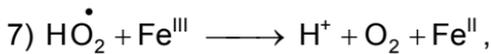
Такого рода звенья реализуются при галогенировании олефинов.



Такого рода звенья реализуются при термическом распаде карбонильных соединений.



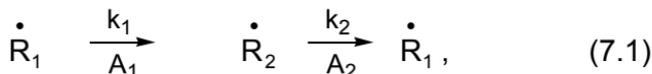
Такого рода звенья реализуются при термическом распаде углеводородов (пиролизе).



Такого рода звенья с участием соединений переходного металла реализуются в так называемых **цепнокаталитических процессах**. В этих процессах соединения металлов являются **катализатором**, обеспечивающим возможность реализации цепного механизма.

В результате последовательности реакций продолжения, образующих звено цепи, вновь возникает свободный радикал, начавший эту последовательность.

Важной характеристикой является **время развития звена**  $\tau_{\text{зв}}$ . Если звено цепи представить в виде последовательности реакций



то  $\tau_{\text{зв}}$  будет равно сумме времени жизни радикалов  $\dot{\text{R}}_1$  и  $\dot{\text{R}}_2$ :

$$\tau_{\text{зв}} = \tau(\dot{\text{R}}_1) + \tau(\dot{\text{R}}_2). \quad (7.2)$$

Времена жизни радикалов

$$\tau(\dot{\text{R}}_1) = (k_1 \cdot C_{A_1})^{-1} \quad \text{и} \quad \tau(\dot{\text{R}}_2) = (k_2 \cdot C_{A_2})^{-1}, \quad (7.3)$$

где  $C_{A_1}$  и  $C_{A_2}$  – концентрации насыщенных молекул, по реакциям с которыми гибнут радикалы.

Величины

$$a_1 = k_1 \cdot C_{A_1} \quad \text{и} \quad a_2 = k_2 \cdot C_{A_2} \quad (7.4)$$

называют **кинетическими коэффициентами**.

Например, для реакции хлорирования водорода кинетические коэффициенты

$$a_1 = k_1 \cdot C_{H_2} \quad \text{и} \quad a_2 = k_2 \cdot C_{Cl_2} \quad (7.5)$$

и

$$\tau_{зв} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} = \frac{1}{k_1 \cdot C_{H_2}} + \frac{1}{k_2 \cdot C_{Cl_2}}. \quad (7.6)$$

Часто время жизни одного из радикалов, например  $\dot{R}_1$ , намного превосходит время жизни другого радикала. Тогда время развития звена будет равняться времени жизни долгоживущего радикала. В этом смысле можно говорить, что радикал  $\dot{R}_1$  лимитирует развитие цепи, т. е. реакция с участием радикала  $\dot{R}_1$  является лимитирующей.

Например, для реакции между  $H_2$  и  $Cl_2$  константа скорости стадии 2 намного превышает константу скорости стадии 1. Это обусловлено тем, что энергия диссоциации

$$D(H-H) = 104 \text{ ккал / моль} = 435 \text{ кДж / моль}$$

намного превосходит энергию диссоциации

$$D(Cl-Cl) = 57 \text{ ккал / моль} = 238 \text{ кДж / моль}.$$

Поэтому энергия активации  $E_1$  существенно превышает энергию активации  $E_2$  и, следовательно,

$$k_1 \ll k_2.$$

Это означает, что при соизмеримых концентрациях

$$C_{H_2} \approx C_{Cl_2},$$

т. е. для состава смеси, не слишком отличающегося от стехиометрического, выполняется условие

$$k_1 \cdot C_{H_2} = a_1 = \frac{1}{\tau(Cl)} \ll \frac{1}{\tau(H)} = a_2 \cdot k_2 \cdot C_{Cl_2},$$

$$\Downarrow$$

$$\tau_{Cl} \gg \tau_H.$$

Как видим, в этом случае развитие цепи лимитирует атом  $\dot{Cl}$ .

Начавшись с образования свободного радикала в стадии зарождения цепи, звено цепи будет повторяться многократно, пока свободные радикалы не погибнут в реакциях обрыва цепи. Число этих повторов от момента зарождения цепи до момента ее обрыва называют **длиной цепи**. В цепных неразветвленных реакциях длина цепи может изменяться от нескольких единиц до  $10^6$ .

Длину цепи можно вычислить из соотношения

$$v = \frac{W_{\text{продолжения}}}{W_{\text{обрыва}}}. \quad (7.7)$$

При стационарном протекании неразветвленной цепной реакции

$$W_{\text{обрыва}} = W_{\text{зарождения}}. \quad (7.8)$$

Поэтому  $v$  можно вычислить также и из соотношения

$$v = \frac{W_{\text{продолжения}}}{W_{\text{зарождения}}}. \quad (7.9)$$

Скорость неразветвленной цепной реакции в целом

$$W = W_{\text{зарождения}} \cdot v. \quad (7.10)$$

### 7.1.3. Реакции обрыва цепи

Различают два типа реакций обрыва цепи: **реакции линейного обрыва** и **реакции квадратичного обрыва**.

Реакциями линейного и квадратичного обрыва называются реакции обрыва цепи, скорость которых пропорциональна

концентрации свободных радикалов в первой и второй степени соответственно.

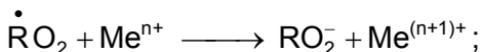
### А. Реакции линейного обрыва

Линейный обрыв цепи возможен в результате:

1) захвата свободных радикалов стенками реакционного сосуда



2) взаимодействия свободных радикалов с соединениями металлов переменной валентности. Например:



3) взаимодействия свободных радикалов с молекулами, приводящего к образованию менее активных свободных радикалов. Например:



Такой путь обрыва называется обрывом цепи на молекулах **ингибитора**.

**Ингибиторы цепных реакций** – это вещества, добавление которых в идущую цепную реакцию приводит к замене активных свободных радикалов, ведущих цепь, на малоактивные радикалы, не способные продолжать цепь. Например, кислород  $O_2$  является ингибитором для цепной реакции хлорирования  $H_2$ , так как он переводит активный радикал  $\dot{H}$  в малоактивный радикал  $\dot{H}O_2$ , неспособный участвовать в реакции продолжения цепи с молекулой  $Cl_2$ .

### Б. Диффузионный и кинетический контроль реакций линейного обрыва на стенках

Реакция гибели свободных радикалов на стенке реакционного сосуда состоит из двух стадий: стадии приближения к поверхности путем диффузии и стадии взаимодействия с поверхностью.

В соответствии с данными разд. 2.3.1, константа скорости гибели радикалов  $k_r$  в этом случае может быть представлена в виде

$$k_r = \frac{k_d \cdot k}{k_d + k}, \quad (7.11)$$

или

$$\frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k}, \quad (7.12)$$

где  $k_d$  – константа скорости стадии диффузии, а  $k$  – константа скорости стадии взаимодействия с поверхностью.

**Константа скорости взаимодействия с поверхностью** представляет собой константу  $k$  в выражении

$$\frac{dC_R}{dt} = -k \cdot C_R \quad (7.13)$$

для скорости линейного обрыва на стенке.

Согласно данным разд. 2.1.2 (пункт «а») и разд. 4.5.7 (п. 4), константу  $k$  можно представить в виде

$$k = k_S \cdot \frac{S}{V}, \quad (7.14)$$

где  $S$  – площадь поверхности реакционного сосуда;  $V$  – его объем;  $k_S$  – константа скорости элементарной реакции между

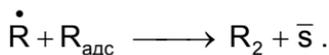
$\dot{R}$  и активным центром поверхности.

Предполагается, что первым этапом взаимодействия между  $\dot{R}$  и стенкой является адсорбция.



Она приводит к тому, что центры адсорбции насыщаются частицами  $R_{\text{адс}}$ . Дальнейшее взаимодействие между радикалами

$\dot{R}$  и стенкой можно представить в виде



Более медленная из этих двух реакций и будет лимитировать кинетику процесса взаимодействия  $\dot{R}$  со стенкой.

В рамках теории соударения константа скорости  $k_s$  по своему физическому смыслу является частотой активных столкновений частиц  $\dot{R}$  с  $1 \text{ см}^2$  поверхности стенки при концентрации в газовой фазе  $C_R = 1 \text{ см}^{-3}$ . Как известно из курса молекулярной физики, эта частота равняется

$$k_s = \frac{\bar{V}}{4} \cdot e^{-E/RT}, \quad (7.15)$$

где  $\frac{\bar{V}}{4}$  – фактор соударений, т. е. число соударений частицы

$\dot{R}$  с единицей поверхности в единицу времени;  $\bar{V}$  – средняя арифметическая скорость частиц  $\dot{R}$  в газовой фазе;  $E$  – энергия активации для взаимодействия  $\dot{R}$  с центром адсорбции  $\bar{s}$  или с  $R_{\text{адс}}$ .

Обозначив вероятность гибели на поверхности  $e^{-E/RT}$  через  $\varepsilon$ , получим

$$k = k_s \cdot \frac{S}{V} = \frac{\varepsilon \bar{V}}{4} \cdot \frac{S}{V}.$$

**Диффузионную константу скорости  $k_d$**  можно представить в виде

$$k_d = \frac{\alpha \cdot D}{L^2}, \quad (7.16)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии свободных радикалов  $\dot{R}$  в газе;  $L$  – линейный размер реакционного сосуда;  $\alpha$  – численный коэффициент, величина которого зависит от геометриче-

ской формы сосуда и может быть найдена из решения диффузионно-кинетического уравнения (см. разд. 2.3.1). Например, для сосудов, имеющих форму сферы или бесконечно длинного цилиндра,  $\alpha = 60$  и  $\alpha = 32$ , если в качестве  $L$  использовать диаметр  $d$  сферы или цилиндра.

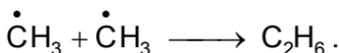
## В. Реакции квадратичного обрыва

Поскольку в результате каждого элементарного акта квадратичного обрыва цепи гибнут два активных центра, то выражение для скорости квадратичного обрыва будет иметь вид

$$W = 2 k_r \cdot C_R^2. \quad (7.17)$$

Различают два типа процессов квадратичного обрыва: **рекомбинация и диспропорционирование**.

Пример рекомбинации:



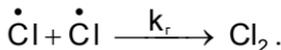
Пример диспропорционирования:



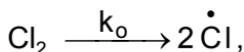
Квадратичный обрыв цепей является основным путем гибели свободных радикалов в цепных реакциях, протекающих в жидкой фазе и в газовой фазе при больших давлениях, когда диффузия свободных радикалов к стенке затруднена.

Квадратичный обрыв цепей в реакциях между атомами или свободными радикалами может происходить в бимолекулярных или тримолекулярных реакциях, в зависимости от того, какая из двух стадий – собственно рекомбинация или отвод энергии, выделившейся при рекомбинации, лимитирует рекомбинацию.

Рассмотрим это явление на примере рекомбинации атомов  $\dot{C}I$ . Если лимитирует собственно рекомбинация, а отвод энергии рекомбинации достаточно быстр, то реакция обрыва цепи будет бимолекулярным процессом.



При этом термическая реакция зарождения цепи будет лимитироваться собственно распадом молекулы  $\text{Cl}_2$ :

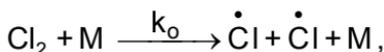


а не подводом к ней энергии, так что будет выполняться условие

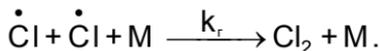
$$\frac{C_{\dot{\text{Cl}}}^2}{C_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_o}{k_r} = K_{\text{равн}}.$$

Очевидно, что такие механизмы обрыва и зарождения в соответствии с теорией мономолекулярных реакций Линдемана (см. § 4.6) будут выполняться при достаточно высоких давлениях (на практике для рекомбинации атомов и обратной ей реакции распада двухатомных молекул при  $P > 10^3 - 10^4$  атм).

При более низких давлениях и диссоциация молекулы  $\text{Cl}_2$ , и рекомбинация атомов  $\dot{\text{Cl}}$  будут лимитироваться процессами обмена энергии. В этих условиях реакцию зарождения цепи при термическом распаде молекулы  $\text{Cl}_2$  следует записать как бимолекулярный процесс



а реакцию квадратичного обрыва – как тримолекулярный процесс



При этом для стационарного режима цепной реакции, как и в предыдущем случае, выполняется условие

$$\frac{C_{\dot{\text{Cl}}}^2}{C_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_o}{k_r} = K_{\text{равн}}.$$

Последнее условие прямо следует из уравнения

$$\begin{aligned}
 W_o &= W_r, \\
 \Downarrow \\
 2 k_r \cdot C_{Cl}^2 \cdot C_M &= 2 k_o \cdot C_{Cl_2} \cdot C_M, \\
 \Downarrow \\
 \frac{C_{Cl}^2}{C_{Cl_2}} &= \frac{k_o}{k_r}.
 \end{aligned}$$

Отметим, что при фотохимическом зарождении цепи



со скоростью, превышающей скорость термического распада молекулы  $Cl_2$ , концентрация атомов  $\dot{Cl}$  будет сверхравновесной. При этом квадратичный обрыв цепи при  $P < 10^3 - 10^4$  атм по-прежнему будет происходить в тримолекулярной реакции с участием третьей частицы  $M$ .

#### 7.1.4. Стационарный режим реакции

В стационарном режиме скорость зарождения цепи  $W_o$  должна быть равна скорости обрыва  $W_r$ :

$$W_o = W_r.$$

При этом следует иметь в виду, что основной вклад в  $W_r$  обычно вносят процессы гибели того радикала, который лимитирует развитие цепи.

Например, для реакции хлорирования  $H_2$  в стационарном режиме должно выполняться условие

$$\begin{aligned}
 W_1 &= W_2, \\
 \Downarrow \\
 k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{Cl} &= k_2 \cdot C_{Cl_2} \cdot C_H.
 \end{aligned}$$

Как было показано выше,

$$k_1 \ll k_2.$$

Поэтому для состава реакционной смеси, близкого к стехиометрическому, т. е. при

$$C_{H_2} \approx C_{Cl_2},$$

имеем

$$\frac{C_{Cl}}{C_H} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{Cl_2}}{C_{H_2}} \gg 1,$$

$$\Downarrow$$

$$C_{Cl} \gg C_H.$$

При выполнении последнего условия основной вклад в обрыв цепи будут вносить процессы 3 и 5 (см. начало § 7.1).

Тогда условие

$$W_o = W_r$$

принимает вид

$$2k_o \cdot C_{Cl_2} = k_3 \cdot C_{Cl} + 2k_5 \cdot C_{Cl}^2. \quad (7.18)$$

В этом выражении константы  $k_o$  и  $k_5$  могут содержать в качестве сомножителей концентрацию  $C_M$ , если распад молекулы

$Cl_2$  и рекомбинация атомов  $\dot{Cl}$  лимитируется соответственно подводом и отводом энергии.

1) Если выполняется условие

$$k_3 \cdot C_{Cl} \gg 2k_5 \cdot C_{Cl}^2, \quad (7.19)$$

т. е. преобладает линейный обрыв, то условие  $W_o = W_r$  при термическом иницировании трансформируется в

$$2k_o \cdot C_{Cl_2} = k_3 \cdot C_{Cl},$$

$$\Downarrow$$

$$C_{\text{Cl}} \cdot = \frac{2k_0 \cdot C_{\text{Cl}_2}}{k_3} \quad (7.20)$$

При этом для скорости образования продукта реакции HCl имеем

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = W_1 + W_2 = 2W_1 = 2k_1 \cdot C_{\text{Cl}} \cdot C_{\text{H}_2} = \frac{4k_0 \cdot k_1}{k_3} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2} \quad (7.21)$$

Если реакция распада  $\text{Cl}_2$  на два атома  $\dot{\text{Cl}}$  идет под действием света (т. е. имеет место фотохимическое инициирование цепи), то

$$W_0 \sim I,$$

где  $I$  – интенсивность света. В этих условиях скорость реакции также пропорциональна  $I$ :

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \sim W_0 \sim I.$$

2) Если выполняется условие

$$k_3 \cdot C_{\text{Cl}} \cdot \ll 2k_5 \cdot C_{\text{Cl}}^2, \quad (7.22)$$

т. е. преобладает квадратичный обрыв, то условие  $W_0 = W_r$  при термическом инициировании имеет вид

$$2k_0 \cdot C_{\text{Cl}_2} = 2k_5 \cdot C_{\text{Cl}}^2,$$

⇓

$$C_{\text{Cl}} \cdot = \sqrt{\frac{k_0}{k_5} \cdot C_{\text{Cl}_2}} \quad (7.23)$$

При этом

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = 2W_1 = 2k_1 \cdot \sqrt{\frac{k_0}{k_5}} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{C_{\text{Cl}_2}} \quad (7.24)$$

Если цепь инициируется фотохимически, то

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \sim \sqrt{W_0} \sim \sqrt{I}.$$

Как видим, из зависимости скорости реакции от  $I$  можно экспериментально определить, какой именно обрыв (линейный или квадратичный) является преобладающим в конкретных условиях протекания реакции.

Если выполняется условие

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \sim I,$$

то преобладает линейный обрыв.

Если выполняется условие

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \sim \sqrt{I},$$

то преобладает квадратичный обрыв.

### **7.1.5. Выражение для средней длины цепи**

Средняя длина цепи

$$v = \frac{W_{\text{продолжения}}}{W_r}. \quad (7.25)$$

В стационарном режиме

$$W_r = W_0, \quad W_{\text{продолжения}} = W_1 = W_2,$$

поэтому можно также записать, что

$$v = \frac{W_1}{W_r} = \frac{W_1}{W_0} = \frac{W_2}{W_r} = \frac{W_2}{W_0}. \quad (7.26)$$

Для рассматриваемой реакции хлорирования  $\text{H}_2$  имеем

$$v = \frac{W_1}{W_0} = \frac{k_1 \cdot C_{\cdot} \cdot C_{\text{H}_2}}{2 k_0 \cdot C_{\text{Cl}_2}}.$$

Подставляя в это выражение стационарную концентрацию  $C_{\dot{\text{Cl}}}$  для случая линейного обрыва, получаем

$$v = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2}}{2k_0 \cdot C_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{2k_0 \cdot C_{\text{Cl}_2}}{k_3} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2}}{k_3} \quad (7.27)$$

В последнем выражении числитель характеризует вероятность того, что атом  $\dot{\text{Cl}}$  вступит в реакцию продолжения цепи, а знаменатель – вероятность того, что атом  $\dot{\text{Cl}}$  вступит в реакцию линейного обрыва цепи.

При подстановке в выражение для  $v$  стационарной концентрации  $C_{\dot{\text{Cl}}}$  для случая квадратичного обрыва получаем

$$v = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2}}{2k_0 \cdot C_{\text{Cl}_2}} \cdot \sqrt{\frac{k_0}{k_5}} \cdot \sqrt{C_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2}}{2\sqrt{k_0 k_5} \cdot \sqrt{C_{\text{Cl}_2}}} \quad (7.28)$$

В этом выражении вновь числитель характеризует вероятность того, что атом  $\dot{\text{Cl}}$  вступит в реакцию продолжения цепи, а знаменатель

$$2\sqrt{k_0 \cdot k_5 \cdot C_{\text{Cl}_2}} = 2k_5 \cdot C_{\dot{\text{Cl}}}$$

характеризует вероятность того, что атом  $\dot{\text{Cl}}$  вступит в реакцию квадратичного обрыва цепи с другим атомом  $\dot{\text{Cl}}$ .

### **7.1.6. Нестационарный режим реакции**

Поскольку при  $t = 0$  концентрация свободных радикалов в системе равна нулю, то должен существовать временной интервал, в течение которого концентрация радикалов достигает стационарного значения.

Чтобы найти характеристическое время, за которое неразветвленная цепная реакция выходит на стационарный режим, воспользуемся методом **квазистационарных концентраций**. Сущность этого метода состоит в том, что нулю полагаются

равными первые производные по времени от концентраций всех промежуточных активных частиц, кроме одной – лимитирующей. При этом многоцентровая кинетическая задача приближенно сводится к одноцентровой.

Например, для реакции хлорирования  $H_2$  лимитирующим активным центром является атом  $\dot{Cl}$ . Согласно методу квазистационарных концентраций, при линейном обрыве цепи имеем

$$\frac{dC_{\dot{H}}}{dt} = k_1 \cdot C_{\dot{Cl}} \cdot C_{H_2} - k_2 \cdot C_{\dot{H}} \cdot C_{Cl_2} = 0; \quad (7.29)$$

$$\frac{dC_{\dot{Cl}}}{dt} = 2k_0 \cdot C_{Cl_2} - k_1 \cdot C_{\dot{Cl}} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_{\dot{H}} \cdot C_{Cl_2} -$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_0$$

$$(7.30)$$

$$- k_3 \cdot C_{\dot{Cl}} = 2k_0 \cdot C_{Cl_2} - k_3 \cdot C_{\dot{Cl}} \neq 0$$

Последнее уравнение является частным случаем кинетического уравнения для концентрации лимитирующего активного центра  $\dot{R}$  в условиях линейного обрыва:

$$\frac{dC_{\dot{R}}}{dt} = W_0 - g \cdot C_{\dot{R}}, \quad (7.31)$$

где  $W_0$  – скорость зарождения;  $g$  – константа скорости гибели активного центра  $\dot{R}$ ;  $C_{\dot{R}}$  – его концентрация.

Характеристическое время выхода на стационарный режим (см. разд. 2.2.3)

$$\tau_{ст} = \frac{1}{g}. \quad (7.32)$$

При достижении стационарного режима

$$W_0 = g \cdot \bar{C}_{\dot{R}}; \quad (7.33)$$

$$\Downarrow$$

$$\bar{C}_{\dot{R}} = \frac{W_o}{g}. \quad (7.34)$$

Для рассматриваемого примера реакции между  $H_2$  и  $Cl_2$  имеем

$$\bar{C}_{\dot{R}} = C_{\dot{Cl}} = \frac{W_o}{g} = \frac{2k_o \cdot C_{Cl_2}}{k_3}$$

и

$$\tau_{ст} = \frac{1}{k_3} = \frac{k_1 \cdot C_{H_2}}{k_3} \cdot \frac{1}{k_1 \cdot C_{H_2}} = v \cdot \tau_{Cl} = v \cdot \tau_{эв}. \quad (7.35)$$

Напомним, что  $\tau_{эв} = \tau_{Cl}$ , так как  $\dot{Cl}$  является лимитирующим активным центром.

Как видим, характеристическое время выхода на стационарный режим  $\tau_{ст}$  связано с характеристическим временем развития звена  $\tau_{эв}$  соотношением  $\tau_{ст} = v \cdot \tau_{эв}$ .

## **§ 7.2. Разветвленные цепные реакции**

### **7.2.1. Критические явления в химической кинетике**

В некоторых экзотермических реакциях наблюдаются так называемые критические явления. Эти явления состоят в резком переходе от полной инертности реагентов к быстрому их взаимодействию при очень малом изменении таких параметров, как общее давление, концентрация реагентов, размер реакционного сосуда, температура.

Тот факт, что критические явления наблюдаются только для экзотермических реакций, указывает на связь этих явлений с запасом химической энергии у реагентов. Химическая энергия, запасенная в реагентах, может трансформироваться в три формы энергии.

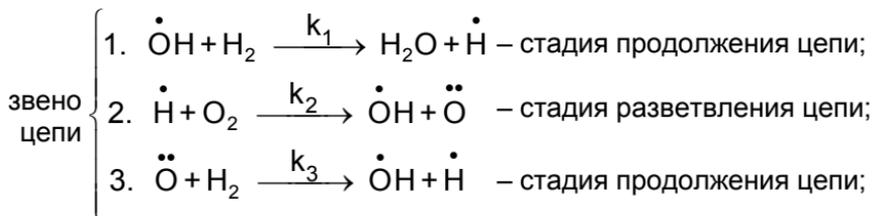
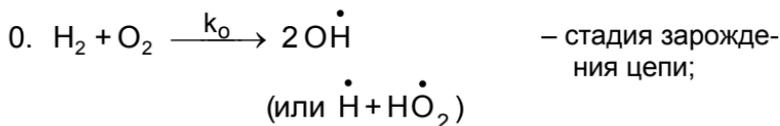
1. В химическую энергию активных промежуточных частиц. Такая трансформация имеет место в классических разветвленных цепных реакциях.

2. В тепловую энергию одновременно возбуждаемых поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул. Такая трансформация имеет место при тепловом взрыве.

3. В энергию некоторых селективно возбуждаемых внутренних степеней свободы реагентов и продуктов реакции. Такая трансформация имеет место в цепных реакциях с энергетическим разветвлением. К ним относятся некоторые газофазные реакции фторирования.

Критические явления возникают тогда, когда переход химической энергии в одну из указанных трех форм оказывает ускоряющее воздействие на реакцию. Другими словами, они возникают тогда, когда имеется положительная обратная связь между скоростью преобразования химической энергии реагентов (т. е. скоростью реакции) и количеством энергии, перешедшей в одну из трех указанных форм. При наличии положительной обратной связи критическое явление возникает вследствие того, что энергия в виде одной из трех упомянутых выше форм генерируется в ходе реакции быстрее, чем релаксирует. В результате она накапливается и приводит к автоускорению процесса.

Основные кинетические особенности химических реакций, демонстрирующих критические явления, рассмотрим на примере хорошо изученной реакции окисления водорода кислородом. Эта реакция протекает по следующему механизму:



4.  $\dot{H} + \text{стенка} \longrightarrow \text{гибель}$  – стадия линейного обрыва цепи на стенке;
5.  $\dot{H} + O_2 + M \longrightarrow H\dot{O}_2 + M$  – стадия линейного обрыва цепи в объеме.

Этот механизм является упрощенным, но достаточным для выяснения основных черт реакции между  $H_2$  и  $O_2$ . В механизме учитывается обрыв цепи только в реакциях атомов  $\dot{H}$ . Это обусловлено тем, что среди реакций 1–3 самая маленькая константа скорости наблюдается для реакции 2, т. е. выполняются условия  $k_2 \ll k_1$  и  $k_2 \ll k_3$ .

В этих условиях при не слишком сильно различающихся концентрациях  $H_2$  и  $O_2$ , т. е. при  $C_{H_2} \approx C_{O_2}$ , должны выполняться условия

$$C_{\dot{H}} \gg C_{OH} \quad \text{и} \quad C_{\dot{H}} \gg C_{\ddot{O}},$$

и по этой причине именно гибель атомов  $\dot{H}$  будет вносить основной вклад в обрыв цепи.

Таким образом, развитие звена цепи в рассматриваемой реакции лимитируется активными центрами  $\dot{H}$ .

### 7.2.2. Реакция разветвления цепей

Принципиальное отличие механизма окисления  $H_2$  от механизма хлорирования  $H_2$  заключается в том, что в звене цепи реакции окисления присутствует стадия 2, являющаяся реакцией разветвления цепи. В этой реакции расходуется один активный центр (атом  $\dot{H}$ ), а образуется три активных центра (свободный радикал  $\dot{OH}$  и атом  $\ddot{O}$ , являющийся бирадикалом). В последующей стадии 3, являющейся реакцией продолжения цепи, бирадикал  $\ddot{O}$  взаимодействует с молеку-

лой  $\text{H}_2$  с образованием двух монадикалов: атома  $\dot{\text{H}}$  и радикала  $\dot{\text{O}}\text{H}$ .

Размножение свободных валентностей в стадии 2 становится возможным по следующей причине. В реакции 0 зарождения цепи образуются высоко реакционноспособные частицы – свободные радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , обладающие большим запасом химической энергии. В стадии 1 химическая энергия  $\dot{\text{O}}\text{H}$  трансформируется в химическую энергию другой активной частицы – атома  $\dot{\text{H}}$ . В стадии 2 эта энергия используется для размножения активных частиц. Размножение активных частиц в каждом звене цепи, состоящем из стадий 1–3, приводит к лавинообразному росту скорости реакции. При этом следует иметь в виду, что движущей силой реакции в целом, обеспечивающей возможность разветвленного цепного механизма, является большой тепловой эффект реакции



Весь этот тепловой эффект выделяется в рассматриваемой реакции именно в виде тепла. Но на промежуточных стадиях этот тепловой эффект не выделяется целиком, а расходуется главным образом на образование активных промежуточных частиц  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{H}}$  и  $\ddot{\text{O}}$ .

Действительно, в рассматриваемом механизме реакции окисления  $\text{H}_2$  продукт реакции – молекула  $\text{H}_2\text{O}$  – образуется в стадии 1. Однако выделяющееся в этой стадии тепло

$$\begin{aligned} Q &= -\Delta H = D_{\text{H}_2\text{O}}(\text{O}-\text{H}) - D_{\text{H}_2}(\text{H}-\text{H}) = \\ &= (497-435) \text{ кДж / моль} = 62 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

значительно меньше теплоты образования  $\text{H}_2\text{O}$  из элементов

$$-\Delta H_{298}^{(0)}(\text{H}_2\text{O}) = 242 \text{ кДж / моль}.$$

Разность между  $-\Delta H_{298}^{(0)}$  и  $Q$ :

$$-\Delta H_{298}^{(0)}(\text{H}_2\text{O}) - Q = (242 - 62) \text{ кДж/моль} = 180 \text{ кДж/моль}$$

расходуется вначале на размножение активных частиц, которые в конце концов гибнут, приводя к образованию молекул  $\text{H}_2\text{O}$  по реакции 1. При этом запасенная в активных частицах химическая энергия в конечном итоге превращается в тепло.

### 7.2.3. Кинетика цепных разветвленных реакций

Исследуем кинетику окисления  $\text{H}_2$  для приведенного выше механизма в рамках квазистационарного приближения:

$$0 = \frac{dC_{\text{OH}}}{dt} = 2W'_0 - k_1 \cdot C_{\text{OH}} \cdot C_{\text{H}_2} + k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{O}_2} + k_3 \cdot C_{\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2};$$

$$0 = \frac{dC_{\text{O}}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{O}_2} - k_3 \cdot C_{\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2}; \quad (7.37)$$

$$0 \neq \frac{dC_{\text{H}}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{OH}} \cdot C_{\text{H}_2} - k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{O}_2} + k_3 \cdot C_{\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{M}}) \cdot C_{\text{H}} \quad (7.38)$$

( $W'_0$  – скорость расходования  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в реакции 0)

$$k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{O}_2} = k_3 \cdot C_{\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2} \quad \leftarrow \text{учитываем, что}$$

$$\frac{d[C_{\text{OH}} + C_{\text{O}} + C_{\text{H}}]}{dt} = 2W'_0 + 2k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{O}_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{M}}) \cdot C_{\text{H}}; \quad (7.39)$$

$$\Downarrow \leftarrow \text{учитываем, что } \frac{dC_{\text{OH}}}{dt} = \frac{dC_{\text{O}}}{dt} = 0$$

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dt} = 2W'_0 + 2k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{O}_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{M}}) \cdot C_{\text{H}} \quad (7.40)$$

Мы получили кинетическое уравнение для изменения во времени концентрации активного центра, ведущего разветвленную цепную реакцию, для конкретного случая реакции окисления  $H_2$ .

В общем случае для концентрации  $n$  активного центра, ведущего реакцию, имеем

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + f \cdot n - g \cdot n = W_0 + (f - g) \cdot n = W_0 + \varphi \cdot n. \quad (7.41)$$

В последнем уравнении  $W_0$  называют скоростью зарождения цепи;  $f$  – эффективным фактором разветвления цепи;  $g$  – эффективным фактором обрыва цепи. Параметр  $\varphi = f - g$  характеризует соотношение между скоростями разветвления и обрыва цепи. Если скорость разветвления превосходит скорость обрыва, т. е.  $f > g$ , то  $\varphi > 0$ . Если, наоборот, скорость обрыва превосходит скорость разветвления, т. е.  $g > f$ , то  $\varphi < 0$ . При равенстве скоростей разветвления и обрыва  $f = g$  и  $\varphi = 0$ .

Для конкретного случая реакции между  $H_2$  и  $O_2$

$$\begin{aligned} n &= C_H, & W_0 &= 2 W'_0, & f &= 2 k_2 \cdot C_{O_2}, \\ g &= (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M). \end{aligned} \quad (7.42)$$

Проанализируем уравнение для  $\frac{dn}{dt}$  на начальной стадии реакции, когда выгоранием исходных веществ можно пренебречь, т. е. когда  $W_0$ ,  $f$  и  $g$  – константы. Для этого проинтегрируем уравнение (7.41)

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + \varphi \cdot n$$

при условии, что  $W_0 = \text{const}$  и  $\varphi = \text{const}$ .

$$\frac{dn}{W_0 + \varphi \cdot n} = dt, \quad \int_0^n \frac{dn}{W_0/\varphi + n} = \int_0^t \varphi \cdot dt, \quad \ln \frac{W_0/\varphi + n}{W_0/\varphi} = \varphi \cdot t,$$

$$\ln\left(1 + \frac{\varphi}{W_0} \cdot n\right) = \varphi \cdot t, \quad \left(1 + \frac{\varphi}{W_0} \cdot n\right) = e^{\varphi t}, \quad \boxed{n = \frac{W_0}{\varphi} \cdot (e^{\varphi t} - 1)}. \quad (7.43)$$

Если  $\varphi < 0$ , т. е. гибель активных центров (обрыв цепи) преобладает над разветвлением цепи, то  $e^{\varphi t} < 1$  и

$$n = \frac{W_0}{|\varphi|} \cdot (1 - e^{-|\varphi|t}).$$

Видно, что в согласии с данными разд. 2.2.3, концентрация  $n$  стремится при  $t \rightarrow \infty$  к стационарному значению

$$\bar{n} = \frac{W_0}{|\varphi|}.$$

Характеристическое время достижения этого стационарного значения равняется

$$\tau = \frac{1}{|\varphi|} = \frac{1}{g - f}.$$

В этом случае разветвленная цепная реакция кинетически ведет себя так же, как и неразветвленная цепная реакция.

Принципиально иная картина наблюдается, если  $\varphi > 0$ , т. е. разветвление цепи преобладает над обрывом цепи. В этом случае концентрация активных центров  $n$  и, следовательно, скорость реакции экспоненциально растет во времени. При достаточно больших значениях  $\varphi$  этот рост настолько быстр, что процесс воспринимается как самовоспламенение или взрыв. При достаточно хорошем теплоотводе этот взрыв будет идти в изотермическом режиме. При этом температура системы может быть весьма низкой для процесса взрыва, например, несколько сотен градусов Цельсия. Явление самовоспламенения реакции, обусловленное ее протеканием по разветвленному цепному механизму, получило название **цепного самовоспламенения**.

Если  $\varphi = 0$ , то

$$\frac{dn}{dt} = W_0, \longrightarrow n = W_0 \cdot t.$$

Зависимости  $n$  от  $t$  для трех рассмотренных случаев графически изображены на рис. 7.1.

Из рисунка видно, что прямая, отвечающая  $\varphi = 0$ , разделяет области стационарного и нестационарного протекания реакции. Условие  $\varphi = 0$  является условием предела самовоспламенения.

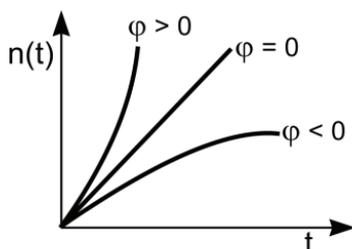


Рис. 7.1. Зависимости концентрации  $n$  активного центра, ведущего реакцию, от времени для трех случаев соотношения факторов разветвления и обрыва цепи

#### **7.2.4. Нижний и верхний пределы самовоспламенения. Полуостров самовоспламенения**

Вернемся к реакции окисления  $H_2$ . Для этой реакции

$$\varphi = f - g = 2k_2 \cdot C_{O_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M) \quad (7.44)$$

и условие предела самовоспламенения имеет вид

$$\varphi = 2k_2 \cdot C_{O_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M) = 0. \quad (7.45)$$

#### **А. Нижний и верхний пределы самовоспламенения**

В области низких давлений, определяемой из условия

$$k_4 \gg k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M, \quad (7.46)$$

это уравнение для  $\varphi$  принимает вид

$$\varphi = 2k_2 \cdot C_{O_2} - k_4 = 0. \quad (7.47)$$

В области высоких давлений, определяемой из условия

$$k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M \gg k_4, \quad (7.48)$$

уравнение  $\varphi = 0$  принимает вид

$$\begin{aligned} \varphi = 2 k_2 \cdot C_{O_2} - k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M = 0, \\ \Downarrow \\ 2 k_2 - k_5 \cdot C_M = 0. \end{aligned} \quad (7.49)$$

Таким образом, должны наблюдаться два предела самовоспламенения:

**Первый предел** наблюдается при **низких давлениях**, когда скорость обрыва определяется гибелью атомов  $\dot{H}$  на стенке реакционного сосуда (стадия 4 с константой скорости  $k_4$ ). Критическая концентрация  $C_{O_2}$ , соответствующая этому пределу, равняется

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4}{2 k_2}. \quad (7.50)$$

Предел, условие которого задается последним уравнением, называют **нижним пределом самовоспламенения**.

Очевидно, что при  $C_{O_2} < C_{O_2}^{(1)}$  будет выполняться условие

$$\varphi = 2 k_2 \cdot C_{O_2} - k_4 < 0,$$

т. е. самовоспламенения не произойдет.

При  $C_{O_2} > C_{O_2}^{(1)}$ , напротив, будет выполняться условие

$$\varphi = 2 k_2 \cdot C_{O_2} - k_4 > 0,$$

т. е. произойдет самовоспламенение.

**Второй предел** наблюдается при **высоких давлениях**, когда скорость обрыва цепи определяется реакцией гибели атомов  $\dot{H}$  в объеме реакционной смеси (стадия 5 с константой

скорости  $k_5$ ). Критическую концентрацию  $C_{O_2}^{(2)}$ , соответствующую этому пределу, можно найти из соотношений

$$C_M^{(2)} = \frac{2k_2}{k_5}; \quad (7.51)$$

$$C_{O_2}^{(2)} = \gamma \cdot C_M^{(2)}, \quad \Rightarrow \quad C_{O_2}^{(2)} = \gamma \cdot \frac{2k_2}{k_5}. \quad (7.52)$$

В этих уравнениях  $C_M^{(2)}$  – критическое значение общей концентрации частиц всех видов, имеющих в системе

$$C_M = C_{O_2} + C_{H_2} + C_{M'},$$

где  $M'$  – молекулы, отличные от молекул  $H_2$  и  $O_2$ , которые могут быть добавлены в систему,  $\gamma$  – мольная доля  $O_2$  в системе.

Предел, условие которого задается последним соотношением, называют **верхним пределом самовоспламенения**.

### **Б. Полуостров самовоспламенения**

Среди констант скорости  $k_2$ ,  $k_4$  и  $k_5$ , входящих в условия нижнего предела

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4}{2k_2}$$

и верхнего предела

$$C_{O_2}^{(2)} = \frac{2k_2}{k_5} \cdot \gamma,$$

наиболее сильно изменяется с температурой константа  $k_2$ .

Это обусловлено тем, что реакции 4 и 5 гибели атомов  $\dot{H}$  являются экзотермическими, в то время как реакция 2 эндотермическая. Действительно, тепловой эффект реакции 2

$$Q = -\Delta H_2 = D_{OH}(O-H) - D_{O_2}(O=O) = -71 \text{ кДж / моль.}$$

Вследствие того что

$$E_2 > E_4 \quad \text{и} \quad E_2 > E_5,$$

при повышении  $T$  нижний предел самовоспламенения

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4^{(o)}}{2k_2^{(o)}} \cdot e^{(E_2 - E_4)/RT}$$

будет понижаться, а верхний предел

$$C_{O_2}^{(2)} = \gamma \cdot \frac{2k_2^{(o)}}{k_5^{(o)}} \cdot e^{-(E_2 - E_4)/RT}$$

– повышаться. При некоторой температуре  $T_M$  нижний и верхний пределы сливаются.

Зависимость между критической концентрацией кислорода  $C_{O_2}^{(кр)}$  и температурой  $T$  графически изображена на рис. 7.2.

Область, ограниченную кривыми  $C_{O_2}^{(1)} = f^{(1)}(T)$  и  $C_{O_2}^{(2)} = f^{(2)}(T)$ , называют **полуостровом самовоспламенения** (на рисунке эта область заштрихована). Крайнюю левую точку полуострова самовоспламенения (температура  $T_M$ ) называют **мысом самовоспламенения**.

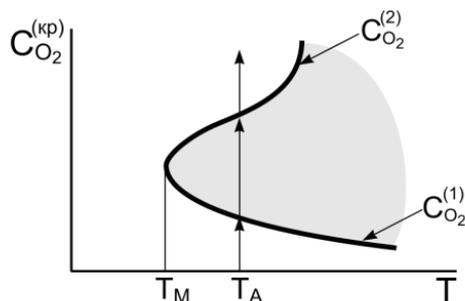


Рис. 7.2. Зависимость между критической концентрацией кислорода и температурой для реакции окисления  $H_2$ . Выделенная область – это полуостров самовоспламенения

Рассмотрим, каким образом будет изменяться скорость реакции окисления  $H_2$  при температуре  $T_A$ , удовлетворяющей условию  $T_A > T_M$ . При низких концентрациях  $O_2$  цепного самовоспламенения не будет наблюдаться, пока будет выполняться условие

$$C_{O_2} < C_{O_2}^{(1)}.$$

При увеличении  $C_{O_2}$  до значения

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{(1)}$$

начнет наблюдаться самовоспламенение. Оно будет наблюдаться в интервале значений  $C_{O_2}$  :

$$C_{O_2}^{(1)} < C_{O_2} < C_{O_2}^{(2)},$$

т. е. пока  $C_{O_2}$  не возрастет до значения

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{(2)}.$$

При значениях  $C_{O_2}$ , удовлетворяющих условию

$$C_{O_2} > C_{O_2}^{(2)},$$

самовоспламенения вновь не будет наблюдаться.

### **В. Нижний предел в кинетической и диффузионной области**

Согласно данным разд. 7.1.3, реакция обрыва цепи на стенке состоит из двух стадий – диффузии активного центра к поверхности стенки и его реакции с какой-либо функциональной группой поверхности стенки. Если лимитирующей стадией обрыва на стенке является диффузия, то такой обрыв называют **обрывом на стенке в диффузионной области**.

Если лимитирующей стадией обрыва на стенке является реакция с функциональной группой поверхности, то такой обрыв называют **обрывом на стенке в кинетической области**.

Если скорости стадий реакции обрыва соизмеримы друг с другом, то такой обрыв называют **обрывом на стенке в смешанной области**.

Для реакции окисления  $H_2$  при обрыве на стенке в диффузионной области

$$k_4 = \frac{\alpha \cdot D}{L^2},$$

где  $D$  – коэффициент диффузии активного центра;  $L$  – характеристический размер реакционного сосуда;  $\alpha$  – коэффициент, величина которого зависит от формы сосуда (см. разд. 7.1.3). При этом условие нижнего предела по концентрации  $O_2$  имеет вид

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4}{2k_2} = \frac{\alpha D}{2L^2 \cdot k_2}. \quad (7.53)$$

Поскольку  $D \sim 1/P$ , где  $P$  – общее давление в системе, то  $C_{O_2}^{(1)}$ , т. е. критическая концентрация  $O_2$ , соответствующая нижнему пределу, будет уменьшаться при добавлении в систему инертных газов. Видно также, что критическая концентрация  $C_{O_2}^{(1)}$  зависит от  $\alpha$ , т. е. от формы реакционного сосуда.

Для реакции окисления  $H_2$  при обрыве в кинетическом режиме

$$k_4 = \frac{\varepsilon \cdot \bar{u}}{4} \cdot \frac{S}{V},$$

и условие нижнего предела самовоспламенения имеет вид

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4}{2k_2} = \frac{\varepsilon \cdot \bar{u} \cdot S}{8V \cdot k_2}. \quad (7.54)$$

Видно, что критическая концентрация  $C_{O_2}^{(1)}$ , соответствующая нижнему пределу, в этом случае зависит не только от формы реакционного сосуда (через соотношение  $S/V$ ), но и от материала, из которого изготовлен сосуд (через параметр  $\varepsilon$ ).

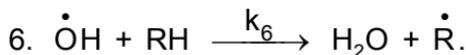
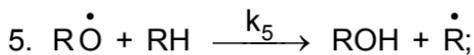
### § 7.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением

Вырожденным разветвлением цепей называется образование свободных радикалов при распаде достаточно стабильных продуктов цепной реакции. По механизму цепных реакций с вырожденным разветвлением протекает, например, окисление многих углеводородов кислородом.



Поэтому накопления ROOH даже в небольших количествах достаточно, чтобы вклад реакции 4 в образование свободных радикалов стал превосходить вклад реакции 0.

Образующиеся в реакции 4 свободные радикалы  $\dot{R}O$  и  $\dot{O}H$  очень активны и быстро вступают в реакции с исходным веществом:



Образовавшиеся радикалы  $\dot{R}$  тут же вовлекаются в реакцию 1.

Рассмотрим поведение системы на небольших глубинах превращения, где расходом исходного углеводорода RH можно пренебречь, а скорость образования ROOH по реакции 2 намного превосходит скорость ее расхода по реакции 4.

Применим метод квазистационарных концентраций:

$$\frac{dC_{\dot{R}}}{dt} = \frac{dC_{\dot{R}O}}{dt} = \frac{dC_{\dot{O}H}}{dt} = 0; \quad (7.55)$$

$$0 \neq \frac{dC_{\dot{R}O_2}}{dt} = W_0 + 2k_4 \cdot C_{ROOH} - k_3 \cdot C_{\dot{R}O_2}. \quad (7.56)$$

Необходимо также учесть уравнение для  $C_{ROOH}$ :

$$\frac{dC_{ROOH}}{dt} = k_2 \cdot C_{\dot{R}O_2} \cdot C_{RH}.$$

Итак, имеем систему двух линейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами.

Составим характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} -(k_3 + \lambda) & 2k_4 \\ k_2 C_{RH} & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

⇓

$$(k_3 + \lambda) \cdot \lambda - 2k_2 \cdot k_4 \cdot C_{RH} = 0,$$

↓

$$\lambda^2 + k_3 \cdot \lambda - 2k_2 \cdot k_4 \cdot C_{RH} = 0,$$

↓

$$\lambda_{1,2} = \frac{k_3}{2} \pm \sqrt{\frac{k_3^2}{4} + 2k_2 \cdot k_4 \cdot C_{RH}}.$$

Ищем решение в виде

$$C_{RO_2} = A \cdot e^{\lambda_1 t} + B \cdot e^{\lambda_2 t},$$

где А и В – постоянные интегрирования.

Из условия

$$C_{RO_2} = 0 \quad \text{при} \quad t = 0$$

находим, что  $B = -A$ . Тогда

$$C_{RO_2} = A \cdot \left\{ 1 - e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} \right\} \cdot e^{\lambda_1 t}.$$

Чтобы оценить  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , рассмотрим отношения членов, стоящих под корнем выражения для  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ :

$$\frac{8k_2 k_4 C_{RH}}{k_3^2} = 8 \cdot \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{k_2 C_{RH}}{k_3} = 8 \cdot \frac{k_4}{k_3} \cdot \nu.$$

В реакции окисления углеводородов длина цепей  $\nu$  обычно невелика и равняется 10–100 звеньям.

Реакция 3 безактивационная, а реакция 4 имеет большую энергию активации  $E_4 \approx D(RO-OH) \approx 160$  кДж/моль. Поэтому, как показали эксперименты,

$$8 \cdot \frac{k_4}{k_3} \cdot \nu \ll 1.$$

В этих условиях выражение под корнем в формулах для  $\lambda_{1,2}$  можно разложить в ряд, ограничившись первыми двумя членами

$$\begin{aligned}\sqrt{\frac{k_3^2}{4} + 2k_2 \cdot k_4 \cdot C_{RH}} &= \frac{k_3}{2} \cdot \left[ 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{8k_2 \cdot k_4 \cdot C_{RH}}{k_3^2} \right] = \\ &= \frac{k_3}{2} \cdot \left[ 1 + 4 \cdot \frac{k_4}{k_3} \cdot v \right]\end{aligned}$$

При этом

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= -\frac{k_3}{2} + \frac{k_3}{2} + 2k_4 \cdot v = 2k_4 \cdot v \\ \lambda_2 &= -k_3\end{aligned}$$

и

$$C_{RO_2} = A \cdot \left\{ 1 - e^{-k_3 t} \right\} \cdot e^{2k_4 v t}. \quad (7.57)$$

Из последнего уравнения видно, что за короткое время  $\tau_3 \approx 1/k_3$  концентрация  $C_{RO_2}$  вырастает до квазистационарного значения

$$\bar{C}_{RO_2} = A,$$

затем  $C_{RO_2}$ , а значит, и скорость реакции экспоненциально растет с постоянной времени

$$\tau = \frac{1}{2k_4 \cdot v}.$$

При этом  $\tau$  и  $\tau_3$  подчиняются соотношению  $\tau \gg \tau_3$ . На практике  $\tau$  может достигать нескольких минут или даже нескольких часов.

В этом состоит основное различие между цепными реакциями с вырожденным разветвлением и разветвленными цепными реакциями типа окисления  $H_2$ , где характеристическое

время нарастания концентрации активных центров составляет доли секунды, и в результате реакция воспринимается как взрыв. Это различие обусловлено тем, что в реакции между  $H_2$  и  $O_2$  разветвление цепи происходит в быстрой реакции с участием атома  $\dot{H}$ , а в реакции между  $RH$  и  $O_2$  – в более медленном акте распада относительно стабильной молекулы  $ROOH$ .

Нетрудно сообразить, что коэффициент  $A$  в выражении для  $C_{RO_2}$  равен стационарной концентрации  $\bar{C}_{RO_2}$ , которая установилась бы для неразветвленной цепной реакции, состоящей из стадий 0–3, в отсутствие реакции вырожденного разветвления 4. Эту концентрацию можно найти из условия

$$W_o = W_3,$$

⇓

$$W_o = k_3 \cdot \bar{C}_{RO_2},$$

⇓

$$\bar{C}_{RO_2} = \frac{W_o}{k_3}.$$

Таким образом,

$$A = \bar{C}_{RO_2} = \frac{W_o}{k_3}$$

и

$$\bar{C}_{RO_2} = \frac{W_o}{k_3} \cdot \{1 - e^{-k_3 t}\} \cdot e^{2k_4 vt}. \quad (7.58)$$

## § 7.4. Тепловой взрыв

При выделении энергии экзотермической химической реакции в виде тепла реакционная смесь разогревается. При этом возникает положительная обратная связь между разогревом и скоростью реакции: разогрев приводит к увеличению

скорости, а увеличение скорости приводит к еще большему разогреву и т. д. В результате, если не отводить тепло, произойдет быстрый саморазогрев реагирующей системы, т. е. **тепловой взрыв**.

Если скорость экзотермической химической реакции представить в виде

$$W = k_o \cdot e^{-E/RT} \cdot f(C_i) \quad (7.59)$$

(здесь  $f(C_i)$  – некоторая функция от концентраций веществ – компонентов реагирующей смеси), то для скорости тепловыделения получаем

$$V_+ = q \cdot W = q \cdot k_o \cdot e^{-E/RT} \cdot f(C_i) \quad (7.60)$$

(здесь  $q$  – тепловой эффект реакции).

Скорость теплоотвода можно представить в виде

$$V_- = \kappa \cdot (T - T_o) \cdot \frac{S}{V}, \quad (7.61)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопередачи (кал / см<sup>2</sup>·с);  $S$  – площадь поверхности реакционного сосуда;  $V$  – его объем;  $T$  и  $T_o$  – температура газа и стенок реакционного сосуда, соответственно.

Зависимости  $V_+$  и  $V_-$  от  $T$  представлены на рис. 7.3. На этом рисунке через  $\{C_i\}_{1,2,3}$  обозначена совокупность концентраций компонентов смеси, соответствующая кривым тепловыделения  $V_+^{(1)}(T)$ ,  $V_+^{(2)}(T)$  и  $V_+^{(3)}(T)$ . Из рисунка видно, что при концентрациях реагентов  $\{C_i\}_1$  саморазогрев возможен только до  $T = T_1$ .

При  $T < T_1$  выполняется условие  $V_+^{(1)} > V_-$ .

При  $T > T_1$  выполняется условие  $V_+^{(1)} < V_-$ .

При  $T = T_1$  выполняется условие  $V_+^{(1)} = V_-$ , т. е.  $V_+^{(1)}$  и  $V_-$  сравниваются, и процесс выходит на стационарный режим.

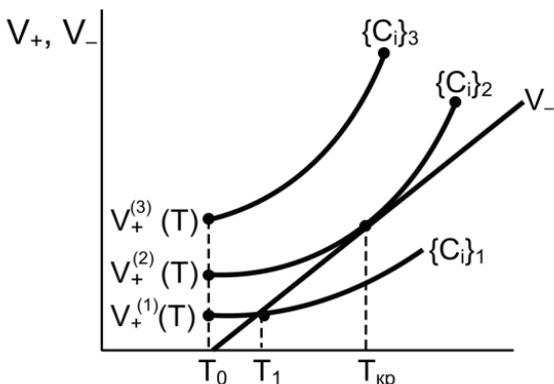


Рис. 7.3. Зависимости скоростей тепловыделения и теплоотвода от температуры для разных концентраций компонентов реакционной смеси

При концентрациях реагентов  $\{C_i\}_3$  при любой  $T$  выполняется условие  $V_+^{(3)} > V_-$ , что отвечает состоянию теплового самовоспламенения (взрыва).

Кривая  $V_+^{(2)}(T)$  отделяет семейство кривых типа  $V_+^{(1)}(T)$ , отвечающих стационарному протеканию реакции, от семейства кривых типа  $V_+^{(3)}(T)$ , отвечающих взрывному протеканию процесса. Для кривой  $V_+^{(2)}(T)$  в точке  $T = T_{\text{кр}}$  одновременно выполняются два условия:

$$V_+ = V_-$$

и

$$\frac{dV_+}{dT} = \frac{dV_-}{dT}.$$

Подставив в эти условия выражения для скоростей тепловыделения и теплоотвода (7.60 и 7.61) получим два уравнения:

$$q \cdot k_o \cdot e^{-E/RT_{\text{кр}}} \cdot f(C_i) = \kappa \cdot (T_{\text{кр}} - T_o) \cdot \frac{S}{V}; \quad (7.62)$$

$$q \cdot k_o \cdot e^{-E/RT_{\text{кр}}} \cdot f(C_i) \cdot \frac{E}{RT_{\text{кр}}^2} = \kappa \cdot \frac{S}{V}. \quad (7.63)$$

Если разделить первое уравнение на второе, то можно получить соотношение между температурами внутри сосуда и на его стенках:

$$\frac{RT_{\text{кр}}^2}{E} = T_{\text{кр}} - T_0 = \theta.$$

Как правило, величина  $E$  ( $> 20$  ккал / моль) оказывается гораздо больше произведения  $RT_{\text{кр}}$  ( $T_{\text{кр}} < 1000$  K), поэтому предвзрывной разогрев оказывается во много раз меньше температуры реакции. Поэтому можно считать  $T_{\text{кр}}^2 \approx T_0^2$  и

$$\frac{RT_0^2}{E} = T_{\text{кр}} - T_0 = \theta. \quad (7.64)$$

Разность температур  $\theta$  называют **предвзрывным разогревом** горючей смеси.

Во многих случаях скорость экзотермической реакции при фиксированном соотношении реагентов можно представить как степенную функцию от полной концентрации горючей смеси:

$$f(C_i) = c^n.$$

Используя это выражение, легко получить давление, выше которого горючая смесь может взрываться. Для этого используем приближенные оценки:

$$\frac{E}{RT_{\text{кр}}} = \frac{E}{R(T_0 + \theta)} \approx \frac{E}{RT_0} \cdot \left(1 - \frac{\theta}{T_0}\right) = \frac{E}{RT_0} - \frac{E \cdot \theta}{RT_0^2} = \frac{E}{RT_0} - 1.$$

Подставляя их в формулу (7.63), находим

$$q \cdot k_o \cdot e^{-E/RT_0} \cdot e \cdot c_{\text{кр}}^n = \kappa \cdot \frac{RT_0^2}{E} \cdot \frac{S}{V}, \quad (7.65a)$$

или, если измеряемой величиной является давление,

$$q \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT_0} \cdot e \cdot \frac{p_{\text{кр}}^n}{k_B^n T_0^n} = \kappa \cdot \frac{RT_0^2}{E} \cdot \frac{S}{V}. \quad (7.656)$$

Для анализа экспериментальных результатов используют логарифмические координаты, в которых формула (7.65) имеет вид

$$\ln \left( \frac{p_{\text{кр}}}{T_0^{1+2/n}} \right) = \frac{E}{nRT_0} + \text{const},$$

удобный для определения энергии активации реакции. Отметим, что тепловой взрыв происходит при более высоких давлениях, нежели цепной, поэтому давление  $p_{\text{кр}}$  часто называют **третьим пределом самовоспламенения**.

## § 7.5. Цепные реакции с энергетическим разветвлением.

### Химические лазеры

По цепному механизму с энергетическим разветвлением протекают реакции фторирования молекул RH, где R – атом  $\dot{\text{H}}$ , углеводородный радикал или галоидзамещенный углеводородный радикал (типа  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{I}$  и т. д.).

Для реакции фторирования RH был установлен следующий механизм:

0.  $\text{F}_2 \longrightarrow 2\dot{\text{F}}$  – зарождение цепи;
1.  $\dot{\text{F}} + \text{RH} \longrightarrow \text{HF} + \dot{\text{R}}$  – продолжение цепи;
2.  $\dot{\text{R}} + \text{F}_2 \longrightarrow (\text{RF})_{\text{V}}^* + \dot{\text{F}}$  – продолжение цепи;
3.  $(\text{RF})_{\text{V}}^* + \text{F}_2 \longrightarrow \text{RF} + 2\dot{\text{F}}$  – разветвление цепи;
4.  $(\text{RF})_{\text{V}}^* + \text{RH} \longrightarrow \text{RF} + (\text{RH})_{\text{V}}^*$  – передача энергии;
5.  $(\text{RH})_{\text{V}}^* + \text{F}_2 \longrightarrow \text{RH} + 2\dot{\text{F}}$  – разветвление цепи;



Изюминкой этого механизма является образование в реакции 2 колебательно возбужденной молекулы продукта реакции  $(RF)_V^*$ . Эта молекула имеет запас энергии, чтобы обеспечить протекание с достаточной скоростью реакций разветвления 3 и/или 5. При этом реакция 5 осуществляется благодаря возможности обмена колебательной энергией между молекулой  $(RF)_V^*$  и  $RH$  по процессу 4.

В ходе реакции фторирования  $RH$  вследствие разветвленного цепного механизма устанавливается очень высокая сверхравновесная концентрация как свободных радикалов  $\dot{R}$  и  $\dot{F}$ , так и колебательно возбужденных частиц типа  $(RF)_V^*$ . Благодаря возникновению сверхравновесных концентраций возбужденных частиц, реакции фторирования можно использовать для создания **химических лазеров**.

Химические лазеры – это лазеры, в которых генерация сверхравновесных концентраций возбужденных частиц осуществляется за счет протекания разветвленных цепных реакций.

## **Заключение**

На этом автор заканчивает курс лекций по химической кинетике для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Как отмечено в предисловии, автор ставил перед собой задачу продемонстрировать студентам, как один из красивейших разделов современной химии – химическая кинетика – строится из простейших принципов и выводов предшествующих курсов химии и физики.

В заключение следует подчеркнуть, что как наука химическая кинетика в настоящее время продолжает бурно развиваться. Нет сомнения, что в этой области нас ждет еще много удивительных открытий.