



В. М. БАЙРАМОВ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА

$\lg k$

$$E = \text{const} + \alpha \Delta H$$

$$f = \frac{th(h)}{h}$$

$P, \text{ тор}$

pH

T, K

В. М. БАЙРАМОВ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА

Под редакцией академика РАН В. В. ЛУНИНА

Допущено

*Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов
химических факультетов университетов, обучающихся
по специальности 011000 «Химия» и направлению 510500 «Химия»*

Москва

АСАДЕМІА
2003

УДК 541.124
ББК 24.54я73
Б187

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор *О. М. Полтораки*,
д-р хим. наук, профессор *М. Я. Мельников* (Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова)

Байрамов В.М.

Б187 Основы химической кинетики и катализа: Учеб. пособие
для студ. высш. учеб. заведений / Вадим Михайлович Байра-
мов. — М.: Издательский центр «Академия», 2003. — 256 с.
ISBN 5-7695-1297-0

В пособии изложены теоретические основы различных направлений химической кинетики (феноменологическая кинетика, сложные, цепные и фотохимические реакции, теории химической кинетики), а также гомогенного, ферментативного и гетерогенного катализа. Каждая глава пособия завершается вопросами и заданиями для самоконтроля.

Для студентов химических факультетов университетов и химических специальностей вузов.

УДК 541.124
ББК 24.54я73

ISBN 5-7695-1297-0

© Байрамов В.М., 2003
© Издательский центр «Академия», 2003

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие написано на основе многолетнего опыта преподавания автором физической химии в МГУ им. М. В. Ломоносова в соответствии с утвержденной программой курса физической химии для химических факультетов университетов, а также работы за рубежом, и посвящено разделам «Химическая кинетика» и «Катализ».

Цель учебного пособия — дать представление о теоретических основах и современном состоянии различных направлений химической кинетики, таких, как феноменологическая кинетика, сложные, цепные и фотохимические реакции, теории химической кинетики, а также гомогенного, ферментативного и гетерогенного катализа. Для облегчения усвоения материала при самостоятельном изучении каждая глава пособия завершается вопросами для самоконтроля.

В ряде глав, например во 2, 4, 7 и 10-й, представленный материал, возможно, превышает объем действующей университетской программы, но отражает современный уровень исследований и несомненно полезен для повышения знаний студентов. В пособии не рассматриваются реакции в потоке, так как этот вопрос входит в программу курса химической технологии. Пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов; может быть полезно для аспирантов и молодых преподавателей, ведущих семинарские занятия. Список рекомендуемой и дополнительной отечественной и иностранной литературы приведен в конце пособия.

Автор выражает глубокую признательность профессорам химического факультета МГУ О. М. Полтораку и М. Я. Мельникову за внимательное прочтение рукописи и высказанные ими ценные критические замечания, а также канд. хим. наук О. В. Давыдовой за большую помощь при оформлении и подготовке рукописи к печати.

Автор

ЧАСТЬ 1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Это великая книга, на полстолетия вперед наметившая путь развития химической кинетики.

Н. Н. Семенов

(о книге Я. Х. Вант-Гоффа «Очерки химической динамики», 1884)

ГЛАВА 1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1.1. Основные понятия и определения

Химическая кинетика — раздел физической химии, посвященный изучению закономерностей протекания химических процессов во времени.

Слово «кинетика» (от греч. kinētikos — движение) означает изменение. Химики используют этот термин для описания скорости реакции и ее изменения в зависимости от различных параметров.

Кинетическое исследование на первом этапе, традиционно называемом формальной кинетикой, может включать в себя:

полный химический анализ реакционной смеси, позволяющий написать уравнение баланса реакции;

измерение через определенные промежутки времени химического состава реакционной системы;

количественное изучение влияния каждого параметра, способного изменить скорость реакции (температуры, давления, концентраций, природы растворителя, катализатора и т.д.);

наблюдение за особенностями протекания реакции (ускорением, замедлением, изменением окраски и т.п.).

На базе полученных экспериментальных данных находят соотношения между различными измеряемыми величинами: концентрациями и временем, скоростями и концентрациями, скоростями и различными параметрами. Этот этап исследований приводит к установлению кинетических закономерностей, которые характеризуют данную реакцию.

Рассмотрим химическую реакцию в общем виде



где $B_1, B'_1 \dots$ — соответственно исходные вещества и продукты; $\nu_1, \nu'_1 \dots$ — стехиометрические коэффициенты.

Для упрощения записи используем следующую форму уравнения (1.1):

$$0 \rightarrow \nu'_1 B'_1 + \dots - \nu_1 B_1 + \dots = \sum_i \nu_i B_i, \quad (1.2)$$

где коэффициент ν_i считается алгебраически положительным ($\nu_i > 0$), если компонент B_i относится к продуктам, и алгебраически отрицательным ($\nu_i < 0$), если B_i относится к исходным веществам.

Изменение в процессе реакции количества вещества B_i , моль, связано с химической переменной известным соотношением

$$dn_i = \nu_i d\xi, \quad (1.3)$$

размерность ξ в системе СИ — [моль]. Интегрирование формулы (1.3) в интервале времени от t_1 до t_2 позволяет получить для прямой реакции, протекающей слева направо, следующее соотношение:

$$n_2 - n_1 = \nu(\xi_2 - \xi_1), \quad (1.4)$$

где $\xi_2 - \xi_1 > 0$.

В начальный момент времени $t_1 = 0$ реакция еще не протекает, $\xi_1 = 0$ и соотношение (1.4) переходит в

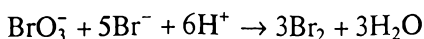
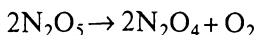
$$n_t - n_0 = \nu \xi_t. \quad (1.5)$$

Это уравнение позволяет вычислить значение глубины протекания реакции ξ_t ко времени t на основании измерения количества n только одного компонента, присутствующего в реакционной смеси. Очевидно, на опыте выбирают компонент, наиболее легко определяемый аналитически (одно из исходных веществ либо один из продуктов).

Важным кинетическим параметром при изучении химических реакций является скорость. *Современное определение скорости реакции*: число элементарных актов или изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу времени в единице объема (V), рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента (ν_i), дает не зависящее от природы компонента, используемого для нахождения скорости, общее выражение

$$v = \frac{1}{\nu_i V} \left(\frac{dn_i}{dt} \right). \quad (1.6)$$

Например, для химических реакций, протекающих соответственно в газовой и жидкой фазах



скорости запишутся следующим образом:

$$v = -\frac{1}{2V} \frac{dn_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dn_{\text{N}_2\text{O}_4}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt},$$

$$v = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{BrO}_3^-}}{dt} = -\frac{1}{5V} \frac{dn_{\text{Br}^-}}{dt} = -\frac{1}{6V} \frac{dn_{\text{H}^+}}{dt} = \frac{1}{3V} \frac{dn_{\text{Br}_2}}{dt}.$$

Скорость по определению является положительной величиной, поскольку $dn_i > 0$. Знак минус в ряде вышеприведенных выражений указывает на расходование исходных веществ в течение реакции. Соотношение (1.6) с учетом формулы (1.3) примет вид

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (1.7)$$

Это уравнение наглядно показывает, что значение скорости v не зависит от природы вещества B_i , выбранного для определения скорости. Определение скорости через соотношения (1.6) и (1.7) справедливо для любого объема, но если объем постоянен, то его можно ввести под знак дифференциала в соотношение (1.6) и получить другое, наиболее часто используемое выражение

$$v = \frac{1}{v_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \left(\frac{dn_i}{V dt} \right) = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt}, \quad (1.8)$$

где $C_i = \frac{n_i}{V}$ — концентрация компонента B_i , выраженная в моль \cdot л $^{-1}$ или молек \cdot см $^{-3}$.

Отметим, что при переменном объеме скорость реакции не равна производной концентрации по времени, $v \neq \frac{dC}{dt}$:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d(n/V)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt}, \quad (1.9)$$

здесь первый член выражения $\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$ указывает на изменение концентрации в ходе химической реакции, второй — на изменение концентрации при изменении объема системы. Наглядным примером изменения концентрации без протекания химической реакции является движение газа в цилиндре с поршнем.

В дальнейшем рассматриваются в основном реакционные системы при постоянном объеме, поэтому чаще используется соотношение (1.8). Скорость реакции очевидно имеет размерность $[C \cdot t^{-1}]$, т.е. [моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$], [моль \cdot см $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$] или [молек \cdot см $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$].

Для реакций в газовой фазе при постоянном объеме стремление выразить скорость реакции через парциальные давления p требует аккуратности. Для идеального газа

$$p_i V = n_i RT, \text{ или } p_i = n_i RT / V = C_i RT.$$

Если $T = \text{const}$, то p_i прямо пропорционально C_i , следовательно,

$$\frac{1}{v_i} \frac{dp_i}{dt} \sim \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt}. \quad (1.10)$$

Эти соотношения принимают другой вид, если в газовой фазе $p = \text{const}$. Экспериментальным путем для многих реакций, протекающих при постоянной температуре, было показано, что скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций взаимодействующих веществ, возведенных в определенные степени.

Этот кинетический закон, получивший название основного постулата химической кинетики, был сформулирован впервые К. Гульдбергом и П. Вааге в 1879 г. в виде общего выражения кинетической формы закона действующих масс. Для реакции (1.1) запишем кинетическое уравнение

$$v = k \prod_i C_i^{\alpha_i}, \quad (1.11)$$

где k — коэффициент пропорциональности, который не зависит от концентраций реагирующих веществ, но сильно зависит от температуры, C_i — концентрации реагентов, α_i — экспериментально определяемые показатели степени при концентрации i -го компонента.

По предложению Я. Вант-Гоффа k называют константой скорости реакции. В 1887 г. С. Аррениус предложил для k другое название — «удельная скорость реакции», мотивируя это тем, что при $C_i = 1$, согласно формуле (1.11), $k = v$, т.е. k численно равна скорости реакции при концентрациях реагентов, равных единице. Однако общепринятым названием k является предложенный Вант-Гоффом термин «константа скорости реакции».

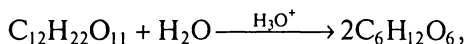
Коэффициент α_i называют порядком реакции по веществу B_i , $\sum \alpha_i = n$ — порядок реакции в целом.

Важно подчеркнуть, что $\sum \alpha_i$, как правило, отличается от суммы стехиометрических коэффициентов ν_i уравнения (1.1) и только для простейших (элементарных) реакций $\sum \alpha_i = n = \sum \nu_i$.

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

Часто используют термин «псевдо-» или «наблюдаемый порядок» реакции, если в ходе ее концентрации одного или несколь-

ких реагентов остаются практически постоянными. Например, классическая реакция инверсии тростникового сахара



катализируемая (ускоряемая) в присутствии сильных кислот, должна иметь, согласно основному постулату, третий порядок

$$v = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Однако, благодаря избытку концентрации воды в водном растворе по сравнению с концентрациями других реагентов и постоянству концентрации ионов гидроксония (катализатора), фактически со временем изменяется только концентрация сахара, т.е. реакция имеет наблюдаемый первый порядок

$$v = k'[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}],$$

где $k' = k[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]$.

Наряду с термином «порядок реакции», Я. Вант-Гофф ввел понятие «молекулярность»: «Ход химического превращения характеризуется исключительно числом молекул, при взаимодействии которых происходит превращение... Именно с этим числом должна быть связана естественная классификация реакций, которые я предполагаю называть моно-, би- и тримолекулярными реакциями». Говоря современным языком, молекулярность реакции — число молекул, участвующих в одном элементарном реакционном акте.

Различие важных в химической кинетике понятий «порядок» и «молекулярность» заключается в следующем:

молекулярность реакции имеет ясный физический смысл, указывая на конкретное число частиц (атомов и/или молекул), участвующих в элементарной реакции. Она принимает целочисленные значения, $M = 1, 2, 3$, поскольку вероятность одновременного столкновения четырех и более молекул близка к нулю. Наконец, понятие «молекулярность» неприменимо к любой сложной реакции;

порядок реакции — математическое число, формальная величина, принимающая любые значения, в гомогенной среде обычно изменяется от 0,5 до 4; этот термин используется при описании простых и сложных реакций. Порядок реакции зависит, как правило, от механизма сложной реакции и, следовательно, от влияющих на него параметров (концентрации, давления, температуры, катализатора).

Механизмом химической реакции называют совокупность элементарных стадий, составляющих процесс превращения исходных реагентов в конечные продукты. При изучении сложных реакций в кинетике решают две задачи.

Прямая задача: на основании известного механизма и констант скорости каждой элементарной стадии с помощью кине-

тического закона действующих масс составляют систему дифференциальных уравнений, решение которой (в квадратурах или путем численного интегрирования) позволяет получить кинетическое уравнение, выраженное через концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

Обратная задача: на основании экспериментально полученного набора кинетических кривых проверяют предполагаемый механизм реакции, определяют порядок и константу скорости каждой из ее стадий. Эта задача часто оказывается достаточно сложной и неоднозначной.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что означает термин «кинетика»? Что составляет предмет химической кинетики?

2. Какие этапы включает в себя кинетическое исследование, традиционно называемое формальной кинетикой?

3. Какие кинетические закономерности может получить исследователь, используя экспериментальные данные?

4. Каким соотношением связаны изменение количества реагирующего вещества и химическая переменная? Проинтегрируйте это соотношение и укажите, какой важный практический вывод оно позволяет сделать.

5. Дайте современное определение скорости химической реакции. Ответ проиллюстрируйте на конкретном примере.

6. Может ли скорость реакции быть отрицательной величиной? Ответ мотивируйте.

7. Приведите выражение скорости реакции через химическую переменную. Какой вывод оно позволяет сделать?

8. Получите выражение скорости химической реакции через концентрации реагирующих веществ. При каком условии оно справедливо? Укажите размерность скорости реакции для различных единиц измерения концентрации и времени.

9. Докажите, что при переменном объеме скорость реакции не равна производной концентрации по времени. Приведите пример изменения концентрации без протекания химической реакции.

10. Сформулируйте основной постулат химической кинетики и приведите его математическое выражение. Охарактеризуйте каждую из входящих в него величин.

11. Дайте определение понятий «порядок реакции по веществу» и «порядок реакции в целом».

12. Связаны ли порядки реакции по отдельным веществам со стехиометрическими коэффициентами брутто-реакции? Ответ мотивируйте и поясните на примере.

13. Что означает термин «наблюдаемый порядок»? Ответ поясните на примере.

14. Объясните термин «молекулярность» реакции.

15. В чем заключается различие понятий «порядок» и «молекулярность» химической реакции? В каком случае эти величины могут быть равны?

16. Каков физический смысл константы скорости реакции? Какова ее размерность?
17. От каких параметров зависит константа скорости реакции?
18. Что означает термин «механизм» химической реакции?
19. Сформулируйте прямую задачу химической кинетики.
20. В чем состоит обратная задача химической кинетики?

1.2. Кинетика односторонних реакций разных порядков

Для нахождения кинетического закона изучаемой реакции при постоянной температуре необходимо записать выражения (1.6) или (1.8) в случае закрытой системы для скорости реакции и выражение (1.11) для основного постулата химической кинетики. Приравнявая оба выражения, получаем дифференциальное уравнение, связывающее переменные C_i и t

$$\frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} = k \prod C_i^{\alpha_i}. \quad (1.12)$$

Интегрирование выражения (1.12) после разделения переменных при известных значениях α_i и v_i (напомним, что порядок реакции по веществу и в целом определяется экспериментальным путем) приводит к математическому соотношению между концентрацией и временем, что позволяет сравнивать рассчитанные по этому уравнению значения с экспериментальными кривыми зависимости C_i от t .

Реакции первого порядка. К ним относятся реакции изомеризации, разложения соединений в газовой фазе, например, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3N=NCH_3$, а также процессы радиоактивного распада.

Рассмотрим схему реакции согласно уравнению



количество вещества (моль) $t = 0$ n_0 0 $[A]_0 = \frac{n_0}{V} = a$

количество вещества t $n_0 - \xi$ ξ $[A] = \frac{n_0 - \xi}{V} =$

$$= a - x, \text{ где } \frac{\xi}{V} = x,$$

где A — вещество; L — продукт.

Уравнение (1.12) в этом случае принимает вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x). \quad (1.13)$$

Разделяя переменные x и t , получим

$$\frac{dx}{a-x} = k_1 dt. \quad (1.14)$$

Интегрирование формулы (1.14) в пределах соответственно от 0 до x и от 0 до t дает $-\ln(a-x) = k_1 t + \text{const}$. С учетом начальных условий при $t=0$, $x=0$, $\text{const} = -\ln a$. Следовательно, после подстановки получаем искомое кинетическое уравнение

$$\ln a - \ln(a-x) = \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t. \quad (1.15)$$

Потенцирование выражения (1.15) позволяет получить зависимость концентрации исходного вещества и продукта от времени

$$[A] = a - x = a \exp(-k_1 t) \text{ и } [L] = x = a[1 - \exp(-k_1 t)]. \quad (1.16)$$

Из выражения (1.15) находим выражение для константы скорости реакции первого порядка

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (1.17)$$

По определению, данному выше, размерность $[k_1] = [c]^{1-n}[t]^{-1} = [t]^{-1}$, что видно и из выражения (1.17). Обычно $[k_1] = \text{с}^{-1}$ или мин^{-1} . Обратим внимание на то, что в выражении (1.17) отношение начальной и текущей концентраций (или количеств) реагента может быть заменено на отношение любых величин, пропорциональных числу молей.

В кинетике для характеристики реакционных процессов широко используют понятие время полупревращения, $t_{1/2}$ — время, необходимое для превращения половины исходного количества реагирующего вещества.

Для реакции первого порядка после подстановки в формулу (1.17) значения $x = \frac{a}{2}$ при $t = t_{1/2}$ получим

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}. \quad (1.18)$$

Как видно из формулы (1.18), время полупревращения в этом случае зависит только от значения константы скорости реакции первого порядка, k , и не зависит от начальной концентрации реагента. Благодаря этому свойству величина времени полупревращения применяется в радиохимии в качестве основной характеристики процесса радиоактивного распада (ее называют периодом полураспада). Например, для $^{221}_{87}\text{Fr}$ $t_{1/2} = 4,8$ мин. Согласно выражению (1.18), вычислим константу скорости этого процесса

$$k_1 = \frac{0,693}{4,8 \cdot 60} = 2,41 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Введем еще один термин — среднюю продолжительность жизни молекул реагирующего вещества, τ . Используя математическое понятие средней величины, запишем

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t dN, \quad (1.19)$$

где t — время жизни отдельной молекулы; N_0 — общее число молекул, N — число молекул в момент времени t ; dN — число молекул, прореагировавших за время dt .

С учетом принятых выше обозначений и уравнения (1.16) получаем

$$\tau = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} t d(a-x) = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} t k_1 a e^{-k_1 t} dt = k_1 \int_0^{\infty} t e^{-k_1 t} dt. \quad (1.20)$$

После интегрирования по частям, принимая $t = u$ и $e^{-k_1 t} dt = dv$, приходим к искомому результату

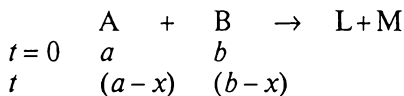
$$\tau = 1/k_1. \quad (1.21)$$

Выражение (1.21) позволяет понять физический смысл константы скорости реакции первого порядка: ее обратная величина равна средней продолжительности жизни молекул реагирующего вещества. Отметим, что для реакций первого порядка $\tau > t_{1/2}$.

Реакции второго порядка. К ним относятся многие гомогенные реакции в газовой и жидкой фазах, например, реакции разложения и образования йодоводорода, омыления этилацетата щелочью, димеризации циклопентадиена, а также бо́льшая группа бимолекулярных реакций с участием атомов и свободных радикалов.

При рассмотрении реакций второго порядка положим, что реакция имеет первый порядок по каждому из двух реагентов и оба вещества реагируют в эквивалентных соотношениях.

Используя принятые ранее обозначения для концентраций, по аналогии получим



В этом случае дифференциальное уравнение (1.12) примет вид

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x), \quad (1.22)$$

где k_2 — константа скорости реакции второго порядка.

Разделение переменных приводит к уравнению вида

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt. \quad (1.23)$$

Рассмотрим два случая.

1. Концентрации реагентов А и В равны, т.е. $a = b$. Выражение (1.23) преобразуется в дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt, \quad (1.24)$$

которое легко интегрируется с учетом начальных условий (при $t=0$ $x=0$) и принимает вид искомого кинетического уравнения

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t. \quad (1.25)$$

Как видно из соотношения (1.25), величина, обратная текущей концентрации $(a-x)$, линейно возрастает со временем. Зависимость концентрации образующегося продукта, x , от времени выражается из (1.25) формулой

$$x = \frac{a^2 k_2 t}{1 + a k_2 t}. \quad (1.26)$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка $[k_2] = [c]^{1-n} [t]^{-1} = [c]^{-1} [t]^{-1}$, т.е. константа выражается в моль⁻¹·л·с⁻¹ или моль⁻¹·см³·с⁻¹, причем численное значение константы зависит от выбора единиц концентрации. Понятие времени полупревращения $t_{1/2}$ однозначно применимо только для случаев, когда одно вещество превращается по второму порядку или два соединения присутствуют в одинаковых концентрациях. В данном случае преобразуем выражение (1.25) к виду

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (1.27)$$

Подставляя в формулу (1.27) значение $a = a/2$ для $t = t_{1/2}$, получим

$$t_{1/2} = \frac{1}{a k_2}. \quad (1.28)$$

Для реакции второго порядка ($C_A = C_B$) время полупревращения обратно пропорционально константе скорости и начальной концентрации реагирующего вещества.

Определим среднюю продолжительность жизни молекул реагирующего вещества для реакции второго порядка. Выразив $(a-x)$ из формулы (1.25) и подставив в формулу (1.20), получим

$$\tau = \frac{1}{a} \int_0^\infty \frac{dt}{k_2 t + 1/a} = \frac{1}{a k_2} \left[\ln \left(k_2 t + \frac{1}{a} \right) \right]_0^\infty \rightarrow \infty. \quad (1.29)$$

Стремление $\tau \rightarrow \infty$ указывает на то, что для реакции второго порядка скорость расходования исходного вещества замедляется

со временем в еще большей степени, чем для реакции первого порядка.

2. Концентрации [A] и [B] первоначально различны, т. е. $a \neq b$.

Интегрирование уравнения (1.23) проводят методом неопределенных коэффициентов. Для этого левую часть уравнения разлагают на дроби

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{D}{a-x} + \frac{E}{b-x}, \quad (1.30)$$

находят значения констант $D = (b-a)^{-1}$ и $E = (a-b)^{-1}$. Затем уравнение (1.23) интегрируют (левую часть — от 0 до x и правую часть от 0 до t)

$$\frac{1}{(b-a)} \int_0^x \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) dx = k_2 \int_0^t dt. \quad (1.31)$$

С учетом начальных условий приходим к искомому кинетическому уравнению

$$\frac{1}{b-a} \ln \left(\frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right) = k_2 t. \quad (1.32)$$

Интересен случай, когда концентрация $b \gg a$. Поскольку x никогда не может быть больше a , можно считать, что в соотношении (1.32) $(b-a)$ и $(b-x) \approx b$ и уравнение существенно упрощается

$$\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = bk_2 t = k_1 t. \quad (1.33)$$

Идентичность выражений (1.33) и (1.15) указывает на то, что в данном случае речь идет о кажущейся реакции первого порядка с константой $k_1 = bk_2$. Это означает, что если реакция, имеющая кинетический первый порядок по каждому из реагентов, осуществляется в присутствии избытка одного из них, концентрация второго реагента будет убывать по экспоненциальному закону со скоростью, пропорциональной концентрации реагента, взятого в избытке. В рассмотренном случае, когда $a \neq b$, нельзя говорить о времени полупревращения реакции в целом, но можно применять этот термин в отношении каждого из реагентов, учитывая, что $t_{1/2}(A_i)$ зависит от начальной концентрации обоих реагентов.

Реакции n -го порядка. В этом случае дифференциальное и интегральное кинетические уравнения легко получить, если все реагенты присутствуют в равных количествах и взаимодействуют в эквивалентных соотношениях. Дифференциальное уравнение скорости (1.12) запишется так:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_n (a-x)^n. \quad (1.34)$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до x и соответственно от 0 до t , для $n \neq 1$ получим кинетическое уравнение

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = k_n t \quad (1.35)$$

или

$$k_n = \frac{1}{t} \frac{1}{(n-1)} \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}}. \quad (1.36)$$

Размерность константы скорости реакции n -го порядка: [концентрация] $^{1-n}$ · [время] $^{-1}$.

Общее выражение для времени полупревращения реакции получим из уравнения (1.35) или (1.36) путем подстановки $x = a/2$ при $t = t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_n} \frac{1}{(n-1)} \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}}. \quad (1.37)$$

Как видно из формулы (1.37), для любой реакции, порядок которой отличен от единицы, время полупревращения реакции обратно пропорционально начальной концентрации реагента, возведенной в степень $(n-1)$.

Рассмотрим частный случай реакций нулевого порядка, которые встречаются в гетерогенных и фотохимических процессах. Подставляя значение $n = 0$ в кинетическое уравнение (1.35), после преобразований получим выражение

$$a - x = a - k_0 t, \quad (1.38)$$

где k_0 — константа скорости реакции нулевого порядка. Размерность $[k_0] = [c][t]^{-1}$, например, моль · л $^{-1}$ · с $^{-1}$.

Очевидно, что текущая концентрация исходного вещества в этом случае линейно уменьшается со временем.

Время полупревращения реакции нулевого порядка находим путем подстановки значения $n = 0$ в уравнение (1.37):

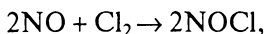
$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}, \quad (1.39)$$

т. е. время полупревращения обратно пропорционально константе скорости и прямо пропорционально начальной концентрации реагента. Оценим среднюю продолжительность жизни молекул реагирующего вещества для реакции нулевого порядка. Выражение $(a-x)$ из (1.38) подставляем в формулу (1.20) и находим

$$\tau = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} (a - k_0 t) dt = \frac{1}{a} \int_0^{a/k_0} (a - k_0 t) dt = \frac{a}{2k_0}. \quad (1.40)$$

Таким образом, $\tau = t_{1/2}$, т.е. для реакции нулевого порядка (в отличие от других) средняя продолжительность жизни молекул реагирующего вещества равна времени полупревращения.

К числу реакций третьего порядка относятся реакции оксида азота(II) с галогенами, водородом и кислородом, например:



а также большая группа процессов рекомбинации свободных атомов и радикалов при участии третьей частицы.

Рассмотрим вначале реакции типа $3\text{A} \rightarrow \text{продукты}$ и $\text{A} + \text{B} + \text{D} \rightarrow \text{продукты}$ при условии, что начальные концентрации исходных веществ равны: $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = [\text{D}]_0 = C_0$. Дифференциальное кинетическое уравнение примет вид

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3. \quad (1.41)$$

Его интегрирование после разделения переменных приводит к соотношению

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = kt. \quad (1.42)$$

Из уравнения (1.42) после замены t на $t_{1/2}$ и C на $C_0/2$ получим выражение для времени полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}. \quad (1.43)$$

Размерность константы скорости реакции третьего порядка $C^{-2}t^{-1}$ и, как правило, приводится в $\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{моль}^{-2} \cdot \text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$.

Для реакции типа $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{продукты}$, если $[\text{A}]_0 \neq [\text{B}]_0$ или $[\text{A}]_0 \neq 2[\text{B}]_0$, дифференциальное кинетическое уравнение запишется так:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2[\text{B}]. \quad (1.44)$$

После интегрирования конечное выражение принимает вид

$$\frac{2}{(2[\text{B}]_0 - [\text{A}]_0)^2} \left[\frac{2(2[\text{B}]_0 - [\text{A}]_0)([\text{A}]_0 - [\text{A}])}{[\text{A}]_0[\text{A}]} + \ln \frac{[\text{B}]_0[\text{A}]}{[\text{A}]_0[\text{B}]} \right] = kt. \quad (1.45)$$

Для реакции типа $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{продукты}$, если $[\text{A}]_0 \neq [\text{B}]_0$ и применим кинетический закон (1.44), получим интегральное кинетическое уравнение

$$\frac{1}{([\text{B}]_0 - [\text{A}]_0)^2} \left[\frac{([\text{B}]_0 - [\text{A}]_0)([\text{A}]_0 - [\text{A}])}{[\text{A}]_0[\text{A}]} + \ln \frac{[\text{B}]_0[\text{A}]}{[\text{A}]_0[\text{B}]} \right] = kt. \quad (1.46)$$

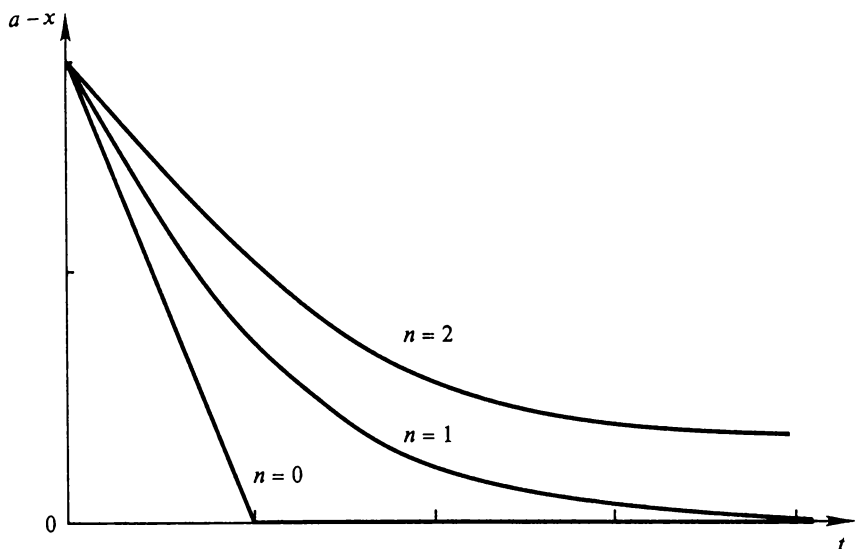


Рис. 1.1. Кинетические кривые реакций разных порядков n для одинаковых концентраций исходных веществ

Для реакции $A + B + D \rightarrow$ продукты, при условии, что $[A]_0 \neq [B]_0 \neq [D]_0$, дифференциальное уравнение запишется так:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B][D]. \quad (1.47)$$

Интегральное кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{\ln([A]/[A]_0)}{([A]_0 - [B]_0)([D]_0 - [A]_0)} + \frac{\ln([B]/[B]_0)}{([A]_0 - [B]_0)([B]_0 - [D]_0)} + \frac{\ln([D]/[D]_0)}{([B]_0 - [D]_0)([D]_0 - [A]_0)} = kt. \quad (1.48)$$

На рис. 1.1 показано влияние порядка реакции (от 0 до 2) на уменьшение текущей концентрации исходного вещества в зависимости от времени.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Получите в общем виде дифференциальное уравнение, связывающее концентрацию и время. Какие сведения для этого необходимы?
2. Выведите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для односторонних реакций первого порядка. Приведите примеры таких реакций.
3. Напишите выражение для константы скорости реакции первого порядка, используя начальную и текущую концентрации реагирующего

вещества. Какова размерность константы скорости реакции первого порядка? Можно ли вместо концентраций использовать другие величины?

4. Что означает термин «время полупревращения», $t_{1/2}$? От каких величин зависит $t_{1/2}$ реакции первого порядка?

5. Получите аналитическим путем выражение для средней продолжительности жизни молекул τ в случае реакции первого порядка. Какая из величин больше — τ или $t_{1/2}$?

6. Приведите примеры химических реакций второго порядка. Являются ли они бимолекулярными? Ответ поясните.

7. Выведите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для реакций второго порядка $A + B \rightarrow L + M$ при равных исходных концентрациях реагентов.

8. Получите выражение для константы скорости реакции второго порядка, если начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы. Укажите размерность константы скорости.

9. Выведите выражение для времени полупревращения $t_{1/2}$ реакции второго порядка при одинаковых исходных концентрациях реагентов. От каких величин зависит $t_{1/2}$ в этом случае?

10. Получите выражение для средней продолжительности жизни молекул τ в случае реакций второго порядка ($[A]_0 = [B]_0$). Какой вывод можно сделать из полученного результата?

11. Выведите интегральное кинетическое уравнение для реакции второго порядка при условии, что $[A]_0 \neq [B]_0$.

12. Какой вид примет кинетический закон для реакции второго порядка при условии, что $[A]_0 \ll [B]_0$? Проанализируйте полученный результат.

13. Можно ли применять понятие о времени полупревращения для реакций второго порядка в целом, когда $[A]_0 \neq [B]_0$? Получите аналитическое выражения для времени полупревращения по каждому веществу $t_{1/2(A)}$ и $t_{1/2(B)}$.

14. Приведите примеры реакций нулевого порядка. Выведите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для реакции нулевого порядка. Какова размерность константы скорости в этом случае?

15. Получите выражение для времени полупревращения $t_{1/2}$ реакции нулевого порядка. От каких величин зависит $t_{1/2}$ в этом случае?

16. Выведите выражение для средней продолжительности жизни τ молекул реагирующего вещества в случае реакции нулевого порядка. Сравните между собой значения τ и $t_{1/2}$ для реакций нулевого порядка.

17. Приведите примеры реакций третьего порядка. В чем заключается особенность их протекания в ряде случаев?

18. Выведите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для реакций третьего порядка при одинаковых концентрациях реагирующих веществ.

19. Получите выражение для времени полупревращения в реакции третьего порядка при условии равенства исходных концентраций реагентов.

20. Выведите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для реакций n -го порядка.

21. Приведите выражение для времени полупревращения в реакции n -го порядка при равных начальных концентрациях реагирующих веществ.

22. Приведите размерности констант скорости реакций разных порядков: а) 0; б) 1; в) 2; г) 3; д) n .

23. Получите уравнения зависимости концентрации образующегося продукта X от времени для реакций: а) 0-го; б) 1-го; в) 2-го ($[A]_0 = [B]_0$) порядков.

24. Укажите графический способ определения значений констант скорости для реакций целочисленных порядков: а) 0; б) 1; в) 2; г) 3. Принять, что для в) $[A]_0 = [B]_0$ и г) $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0$.

25. Представьте графически зависимость текущей концентрации реагирующего вещества от времени для реакций различных порядков: а) 0; б) 1; в) 2; г) 3. Какой вывод о скорости протекания реакций можно сделать?

1.3. Способы определения порядка реакций из опытных данных

В начале рассмотрим способы, которые используют для нахождения общего порядка реакции. Экспериментальный метод исследования в случае, если в реакции участвуют два и более реагента, состоит в следующем: все реагирующие вещества берутся в равных количествах (концентрациях), т.е. справедливы уравнения, приведенные в подразд. 1.2 (1.25, 1.27, 1.35, 1.36).

Методы обработки опытных данных разделяются на две группы в зависимости от того, используют ли они интегральное кинетическое уравнение.

Интегральные методы определения порядков реакций. Они основаны на применении интегрального кинетического уравнения для обработки первичных экспериментальных результатов концентрация — время. Эта обработка может осуществляться следующими способами.

1. Способ подстановки позволяет установить соответствие опытных данных одному из интегральных кинетических уравнений, выведенных в подразд. 1.2 для целочисленных порядков (от 0 до 3). На практике используют алгебраический и графический варианты способа. Первый вариант заключается в проверке справедливости того или иного кинетического уравнения для объяснения массива экспериментальных данных: проводится расчет константы скорости последовательно для реакций разных порядков (от 0 до 3). Если, например, для реакции нулевого порядка рассчитанные значения константы скорости монотонно возрастают или убывают, делают вывод о непригодности данного кинетического уравнения и переходят к проверке следующего. В случае, когда при подстановке опытных значений концентрации и времени в очередное кинетическое уравнение рассчитанные значения константы скорости колеблются около постоянной величины (с учетом ошибки определения самих экспериментальных величин), считают, что

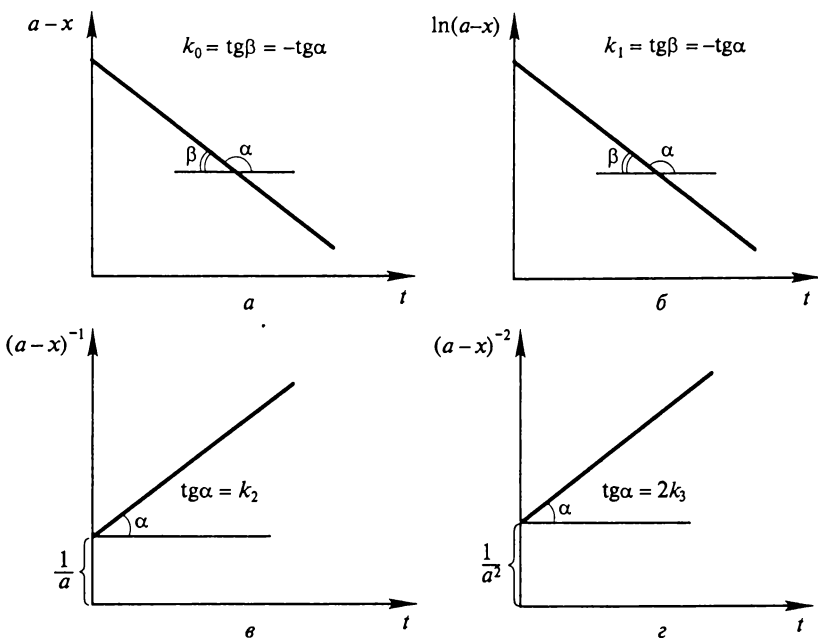


Рис. 1.2. Графический способ определения порядка реакции:
 а — при $n=0$; б — при $n=1$; в — при $n=2$; г — при $n=3$

изучаемая реакция в целом имеет искомый порядок. Если ни одно из кинетических уравнений не дает удовлетворительного результата, можно сделать заключение о сложном характере реакции, порядок которой может быть дробным и отрицательным. В этом случае необходимо использовать другие способы определения порядка реакции, указанные ниже. В целом способ подстановки экспериментальных данных (C_i , t_i) дает надежные результаты для реакций, степень превращения в которых достигает 70—90%. Графический вариант этого способа определения порядка реакции заключается в построении для реакций 0—3-го порядков зависимостей $(a - x)$, $\ln(a - x)$, $(a - x)^{-1}$ и $(a - x)^{-2}$ от времени: если экспериментальные данные линейризуются в соответствующих координатах, можно считать, что данная реакция отвечает искомому порядку. Дополнительно в этих случаях рассчитывают численные значения констант скорости по тангенсу угла наклона каждой прямой, как это показано на рис. 1.2.

2. Способ определения порядка реакции по времени полупревращения. Для реакции n -го порядка ($n \neq 1$) время полупревращения выражается соотношением (1.37)

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)a^{n-1}}.$$

Произведение времени полупревращения на кинетически активную начальную концентрацию исходного вещества a , возведенную в степень $(n - 1)$, является постоянной величиной

$$t_{1/2} a^{n-1} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k_n} = \text{const.} \quad (1.49)$$

Следовательно, для двух опытов, отличающихся начальной концентрацией исходного вещества, можно записать

$$(t_{1/2})_1 a_1^{n-1} = (t_{1/2})_2 a_2^{n-1}. \quad (1.50)$$

Логарифмирование выражения (1.50) позволяет алгебраическим путем вычислить порядок реакции n , согласно уравнению

$$n = 1 - \frac{\ln(t_{1/2})_2 / (t_{1/2})_1}{\ln(a_2/a_1)}. \quad (1.51)$$

Отметим, что этот способ позволяет найти любые значения порядка реакции, включая дробные и отрицательные величины.

Широко применяют графическую разновидность указанного способа. Для этого, логарифмируя выражение (1.37), получают уравнение

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k_n} - (n - 1) \ln a. \quad (1.52)$$

Строя зависимость $\ln t_{1/2}$ от $\ln a$, находят порядок реакции по угловому коэффициенту прямой ($n = 1 - \text{tg} \alpha$) и константу скорости по отрезку, отсекаемому построенной прямой на оси ординат (рис. 1.3).

Напомним, что время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества. Следовательно, если на основании опытных данных $t_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации реагента, реакция имеет первый порядок.

3. Разновидностью предыдущего является способ определения порядка реакции на основании зависимости времени превращения исходного вещества на определенную долю $t_{1/x}$ от начальной концентрации (его часто называют способом Оствальда — Нойеса). Использование интег-

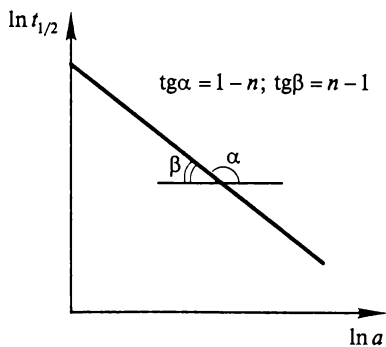


Рис. 1.3. Зависимость логарифма времени полупревращения от логарифма начальной концентрации

рального кинетического уравнения реакции n -го порядка (1.37) позволяет в этом случае получить новое соотношение

$$t_{1/x} = \frac{[x/(x-1)]^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}. \quad (1.53)$$

В табл. 1.1 представлены значения времени превращения исходного вещества на определенную долю для различных порядков реакции.

Т а б л и ц а 1.1

Порядок	Время превращения $t_{1/x}$		
	$t_{1/2}$	$t_{1/3}$	$t_{1/4}$
0	$a/2k$	$a/3k$	$a/4k$
1	$\ln 2/k$	$\ln(3/2)/k$	$\ln(4/3)/k$
2	$1/ka$	$1/(2ka)$	$1/(3ka)$
3	$3/(2ka^2)$	$5/(8ka^2)$	$7/(18ka^2)$
n	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(3/2)^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(4/3)^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$

Если известен большой массив данных одного опыта, можно оценить время $t_{1/x}$, соответствующее различным значениям x ($x = 2, 3, 4...$). Численные значения отношений $t_{1/2}/t_{1/4}$, $t_{1/2}/t_{1/3}$, $t_{1/3}/t_{1/4}$ также зависят от порядка реакции, о чем свидетельствует табл. 1.2.

Т а б л и ц а 1.2

Порядок	Отношение времен превращения			
	$t_{1/2}/t_{1/4}$	$t_{1/2}/t_{1/3}$	$t_{1/3}/t_{1/4}$	$t_{1/x}/t_{1/y}$
0	2,00	1,50	1,33	y/x
1	2,41	1,71	1,41	$\frac{\ln[x/(x-1)]}{\ln[y/(y-1)]}$
2	3,00	2,00	1,50	$(y-1)/(x-1)$
3	3,86	2,40	1,61	$\frac{[x/(x-1)]^2 - 1}{[y/(y-1)]^2 - 1}$
n	$\frac{2^{n-1} - 1}{(4/3)^{n-1} - 1}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(3/2)^{n-1} - 1}$	$\frac{(3/2)^{n-1} - 1}{(4/3)^{n-1} - 1}$	$\frac{[x/(x-1)]^{n-1} - 1}{[y/(y-1)]^{n-1} - 1}$

Преимущество интегральных методов связано с тем, что они позволяют использовать первичные данные (концентрация — время), полученные непосредственно из опыта. Однако они приводят к расчету среднего значения (от 0 до t) константы скорости и, следовательно, «сглаживают» ее изменения.

Дифференциальный метод определения порядка реакций. Предложенный впервые Я. Вант-Гоффом для простых реакций, этот метод состоит в следующем: для реакции (1.1), в которой начальные концентрации исходных веществ равны, применяется основной постулат химической кинетики $v = k[B]^n$ в логарифмической форме

$$\ln v = \ln k + n \ln [B]. \quad (1.54)$$

Порядок реакции находят либо алгебраическим путем, зная минимум два значения пар скорость — концентрация (v_1 , $[B]_1$ и v_2 , $[B]_2$),

$$n = \frac{\ln(v_1 / v_2)}{\ln([B]_1 / [B]_2)}, \quad (1.55)$$

либо графически, строя зависимость $\ln v$ от $\ln [B]$ — по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс ($n = \operatorname{tg} \alpha$), (рис. 1.4).

Экспериментальные результаты (значения v и $[B]$) могут быть получены как из начальных участков кинетических кривых, так и из полной кинетической кривой ($[B]$ — t). Дифференциальный метод Вант-Гоффа привлекателен своей простотой и теоретически позволяет найти любое значение n . Однако необходимые пары данных скорость — концентрация экспериментально значительно труднее получить, чем пары значений концентрация — время. Поэтому надежные результаты по определению порядка реакций (с учетом неизбежных ошибок эксперимента) получают для начальных скоростей и соответствующим им начальных концентраций реагента.

Метод изолирования Оствальда.

Для определения порядка реакции по каждому из веществ наиболее распространенным является метод изолирования Оствальда, называемый также методом понижения порядка реакции.

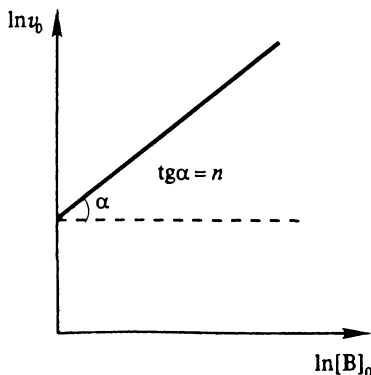


Рис. 1.4. Зависимость $\ln v$ от $\ln [B]_0$ в дифференциальном методе Вант-Гоффа

Если реакция $A + B \rightarrow C$ протекает при различных начальных концентрациях исходных веществ, кинетический закон действующих масс примет вид

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta. \quad (1.56)$$

Суть метода состоит в том, что проводят изучение зависимости скорости реакции от начальной концентрации одного из исходных веществ, например А, поскольку остальные вещества берутся в большом (20 и более раз) избытке. В этом случае кинетический закон упрощается

$$v = k_{\text{каж}}[A]^\alpha, \quad (1.57)$$

если $[B] \gg [A]$; $k_{\text{каж}} = k[B]^\beta$ — величина кажущейся константы скорости зависит от концентрации вещества В. Порядок реакции α по веществу А находят одним из рассмотренных выше способов. Определяя затем при постоянной температуре численные значения $k_{\text{каж}}$ для различных значений $[B]_0$ ($[B]_0 \gg [A]_0$), можно алгебраическим или графическим путем рассчитать порядок реакции β по веществу В и константу скорости k по уравнению

$$\ln k_{\text{каж}} = \ln k + \beta[B]. \quad (1.58)$$

Зная порядки реакции по отдельным веществам, находят и общий порядок реакции ($n = \alpha + \beta$).

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие экспериментальные методы исследований применяют для определения порядка реакции: а) в целом; б) по отдельному веществу?
2. Какие опытные данные необходимы для определения порядка реакции: а) в интегральных; б) в дифференциальных методах исследований?
3. В чем заключается различие интегральных и дифференциальных методов определения порядков реакций?
4. Приведите описание алгебраического способа подстановки для определения порядка реакции.
5. Покажите, что для целочисленных порядков реакций (0—3) удобен графический вариант указанного выше способа. Какую дополнительную информацию получают в этом случае?
6. Покажите возможность способа определения порядка реакции по времени полупревращения а) в алгебраическом; б) графическом вариантах.
7. Можно ли определить порядок реакции, зная зависимость времени превращения исходного вещества на определенную долю $t_{1/x}$ от его начальной концентрации?
8. Получите выражения для времени превращения исходного вещества на треть, $t_{1/3}$, в реакциях разных порядков: а) 0; б) 1; в) 2; г) 3.
9. Выведите выражения для времени превращения на четверть, $t_{1/4}$, в реакциях разных порядков: а) 0; б) 1; в) 2; г) 3.

10. Вычислите значения отношений $t_{1/2}/t_{1/4}$, $t_{1/2}/t_{1/3}$, $t_{1/3}/t_{1/4}$ для реакций нулевого порядка.

11. Определите численные значения отношений $t_{1/2}/t_{1/4}$, $t_{1/2}/t_{1/3}$, $t_{1/3}/t_{1/4}$ для реакций первого порядка.

12. Охарактеризуйте достоинства и недостатки интегральных методов определения порядка реакции.

13. В чем заключается дифференциальный метод определения порядка реакций? Каковы его разновидности? Укажите достоинства и недостатки метода.

14. Покажите, каким образом получают пару значений скорость — концентрация в дифференциальном методе: а) из начальных участков кинетических кривых; б) из полной кинетической кривой? В каком случае получают более надежные результаты?

15. В чем заключается метод изолирования Оствальда, или понижения порядка реакции? В каком случае он применяется?

1.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Первые количественные измерения температурной зависимости скорости химической реакции были проведены Л. Вильгельми в 1850 г. Позднее Я. Вант-Гофф на основании исследования многих реакций в растворах при невысоких температурах сформулировал эмпирическое правило: при увеличении температуры на 10 °С скорость гомогенной реакции возрастает в 2 — 4 раза, т. е. температурный коэффициент скорости реакции

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \approx 2 - 4. \quad (1.59)$$

Следовательно, зависимость константы скорости от температуры можно представить следующим образом:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (1.60)$$

С. Аррениус в 1889 г. опубликовал статью, в которой проанализировал опытные данные восьми различных исследований (табл. 1.3)*, посвященных температурной зависимости скорости реакции, и эмпирические уравнения, предлагавшиеся авторами для описания эксперимента.

На основании предложенного им уравнения

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (1.61)$$

где A , E_a — не зависящие от температуры параметры уравнения; E_a — энергия активации реакции; R — универсальная газовая по-

* Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. — М.: Мир, 2000.

Эмпирические зависимости $k(T)$, использованные в кинетике до уравнения Аррениуса

Автор	Год	Химическая реакция	Предлагаемое для $k(T)$ уравнение	Температурный диапазон T , К	Примечание*
Худ	1885	Окисление железа под действием $\text{ClO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$k = A(1,093)^{T-263}$	283—305	++
Вардер	1881	Щелочной гидролиз EtOAc (омыление)	$(7,5 + k)(335,7 - T) = 512,4c$	277—311	++
Урех	1884	Инверсия тростникового сахара	—	274—313	+
Шпор	1888	То же	—	298—328	+
Гехт и Конрад	1889	Этилат с MeI	$k = 0,001671 \times 10^{0,0524(T-273,15)}$	273—303	+
Вант-Гофф и Шваб	1884	Разложение хлоруксусной кислоты в водном растворе	$\lg k = -\frac{5771}{T} + 11,695$	353—403	Идентично уравнению Аррениуса
Вант-Гофф и Шваб	1884	$\text{NaCH}_2\text{ClCOO} + \text{NaOH}$	$\lg k = 0,0404(T - 273,15) - 5,91554$	343—403	—
Вант-Гофф и Шваб	1884	Дегидробромирование дибромантарной кислоты	$\lg k = 0,0412(T - 273,15) - 6,02219$	288—374	—

* Знаки «++» и «+» показывают соответственно «очень хорошее» и «хорошее» совпадение экспериментальных данных с расчетом по уравнению Аррениуса. Отрицательный знак относится к случаям «плохого» совпадения.

стоянная. С. Аррениус рассматривал для каждой реакции отношение констант скоростей при двух различных температурах, т.е. соотношение

$$\frac{k_1(T_1)}{k_0(T_0)} = \exp \left[-C \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \text{ где } C = \frac{E_a}{R}. \quad (1.62)$$

Это позволило ему в каждом случае (для данной реакции) определить константу C и затем вычислить по уравнению (1.62) значения констант скорости $k(T)$ для всех температур, по которым имелись экспериментальные данные. Оказалось, что в большинстве случаев рассчитанные значения $k(T)$ совпадали с опытными данными лучше, чем при использовании авторских эмпирических уравнений.

Выбор С. Аррениусом экспоненциальной формы уравнения (1.61), по-видимому, связан с новейшими научными данными того времени: во-первых, удобство дифференциальной формы записи уравнения, предложенного Я. Вант-Гоффом (1884); во-вторых, высказанная в литературе идея о температурной функции константы скорости «экспоненциального вида»; в-третьих, наличие энергетических соотношений, имеющих экспоненциальную форму типа больцмановского множителя. Заслугой С. Аррениуса является введение в уравнение (1.61) вместо известной в литературе и определяемой из опыта постоянной C : новой величины, названной им энергией активации, $E_a = CR$. Уже к началу XX в. уравнение Аррениуса стало общепринятым в кинетических исследованиях феноменологическим уравнением, достаточно точным для многих реакций.

Термодинамическое обоснование температурной зависимости константы скорости впервые было дано Я. Вант-Гоффом. Выведенное им уравнение изохоры в современных обозначениях имеет вид

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}, \quad (1.63)$$

где K_c — константа равновесия элементарной реакции, ΔU^0 — стандартное изменение внутренней энергии.

Учитывая, что по кинетическому закону действующих масс константа равновесия элементарной реакции равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций, $K_c = k_1/k_{-1}$, уравнение (1.63) можно записать следующим образом:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (1.64)$$

Полученное соотношение (1.64) позволяет «расщепить» указанную зависимость и записать выражения для каждой реакции отдельно в виде

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a(1)}}{RT^2} + f(T) \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{a(-1)}}{RT^2} + f(T), \quad (1.65)$$

где $\Delta U^0 = E_{a(1)} - E_{a(-1)}$, $f(T)$ — произвольная функция температуры. Полагая, что для выбранного небольшого интервала температур величины $E_{a(1)}$ и $E_{a(-1)}$ не зависят от температуры и функция $f(T)$ равна нулю, можно записать в общем виде

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (1.66)$$

Полученное уравнение называют дифференциальной формой уравнения Аррениуса.

Отметим, что не существует особой формы внутренней энергии, связанной с энергией активации. По Аррениусу, энергия активации E_a для каждой реакции указывает на тот избыток внутренней энергии (по сравнению со средней энергией всех молекул), которым должны обладать молекулы для протекания реакции. Если реакция экзотермическая и $\Delta U^0 < 0$, то $E_{a(1)} < E_{a(-1)}$ и энергия активации прямой реакции меньше обратной. При недостаточном отводе выделяющейся теплоты из реактора доля энергетически активных молекул в реакционной смеси с ростом температуры возрастает, что приводит к увеличению скорости реакции. Если реакция эндотермическая и $\Delta U^0 > 0$, то $E_{a(1)} > E_{a(-1)}$ и энергия активации прямой реакции больше обратной. В этом случае $E_{a(1)}$ должна быть больше ΔU^0 .

Интегрирование уравнения (1.66) с учетом указанной выше независимости E_a от температуры в небольшом интервале либо логарифмирование уравнения (1.61) приводят к идентичному выражению

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (1.67)$$

используемому для расчета «аррениусовских» параметров — энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A — по опытным данным. Если экспериментально найденные значения константы скорости в координатах $\ln k$, $1/T$ ложатся на прямую линию в небольшом интервале температур ($T_1 \leq T \leq T_2$), то можно сделать вывод о справедливости уравнения Аррениуса (1.61) для изучаемой реакции и графически определить параметры A и E_a , как это показано на рис. 1.5.

Полезно учитывать, что интерполяция по мере удаления от исходного температурного интервала может привести к искажению результатов, так как возрастает вероятность изменения порядка реакции.

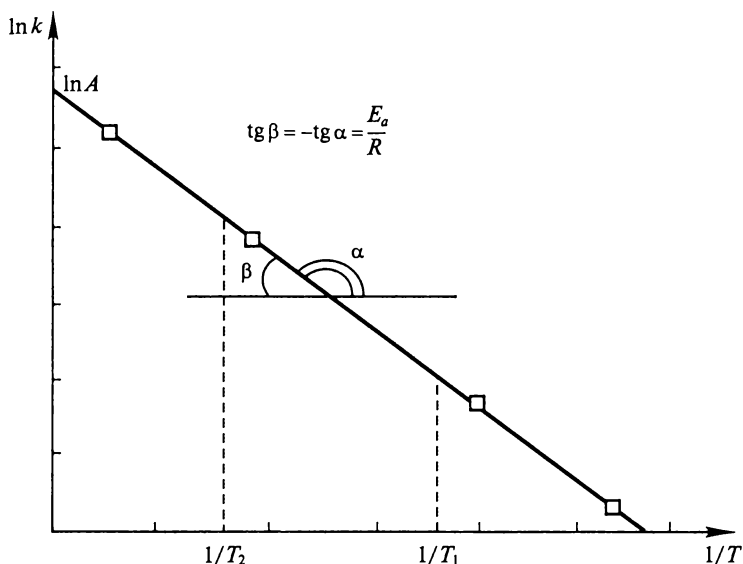


Рис. 1.5. Определение параметров Аррениуса в координатах $\ln k$, $1/T$

Предэкспоненциальный множитель и энергию активации можно вычислить аналитическим путем, если известны значения $k(T)$ при различных температурах. В этом случае из уравнения (1.67) получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (1.68)$$

откуда

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (1.69)$$

и с учетом формулы (1.67)

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}. \quad (1.70)$$

В ряде случаев используют приближенные формы уравнения (1.61)

$$k(T) = A \cdot 10^{-E_a/19,19 \frac{T}{1000}} \begin{cases} \approx A \cdot 10^{-E_a/20 \frac{T}{1000}}, & E_a \text{ (кДж/моль)}, \\ \approx A \cdot 10^{-E_a/4,6 \frac{T}{1000}}, & E_a \text{ (ккал/моль)}. \end{cases} \quad (1.71)$$

Для уравнений (1.61) и (1.71) из соотношения (1.59), при условии $\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2$, получают выражение

$$E_a \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \gg 6 \cdot 10^{-4} (T^2 + 10T), \quad (1.72)$$

которое показывает, что справедливость приближенного правила Вант-Гоффа для $\gamma = 2$ зависит от соотношения величин E_a и T :

$T, \text{ К}$	200	300	500
$E_a, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	25	56	153

С другой стороны, если известна для изучаемой реакции энергия активации E_a , уравнение (1.59) для $\gamma = 2$ позволяет получить следующую зависимость температуры от E_a :

$$T(\text{К}) = -5 + \left(\frac{1}{6} + 10^4 E_a + 25 \right)^{1/2}, \quad (1.73)$$

здесь E_a измеряется в кДж \cdot моль $^{-1}$.

Как было указано выше, уравнение Аррениуса (1.61) позволяет дать удовлетворительное описание большого круга реакций в достаточно узком температурном интервале. Однако в 60-х гг. XX в. благодаря развитию новых кинетических методов исследования (флеш-фотолиз, импульсный радиолиз, струйные методики, реакции в ударных трубах) появились реальные возможности для существенного увеличения температурных интервалов измерений до сотен градусов.

Практическое использование этих методов в широком температурном диапазоне показало, что зависимость $\ln k$ от $1/T$ перестает быть линейной, т. е. параметры A и E_a зависят от температуры.

На феноменологическом уровне отклонения от классического уравнения Аррениуса наблюдаются для нескольких классов реакций по ряду причин, к которым относятся: изменение механизма реакции; квантовые эффекты (туннелирование, влияние внутренних степеней свободы); эффекты, обусловленные неравновесностью реакционной системы.

В настоящее время применяют модифицированное уравнение Аррениуса

$$k(T) = AT^n \exp[-E_a/(RT)], \quad (1.74)$$

которое включает три параметра: A , E_a и n . К преимуществам использования уравнения (1.74) относятся:

простая, но достаточно эффективная математическая структура уравнения;

возможность описания «конкуренции» между кинетической энергией RT поступательных степеней свободы и энергией «химического сопротивления» E_a ;

разнообразие форм получаемых зависимостей k от T .

Предложенное эмпирическим путем уравнение Аррениуса послужило важным «мостиком» между физикой и химией, эффективность которого проявляется, по крайней мере, в следующих направлениях:

уравнение позволяет достаточно просто и точно обрабатывать кинетические данные, относящиеся к реакциям различных систем;

попытки обоснования уравнения Аррениуса и выявления физической сущности входящих в него параметров явились важным стимулом развития теоретических основ химической кинетики.

В ряде случаев для кинетических исследований кроме уравнения Аррениуса используют другие уравнения с тремя и более параметрами, например B и C . Одно из них

$$k = AT^C e^{-B/T} \text{ или } \ln k = \ln A + C \ln T - \frac{B}{T} \quad (1.75)$$

широко используется для реакций, протекающих в растворах.

Другое уравнение

$$k = Ae^{-BT^C} \text{ или } \ln k = \ln A - BT^C \quad (1.76)$$

более адекватно, чем уравнение Аррениуса, описывает опытные данные для дробных значений постоянной C , существенно отличных от -1 .

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Приведите уравнение Аррениуса в интегральной и дифференциальной формах. Какая из них является более точной?

2. Покажите, каким образом С. Аррениус продемонстрировал преимущества использования предложенного им уравнения при анализе экспериментальных результатов.

3. Какие аргументы можно привести в пользу экспоненциальной формы уравнения Аррениуса?

4. Приведите термодинамическое обоснование температурной зависимости константы скорости, данное Я. Вант-Гоффом.

5. Какие величины называют «аррениусовскими» параметрами? Каков физический смысл термина «энергия активации»?

6. В каком случае можно говорить о применимости уравнения Аррениуса при обработке экспериментальных данных?

7. Приведите способы определения параметров уравнения Аррениуса: а) графический; б) аналитический.

8. Какой минимум опытных данных необходим для расчета энергии активации реакции?

9. Какими причинами можно объяснить отклонение зависимости опытных данных в координатах $\ln k$, $1/T$ от линейного характера?

10. Какую величину называют температурным коэффициентом скорости реакции? Какие значения принимает γ при невысоких температурах для определенного класса реакций?

11. Каковы возможные причины отклонения от уравнения Аррениуса?

12. Почему экспериментальная зависимость $\ln k$ от $1/T$ перестает быть линейной в широком температурном интервале?

13. Приведите современную форму уравнения Аррениуса. Какие параметры оно включает? В чем заключается преимущество его использования?

14. Какова роль уравнения Аррениуса в развитии химической кинетики?

15. Приведите другие уравнения с тремя параметрами, используемые в кинетических исследованиях.

ГЛАВА 2. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Это было невероятно счастливой случайностью, что мы занялись именно этой реакцией.

М. Боденштейн

(...о реакции разложения HI)

Сложными называют реакции, протекающие в несколько стадий, которые определенным образом связаны между собой через исходные вещества и промежуточные соединения.

Кинетическое изучение сложных реакций проводят с использованием, кроме основного, других постулатов химической кинетики.

Важную роль при кинетическом описании таких реакций играет *принцип независимости*: если в системе протекает несколько элементарных реакций, то каждая из них протекает независимо от других, подчиняясь основному постулату химической кинетики. Этот принцип имеет ограничения, в частности, он не применим к сопряженным реакциям.

Принцип лимитирующей стадии: если процесс состоит из нескольких последовательных стадий, то стадия, константа скорости которой наименьшая, является лимитирующей, т.е. определяет скорость всего процесса.

Важное значение при изучении механизма сложных реакций имеет *принцип микрообратимости* или *детального равновесия*: если в сложном процессе устанавливается химическое равновесие, то скорости прямой и обратной реакций должны быть равны для каждой из элементарных стадий.

К характерным признакам сложных реакций, отличающих их от элементарных стадий, относятся:

несовпадение порядка реакции и стехиометрических коэффициентов;

возможное изменение состава продуктов в зависимости от температуры, начальных концентраций и других условий;

ускорение либо замедление процесса при добавлении в реакционную смесь небольших количеств веществ;

влияние материала и размеров реакционного сосуда на скорость реакции;

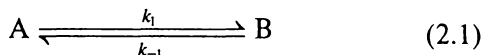
существенное влияние на скорость процесса незначительного изменения условий проведения эксперимента: реакция либо останавливается, либо протекает со взрывом.

2.1. Обратимые реакции

Реакции, в которых превращение реагентов в продукты сопровождается обратным процессом превращения продуктов в исходные вещества, называются обратимыми. С течением времени в таких реакциях устанавливается химическое равновесие.

1. Рассмотрим простейший процесс, в котором прямая и обратная реакции имеют первый порядок. Примерами служат реакции мутаротации глюкозы ($\alpha \rightleftharpoons \beta$), енолизации кетонов ($R_1CH_2COR_2 \rightleftharpoons R_1CHC(OH)R_2$), превращения тиоционата в тиомочевину ($NH_4NCS \rightleftharpoons (NH_2)_2CS$).

Составим материальный баланс для простейшей схемы:



Количество вещества

в момент времени $t = 0$ n_0

m_0

Концентрации для $t = 0$ $[A]_0 = \frac{n_0}{V} = a$

$[B]_0 = \frac{m_0}{V} = b$

Количество вещества

в момент времени t $n_0 - \xi$

$m_0 + \xi$

Концентрации для t $[A] = (n_0 - \xi)/V$

$[B] = (m_0 + \xi)/V$

$[A] = a - x$

$[B] = b + x$

$x = \xi/V$

Запишем выражение для скорости обратимой реакции

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (2.2)$$

или с учетом введенных обозначений

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x). \quad (2.3)$$

После разделения переменных получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} + x(k_1 + k_{-1}) = k_1a - k_{-1}b. \quad (2.4)$$

Интегрирование этого уравнения с учетом начальных условий приводит к соотношению

$$x = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \left[1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right]. \quad (2.5)$$

Преобразование выражения (2.5) позволяет получить важное уравнение для определения суммы констант $k_1 + k_{-1}$:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 a - k_{-1} b - x(k_1 + k_{-1})}. \quad (2.6)$$

Теперь надо учесть условия равновесия, при достижении которого можно записать

$$v = -\frac{d[A]}{dt} - \frac{d[B]}{dt} = 0, \quad (2.7)$$

следовательно,

$$k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty}, \quad (2.8)$$

где $[A]_{\infty}$, $[B]_{\infty}$ — равновесные концентрации, или

$$\frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c. \quad (2.9)$$

Отметим, что речь идет именно о концентрационной константе K_c , которая обычно отличается от термодинамической константы K^0 , не имеющей размерности. В данном случае K_c также безразмерная величина, но для реакций типа $A + B \rightleftharpoons C$ K_c имеет размерность.

При достижении равновесия ($t \rightarrow \infty$) x стремится к равновесному значению x_{∞} . Соотношение (2.8) можно записать через a , b , x_{∞} :

$$k_1(a - x_{\infty}) = k_{-1}(b + x_{\infty}), \quad (2.10)$$

после преобразований получим

$$k_1 a - k_{-1} b = x_{\infty}(k_1 + k_{-1}), \quad (2.11)$$

откуда

$$x_{\infty} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}. \quad (2.12)$$

Подстановка выражения (2.11) в формулу (2.4) позволяет после простых преобразований получить дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_{\infty} - x) = k_{\text{каж}}(x_{\infty} - x), \quad (2.13)$$

которое формально записывается так же, как и для односторонней реакции первого порядка, где наблюдаемая, или кажущаяся константа $k_{\text{каж}} = k_1 + k_{-1}$.

Интегрирование формулы (2.13) с учетом начальных условий $x = 0$ при $t = 0$ дает кинетическое уравнение для определения суммы констант:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}. \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) можно представить в ином виде

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0 - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}}, \quad (2.15)$$

где $[A]_0 = a$; $[A]_{\infty} = a - x \neq 0$; $[A] - [A]_{\infty} = a - x_{\infty} - (a - x_{\infty}) = x_{\infty} - x$.

На основании уравнений (2.9) и (2.14) можно найти аналитические выражения для констант k_1 и k_{-1}

$$k_1 = \frac{K_c}{t(K_c + 1)} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}, \quad (2.16)$$

$$k_{-1} = \frac{1}{t(K_c + 1)} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}. \quad (2.17)$$

В случае, когда состояние равновесия в системе (2.1) не достигается, для определения суммы констант k_1 и k_{-1} уравнение (2.3) преобразуют к виду

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(M - x), \quad (2.18)$$

где

$$M = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \quad (2.19)$$

или путем деления числителя и знаменателя на k_{-1}

$$M = \frac{Ka - b}{1 + K}, \quad (2.20)$$

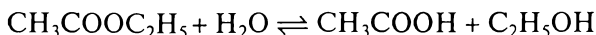
где $K = k_1/k_{-1}$.

После разделения переменных и интегрирования уравнения (2.18) получают кинетическое уравнение

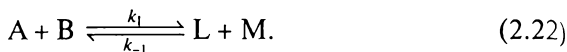
$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{M}{M - x}. \quad (2.21)$$

Для нахождения численных значений каждой из констант скорости в этом случае требуется дополнительное знание константы равновесия изучаемой системы при температуре опыта.

2. Рассмотрим обратимую реакцию, в которой обе реакции протекают по второму порядку. Типичный пример — реакция омыления сложного эфира



Упростим задачу, представив схему реакции в виде



Скорость реакции запишется так:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x)([B]_0 - x) - k_{-1}([L]_0 + x)([M]_0 + x). \quad (2.23)$$

Положим, что $[A]_0 = [B]_0 = a$; $[L]_0 = [M]_0 = 0$, т. е. продукты реакции не присутствуют в начальный момент времени. Кинетическое уравнение (2.23) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_{-1}x^2. \quad (2.24)$$

В состоянии равновесия должно выполняться условие

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_\infty^2}{(a - x_\infty)^2}. \quad (2.25)$$

Подставив в (2.24) выражение для k_{-1} , полученное из (2.25), приходят к дифференциальному уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x)^2 - \frac{(a - x_\infty)^2}{x_\infty^2} x^2 \right]. \quad (2.26)$$

Полином допускает наличие двух корней квадратного уравнения

$$x_1 = x_\infty \text{ и } x_2 = \frac{ax_\infty}{2x_\infty - a}, \text{ его записывают через произведение вида}$$

$m(x - x_1)(x - x_2)$. В конечном итоге из уравнения (2.26) получают дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_\infty^2} (2x_\infty - a)(x_\infty - x) \left(\frac{ax_\infty}{2x_\infty - a} - x \right). \quad (2.27)$$

Интегральная форма этого уравнения имеет вид

$$k_1 \frac{2a(a - x_\infty)}{x_\infty} = \frac{1}{t} \ln \frac{ax_\infty - x(2x_\infty - a)}{a(x_\infty - x)}. \quad (2.28)$$

Константу скорости прямой реакции k_1 можно определить, зная кажущуюся константу скорости

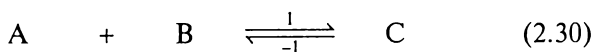
$$k_{\text{каж}} = k_1 \frac{2a(a - x_\infty)}{x_\infty}, \quad (2.29)$$

которую находят экспериментальным путем при условии знания x_{∞} . Константу скорости обратной реакции k_{-1} рассчитывают по уравнению, аналогичному (2.9).

Возможны и другие случаи обратимых реакций, в которых одна реакция — первого, а другая — второго порядка. Трудности, возникающие при рассмотрении обратимых реакций, в основном носят математический характер и связаны с решением дифференциальных уравнений.

3. Изучение кинетики быстрых обратимых реакций проводят с помощью так называемого метода релаксации. Суть метода: на систему, находящуюся в состоянии равновесия, в течение короткого времени оказывается резкое воздействие путем изменения параметров (к ним относятся: температура, давление, напряженность электрического поля и т.д.), в результате которого система выходит из равновесного состояния. После прекращения возмущающего систему воздействия она постепенно возвращается в новое состояние равновесия. Процесс возвращения (релаксации) системы в новое равновесное состояние, точнее, скорость релаксации, изучают с помощью физических методов. При небольших возмущениях процесс релаксации отвечает кинетике реакции первого порядка и для обратимых реакций с порядком $n \neq 1$. Важной характеристикой метода является время релаксации — время уменьшения измеряемой характеристики отклонения от равновесного состояния в e раз.

В качестве примера рассмотрим обратимую реакцию типа



Концентрации [A] = $a_p + x_0$ [B] = $b_p + x_0$ [C] = $c_p - x_0$
после возмущения

Концентрации [A]_p = $a_p + x$ [B]_p = $b_p + x$ [C]_p = $c_p - x$, $x \rightarrow 0$
в новом состоянии равновесия

Обозначают через a_p , b_p , c_p концентрации A, B, C при достижении системой нового равновесия. Величина x_0 характеризует вызванное возмущение системы с течением времени $x \rightarrow 0$.

Скорость возвращения в состояние равновесия запишется так:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dx}{dt} = k_1(a_p + x)(b_p + x) - k_{-1}(c_p - x). \quad (2.31)$$

Поскольку $x_0 \ll a$ и $x_0 \ll b$, величиной x^2 , как бесконечно малой второго порядка, в соотношении (2.31) можно пренебречь:

$$v = -\frac{dx}{dt} = k_1 a_p b_p + k_1 x(a_p + b_p) - k_{-1} c_p + k_{-1} x. \quad (2.32)$$

Зная, что в новом равновесии выполняется соотношение

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_p}{[A]_p[B]_p} = \frac{c_p}{a_p b_p}, \quad (2.33)$$

выражение (2.32) после подстановки k_1 из соотношения (2.33) упрощается:

$$v = -\frac{dx}{dt} = x[k_1(a_p + b_p) + k_{-1}], \quad (2.34)$$

т.е. получаем кинетическое уравнение первого порядка, в котором выражение в скобках не зависит от времени, его можно считать константой скорости процесса возвращения системы в равновесное состояние.

Решение уравнения (2.34) имеет вид

$$x = x_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.35)$$

где τ — время релаксации, величина, обратная константе скорости реакции первого порядка:

$$\tau^{-1} = k_1(a_p + b_p) + k_{-1}. \quad (2.36)$$

Измерение τ для различных значений a_p и b_p позволяет определить константы k_1 и k_{-1} , строя график в координатах $(\tau^{-1}, (a_p + b_p))$: отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен k_{-1} , угловой коэффициент прямой $\operatorname{tg} \alpha = k_1$.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение сложных реакций и приведите примеры.
 2. Перечислите характерные признаки, отличающие простую реакцию от сложной.
 3. Сформулируйте постулаты, которые используют при кинетическом описании сложных реакций.
 4. Какие реакции называются обратимыми? Приведите примеры.
 5. Получите дифференциальное уравнение для скорости обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons B$ при условии, что $[B]_0 = b \neq 0$.
 6. О какой константе идет речь при достижении равновесия в обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$? Ответ поясните.
 7. Получите интегральное уравнение для определения констант скорости k_1 и k_{-1} , используя величины: а) x , x_∞ ; б) $[A]_0$, $[A]$ и $[A]_\infty$.
 8. Каким путем можно найти численные значения констант k_1 и k_{-1} ?
 9. Получите интегральное уравнение для расчета констант скорости рассматриваемой обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ в отсутствие равновесия.
- Какие дополнительные сведения необходимы в этом случае, чтобы найти численные значения констант k_1 и k_{-1} ?
- 10*. Получите дифференциальное уравнение для скорости обратимой реакции, в которой обе реакции протекают по второму порядку.

11*. Приведите решение полученного в вопросе 10 дифференциального уравнения. Каким путем находят значения констант k_1 и k_{-1} в этом случае?

12. Сопоставьте кинетические уравнения скорости обратимой реакции первого или второго порядка в обоих направлениях с уравнениями скорости односторонней реакции того же порядка. Какой вывод можно сделать?

13*. Получите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для обратимой реакции, в которой прямая реакция имеет второй порядок, а обратная — первый.

14*. Получите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для обратимой реакции, в которой прямая реакция имеет первый порядок, а обратная — второй.

15. Какой метод используют при изучении кинетики быстрых обратимых реакций? Сформулируйте его сущность. Назовите основную характеристику метода и поясните ее смысл.

16. Выведите уравнение, связывающее время релаксации и константы скорости обратимой реакции первого порядка.

17*. Получите аналитическое выражение, связывающее время релаксации и константы скорости обратимой реакции второго порядка в обоих направлениях.

18*. Покажите, каким образом, зная времена релаксации, можно определить константы скорости k_1 и k_{-1} для обратимой реакции второго порядка.

19*. Получите аналитическое выражение для времени релаксации обратимой реакции (прямая реакция первого порядка, обратная — второго).

20*. Получите аналитическое выражение для времени релаксации обратимой реакции (прямая реакция второго порядка, обратная — первого).

2.2. Параллельные реакции

Реакции, в которых исходные вещества превращаются одновременно по нескольким направлениям с образованием различных продуктов, называются параллельными.

Вначале рассмотрим случаи, когда один реагент участвует в двух реакциях. Например, превращение изопропенилциклобутана идет по двум направлениям: с образованием 1-метилциклогексена и по другой реакции — эквимольных количеств этилена и изопрена. Гидролиз 1-хлорпропан-2-ола в воде при $\sim 100^\circ\text{C}$ протекает с образованием по одной реакции соляной кислоты и ацетона, по другой — пропан-1,2-диола.

1. Положим, что оба процесса являются необратимыми реакциями первого порядка. В таком случае схема имеет вид



Обозначим через a начальную концентрацию вещества А; $(a - x)$ — текущая концентрация А в момент времени t ; x — убыль концентрации А в ходе процесса по обоим реакциям, $x = x_1 + x_2$. Запишем, согласно основному постулату химической кинетики и принципу независимости, кинетическое уравнение в дифференциальной форме

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \\ &= k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x). \end{aligned} \quad (2.38)$$

После разделения переменных и интегрирования уравнение (2.38) принимает вид

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2) = k_{\text{каж}}. \quad (2.39)$$

Кажущаяся константа $k_{\text{каж}}$ равна сумме констант скорости отдельных реакций, $k_1 + k_2$.

После потенцирования уравнения (2.39) получают экспоненциальную зависимость убыли текущей концентрации вещества А со временем

$$a - x = a \exp[-(k_1 + k_2)t]. \quad (2.40)$$

Общая концентрация продуктов реакции будет равна

$$x = a[1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]. \quad (2.41)$$

Пусть ξ_1 и ξ_2 — степени превращения веществ по каждой из параллельных реакций.

Положим $x_1 = \xi_1/V$, $x_2 = \xi_2/V$, где V — постоянный объем сосуда. Запишем выражения для текущих концентраций веществ А, L и М:

$$a - x = a - x_1 - x_2, \quad [L] = [L]_0 + x_1 \quad \text{и} \quad [M] = [M]_0 + x_2.$$

Превращения вещества А по обоим реакциям не являются независимыми: отношение их скоростей равно отношению констант скорости

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (2.42)$$

Если полагают, что в начале реакции нет следовых количеств продуктов L и М, соотношения (2.42) интегрируют от 0 до x_1 и от 0 до x_2 :

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (2.43)$$

т.е. отношение концентраций (или количеств) продуктов постоянно и не зависит от времени.

Используя соотношения (2.43) и (2.39), легко найти численные значения констант скорости k_1 и k_2 . Получим аналитические выражения для текущих концентраций:

$$a - x = a - x_1(1 + k_2/k_1) = a - (x_1/k_1)(k_1 + k_2); \quad (2.44)$$

$$x_1 = a \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) = [L]; \quad (2.45)$$

$$x_2 = a \frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) = [M]; \quad (2.46)$$

Как видно из соотношений (2.45) и (2.46), концентрации продуктов возрастают со временем по экспоненциальному закону.

Если реагент А участвует одновременно в i реакциях первого порядка по отношению к А, получают следующее уравнение:

$$[L] = a \frac{k_1}{\sum k_i} (1 - e^{-(\sum k_i)t}), \quad (2.47)$$

где $\sum k_i = k_{\text{каж}}$.

Для опытной проверки схемы (2.37) фиксируют концентрации обоих продуктов в зависимости от времени.

Если отношение текущих концентраций образующихся продуктов L и M не зависит от времени, убеждаются в том, что параллельные реакции имеют одинаковый порядок и выполняется соотношение (2.43). Если желают получить чистый продукт L, необходимо подобрать экспериментальные условия таким образом, чтобы выполнялось неравенство

$$k_1 \gg k_2. \quad (2.48)$$

В общем случае, если реагент расходуется в i параллельных реакциях, то

$$k_1 \gg k_{i \neq 1}. \quad (2.49)$$

Контроль за чистотой продукта L осуществляют путем проверки для предложенной схемы равенства

$$\frac{d[L]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2.50)$$

или

$$[L] = [A]_0 - [A] = x. \quad (2.51)$$

В противном случае получают

$$-\frac{d[L]/dt}{d[A]/dt} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \neq 1. \quad (2.52)$$

Следует обратить внимание, что для многих реакций по мере накопления в реакционной среде продуктов возможно протекание обратных реакций с заметной скоростью. В этом случае реагент А частично регенерируется и устанавливается химическое равновесие между реагентом и продуктами

$$\frac{[L]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \text{ и } \frac{[M]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_2}{k_{-2}}, \quad (2.5)$$

а также между продуктами

$$\frac{[L]_{\infty}}{[M]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_{-2}}{k_2}. \quad (2.5)$$

Если $k_1 \gg k_2$, то происходит в основном образование продукта L, но его концентрация останется преобладающей при достижении химического равновесия только при выполнении дополнительного условия

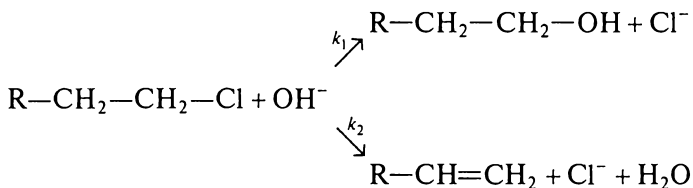
$$\frac{k_1}{k_2} > \frac{k_{-1}}{k_{-2}}. \quad (2.5)$$

В случае, если

$$\frac{k_1}{k_2} < \frac{k_{-1}}{k_{-2}} \quad (2.5)$$

в конце реакции, когда устанавливается химическое равновесие, концентрация продукта L становится меньше концентрации продукта M.

2. Рассмотрим случай, когда обе параллельные реакции подчиняются кинетике второго или более высокого порядков. К этому типу относятся многие реакции в органической химии, напри-



Если общие порядки обеих реакций равны, кинетическое описание существенно упрощается. В общем случае схема реакции имеет вид



Составим таблицу (табл. 2.1).

Т а б л и ц а 2.1

Показатель	A	B	C	D
Количество вещества, $t = 0$	n_0	m_0	0	0
Концентрации, $t = 0$	$[A]_0 = \frac{n_0}{V} = a$	$[B]_0 = \frac{m_0}{V} = b$	$[C]_0 = 0$	$[D]_0 = 0$
Количество вещества в момент времени t	$n_0 - (\xi_1 + \xi_2)$	$m_0 - (\xi_1 + \xi_2)$	ξ_1	ξ_2
Концентрации в момент времени t	$[A] = a - x$ ($x = y + z$)	$[B] = b - x$ ($x = y + z$)	$[C] = \frac{\xi_1}{V} = y$	$[D] = \frac{\xi_2}{V} = z$

На основании данных табл. 2.1 запишем кинетические дифференциальные уравнения

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1(a - x)^p(b - x)^q, \quad (2.58)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2(a - x)^p(b - x)^q, \quad (2.59)$$

где p и q соответственно порядки реакций по каждому веществу.

Суммируя выражения (2.58) и (2.59), получим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)^p(b - x)^q. \quad (2.60)$$

Разделив (2.59) на (2.58), находим для продуктов C и D:

$$\frac{dz}{dy} = \frac{k_2}{k_1}$$

или после интегрирования этого уравнения в пределах от 0 до z и соответственно от 0 до y имеем

$$\frac{z}{y} = \frac{k_2}{k_1} \text{ и } z = \frac{k_2}{k_1} y. \quad (2.61)$$

Отношение концентрации продуктов, как и в первом случае, не зависит от времени и определяется отношением констант скорости k_1 и k_2 . В случае, когда общий порядок реакции равен 2 ($p = q = 1$), уравнение (2.60) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x). \quad (2.62)$$

После интегрирования методом неопределенных коэффициентов получим

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (2.63)$$

Соотношения (2.61) и (2.63) позволяют из опытных данных определить значения k_1 и k_2 .

3. Рассмотрим параллельные (конкурирующие) реакции разных порядков. Согласно схеме



Кинетические уравнения для убыли реагента А и образования продукта L в этом случае имеют вид

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) + k_2(a-x)(b-x) = \\ &= [k_1 + k_2(b-x)](a-x); \end{aligned} \quad (2.65)$$

$$\frac{d[L]}{dt} = k_1(a-x). \quad (2.66)$$

Отношение концентраций продукта L и реагента А в каждый момент времени равно

$$-\frac{d[L]}{d[A]} = \frac{k_1}{k_1 + k_2(b-x)} \quad (2.67)$$

или

$$[L] = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{k_1 + k_2 b}{k_1 + k_2(b-x)}. \quad (2.68)$$

Интегрирование уравнения (2.65) приводит в конечном итоге к выражению

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{a[k_1 + k_2(b-x)]}{(a-x)(k_1 + k_2 b)} \right\}, \quad (2.69)$$

в котором $(a-x)$ и $(b-x)$ взаимосвязаны.

Преобразовав уравнение (2.69) для извлечения x , получим

$$x = \frac{a(k_1 + k_2 b)(e^{k_1 t} - 1)}{k_1 e^{k_1 t} + k_2 b(e^{k_1 t} - 1)}; \quad (2.70)$$

$$\frac{a-x}{a} = \frac{k_1(e^{k_1 t} - 1)}{k_1 e^{k_1 t} + k_2 b(e^{k_1 t} - 1)}. \quad (2.71)$$

Следует отметить, что для достаточно высоких концентраций реагентов, когда $[A] > k_1/k_2$ (при условии, что $[A] = [B]$), протекает только реакция второго порядка

$$-\frac{d[A]}{dt} \equiv k_2[A]^2 = k_2(a-x)^2. \quad (2.72)$$

Напротив, для малых концентраций вещества А, когда $[A] \ll k_1/k_2$, в основном протекает реакция первого порядка

$$-\frac{d[A]}{dt} \equiv k_1[A] = k_1(a-x). \quad (2.73)$$

4. Рассмотрим конкурирующие реакции одинакового порядка.

Положим, что продукт Р образуется одновременно в двух реакциях первого порядка по схеме



Концентрации каждого из реагентов уменьшаются со временем по экспоненциальному закону

$$[A] = a - x_1 = a \exp(-k_1 t); \quad (2.75)$$

$$[B] = b - x_2 = b \exp(-k_2 t). \quad (2.76)$$

Текущие концентрации А, В и Р могут быть выражены через $x_i = \xi_i/V$, например, для продукта Р получим

$$[P] = [P]_0 + x_1 + x_2 = [P]_0 + a(1 - e^{-k_1 t}) + b(1 - e^{-k_2 t}). \quad (2.77)$$

В случае, когда $a = b$ и $[P]_0 = 0$, т. е. продукт отсутствует в начале реакции, уравнение (2.77) переходит в

$$[P] = a(2 - e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (2.78)$$

Проверка справедливости такой схемы требует измерения концентраций обоих реагентов А и В в зависимости от времени.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие реакции называются параллельными? Приведите примеры.
2. Какие кинетические постулаты используют при изучении параллельных реакций?
3. Получите кинетическое уравнение для параллельных реакций типа



4. Приведите выражения для текущей концентрации реагента А и продуктов в зависимости от времени.

5. Чему равно отношение концентраций (или количеств) продуктов для указанной выше реакции? Зависит ли это отношение от времени?

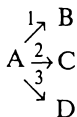
6. Получите выражение для зависимости концентрации продукта В от времени в случае, если реагент А принимает участие одновременно в i реакциях первого порядка.

7. Каким образом проводят опытную проверку рассматриваемой схемы параллельных реакций? При каких условиях будет получаться чистый продукт С?

8. Получите соотношения между концентрациями реагента А и продуктов В и С после установления химического равновесия в системе.

9. Укажите условия, при которых будет образовываться в основном продукт С и при достижении химического равновесия.

10*. Для параллельных реакций первого порядка получите количественные соотношения

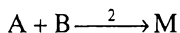
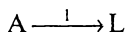


для определения суммы констант скоростей $k_1 + k_2 + k_3$ и их отношения $k_1 : k_2 : k_3$.

11*. Получите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения параллельных реакций второго порядка.

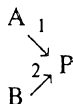
12. Каким путем можно определить численные значения констант скорости k_1 и k_2 параллельных реакций: а) первого порядка; б) второго порядка?

13*. Получите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для конкурирующих реакций разных порядков согласно схеме



14*. Сформулируйте условия, при которых в рассматриваемой системе (вопрос 13) протекает в основном: а) реакция первого порядка; б) реакция второго порядка.

15. Для конкурирующих реакций первого порядка



выразите текущие концентрации $[\text{A}]$, $[\text{B}]$ и $[\text{P}]$ через степень превращения x_i .

2.3. Последовательные реакции. Принцип квазистационарных концентраций

Реакции, которые протекают в две или более стадий таким образом, что продукт, появляющийся в одной стадии, служит реагентом в последующей, называются последовательными. Примерами таких реакций являются, в частности, радиоактивные превращения веществ и нуклеофильные замещения в ароматических соединениях.

Для описания кинетики последовательных реакций необходимо решить систему дифференциальных уравнений. В общем случае решение уравнений находят методами численного интегрирования, что затрудняет их практическое использование. Точное решение в аналитическом виде возможно лишь в случае двух последовательных односторонних реакций первого порядка.

Составим таблицу для реакций: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ (табл. 2.2).

Т а б л и ц а 2.2

Показатель	A	B	C
Количество вещества в момент времени $t = 0$	n_0	0	0
Концентрации в момент времени $t = 0$	$[A]_0 = \frac{n_0}{V} = a$	$[B]_0 = 0$	$[C]_0 = 0$
Количество вещества к моменту времени t	$n_0 - \xi$	$\xi - \xi'$	ξ'
Концентрации в момент времени t	$[A] = (n_0 - \xi)/V$ $[A] = a - x$ $x = \xi/V$	$[B] = (\xi - \xi')/V$ $[B] = x - y$ $y = \xi'/V$	$[C] = \xi'/V$ $[C] = y$

Используя основной постулат кинетики и принцип независимости, запишем дифференциальные уравнения для первой стадии

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \text{или} \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x), \quad (2.79)$$

для второй стадии

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1(a - x) - k_2(x - y), \quad (2.80)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2(x - y). \quad (2.81)$$

Решение этой системы линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами не представляет трудностей. Интегрирование уравнения (2.79) приводит к уравнению

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \text{ или } a - x = a e^{-k_1 t}, \quad (2.82)$$

выражение для x имеет вид

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}). \quad (2.83)$$

Подстановка уравнения (2.82) в (2.80) после преобразований позволяет получить

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}. \quad (2.84)$$

Общее решение дифференциального уравнения (2.84) записывается в виде

$$[B] = \alpha e^{-k_2 t} + \beta e^{-k_1 t}. \quad (2.85)$$

Для определения β подставляют частное решение неоднородного уравнения ($[B] = \beta e^{-k_1 t}$) в дифференциальное уравнение (2.84)

$$-k_1 \beta e^{-k_1 t} + k_2 \beta e^{-k_1 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}, \quad (2.86)$$

откуда, если $k_2 \neq k_1$,

$$\beta = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}. \quad (2.87)$$

Для нахождения α используют в уравнении (2.85) начальные условия: $[B] = 0$ при $t = 0$

$$\alpha = -\beta = -\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}. \quad (2.88)$$

Подставляя полученные значения α и β в уравнение (2.85), получают выражение для зависимости концентрации промежуточного продукта В от времени

$$[B] = x - y = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]. \quad (2.89)$$

Из уравнения материального баланса $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$ либо после подстановки выражения (2.89) в (2.81) и интегрирования легко находят концентрацию продукта С:

$$[C] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]. \quad (2.90)$$

На рис. 2.1 представлены зависимости концентраций А, В, С и скоростей от времени для $k_2 = 1,5k_1$.

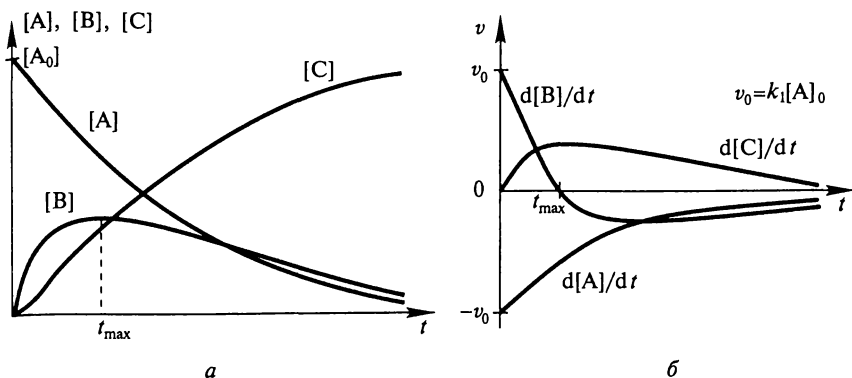


Рис. 2.1. Изменение концентраций и скоростей в зависимости от времени, если $k_2 = 1,5k_1$:

a — зависимость концентраций А, В, С; *б* — зависимость скорости

Как видно из рис. 2.1, концентрация реагента А уменьшается со временем по кинетическому закону первого порядка. Этот процесс не зависит от последующих реакций. Скорость образования А, очевидно, всегда отрицательна. Согласно выражению (2.89), концентрация промежуточного продукта В в начальный момент времени, $t = 0$, и при $t \rightarrow \infty$ равна нулю, следовательно, можно считать, что [В] проходит через максимум.

Рассмотрим подробнее частные случаи уравнения (2.89). При $k_1 = k_2 = k$ возникает неопределенность, которая после раскрытия по правилу Лопиталья приводит к простому выражению для концентрации промежуточного соединения В

$$[B] = akte^{-kt}. \quad (2.91)$$

В начальный момент времени [В] увеличивается пропорционально времени, так как экспонента $\rightarrow 1$; при длительном протекании процесса экспонента $\rightarrow 0$, следовательно, $[B] \rightarrow 0$. Время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта определяется соотношением

$$t_{\max} = \frac{1}{k}. \quad (2.92)$$

В общем случае время достижения максимальной концентрации В находят следующим образом: уравнение (2.89) дифференцируют по времени и полученную производную, согласно требованию экстремума, приравнивают к нулю; затем находят соотношение, отвечающее этому условию, его логарифмируют и, решая относительно t , приходят к искомому результату

$$t_{\max} = \frac{\ln k_2/k_1}{k_2 - k_1}. \quad (2.93)$$

Подстановка соотношения (2.93) в выражение (2.89) позволяет оценить значения $[B]_{\max}$ в зависимости от соотношения констант k_2 и k_1 на основании полученного уравнения

$$[B]_{\max} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{1}{1-k_1/k_2}}. \quad (2.94)$$

В случае $k_1 \gg k_2$ скорость образования промежуточного соединения В существенно превосходит скорость его расщепления, следовательно, с течением времени при $t \rightarrow \infty$, как следует из выражения (2.94), $[B]_{\max} \rightarrow [A]_0 = a$. В случае $k_2 \gg k_1$, когда скорость расщепления В существенно больше скорости его образования, при $t \rightarrow \infty$ $[B]_{\max} \rightarrow 0$.

Рассмотрим полезные соотношения между концентрациями В, С и А.

Если $k_2 > k_1$, то после длительного промежутка времени выражение (2.89) упрощается и переходит в

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}. \quad (2.95)$$

После деления формулы (2.95) на формулу (2.82) получают выражение для так называемого переходного равновесия

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}, \quad (2.96)$$

т.е. в стационарном состоянии отношение указанных концентраций постоянно. В этом случае отношение концентрации вещества С к начальной концентрации вещества А с учетом упрощения (2.90) примет вид

$$\frac{[C]}{[A]_0} = 1 - e^{-k_1 t}. \quad (2.97)$$

Если $k_2 \gg k_1$, в соотношении (2.96) можно пренебречь в знаменателе величиной k_1 , в итоге получают выражение, характеризующее так называемое вековое равновесие

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{t_{1/2(2)}}{t_{1/2(1)}}, \quad (2.98)$$

где τ_1, τ_2 — средние времена жизни; $t_{1/2(1)}, t_{1/2(2)}$ — периоды полупревращения соответственно веществ А и В.

Очевидно в этом случае при $t \rightarrow \infty$ $\frac{[C]}{[A]_0} \approx 1$.

Как показано на рис. 2.1, кривая зависимости концентрации продукта С от времени имеет такую форму, которая указывает на

наличие, во-первых, периода индукции, в течение которого скорость образования конечного продукта становится измеримой используемыми способами анализа; во-вторых, точки перегиба, время достижения которой совпадает со временем достижения максимальной концентрации промежуточного соединения В:

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = k_2 \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_{\max} = 0, \quad (2.99)$$

$$t_{\text{пер}} = t_{\max} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}. \quad (2.100)$$

Таким образом, скорость образования продукта С проходит через максимум, соответствующий точке перегиба и времени достижения $[B]_{\max}$.

На рис. 2.2 представлены зависимости концентраций веществ А, В, С и скоростей от времени для $k_2 = 20k_1$.

Сравнение графиков на рис. 2.1 и 2.2 с учетом полученных ранее уравнений позволяет сделать следующие выводы.

1. Значение $[B]_{\max}$ снижается с увеличением отношения k_2/k_1 .
2. Время достижения $[B]_{\max}$, t_{\max} , уменьшается с ростом отношения k_2/k_1 , т.е. период индукции становится малым.

3. Скорость образования промежуточного соединения $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$

для $t > t_{\max}$.

4. Отношение скоростей $\frac{v_B}{v_A}$ и $\frac{v_B}{v_C}$ стремится к минимуму для $t > t_{\max}$.

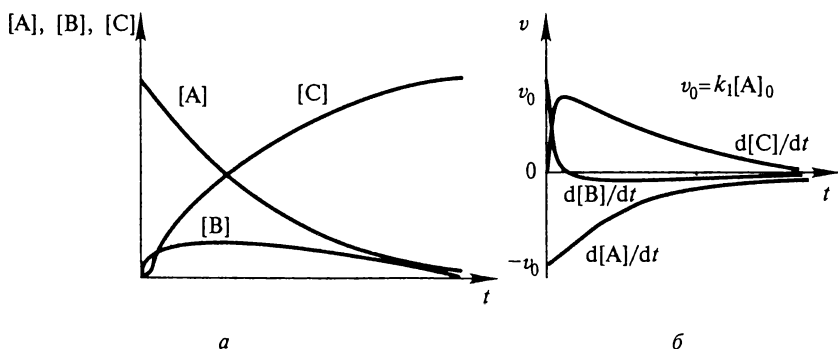


Рис. 2.2. Изменение концентраций веществ А, В, С (а) и скоростей (б) в зависимости от времени; $k_2 = 20k_1$

Иллюстрацией этих выводов служат полученные численные значения величин:

k_2/k_1	20	50	100	1000
t_{\max}	0,32	0,13	0,09	0,012
$[B]_{\max}$	0,19	0,085	0,063	0,009
v_B/v_A , %	5	2	1	0,1

На основании полученных выше данных сформулируем *принцип квазистационарных концентраций* (М. Боденштейн, 1913 г.): если $k_2 \gg k_1$ и при $t > t_{\max}$ концентрация промежуточного продукта В остается очень малой и постоянной (квазистационарной) в течение всего времени протекания реакции, то можно считать, что выполняются условия

$$[B] \approx [B]_{\max} \text{ и } \frac{d[B]}{dt} \approx 0 \quad (2.101)$$

В этом случае скорость образования продукта С будет практически равна скорости расходования реагента А

$$\frac{d[C]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}. \quad (2.102)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что первая стадия является лимитирующей, т.е. кинетически определяющей стадией всего процесса. Этот принцип является приближенным, так как, строго

говоря, $\frac{d[B]}{dt} = 0$ только в точке максимума, $t = t_{\max}$; его нельзя

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

Принцип квазистационарных концентраций имеет большое значение для составления кинетических уравнений при описании сложных реакций, протекающих в три и более стадий. Применение этого принципа позволяет путем замены части дифференциальных уравнений алгебраическими выразить концентрации неустойчивых промежуточных соединений через концентрации аналитически определяемых исходных веществ и конечных продуктов.

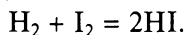
Часто используют в кинетике и *принцип квазиравновесных концентраций*, называемый квазиравновесным приближением. Суть принципа: если в сложной реакции одна или несколько стадий протекают быстро и обратимо таким образом, что между реагентами и промежуточными продуктами устанавливается термодинамическое равновесие, можно использовать соотношение $K = k_i / k_{-i}$.

Рассмотрим применение этого принципа на примере классической реакции образования йодоводорода из простых веществ.

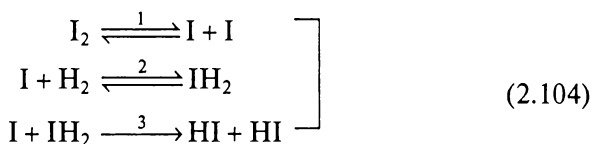
М. Боденштейн (1894) на основании экспериментально установленного кинетического уравнения

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2][I_2] \quad (2.103)$$

сделал вывод, что эта реакция протекает по элементарному бимолекулярному механизму



Позже (1967 г.) Дж. Салливэн показал, что рассматриваемая реакция протекает по более сложному механизму, например:



Согласно принципу квазиравновесных концентраций получим выражения для концентраций промежуточных веществ:

$$[I] = K_1^{1/2}[I_2]^{1/2}; \quad (2.105)$$

$$[IH_2] = K_2[I][H_2] = K_1^{1/2} K_2[H_2][I_2]^{1/2} \quad (2.106)$$

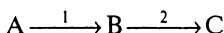
Уравнение скорости реакции, записанное по расходу H_2 или через образование HI с учетом выражений (2.105) и (2.106), примет вид

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[HI]}{2dt} = k_3[IH_2][I] = k_3 K_1 K_2 [H_2][I_2]. \quad (2.107)$$

Полученное выражение отвечает кинетике реакции второго порядка и совпадает с опытным уравнением (2.103), считая $k = k_3 K_1 K_2$.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение и приведите примеры последовательных реакций.
2. Для двух последовательных односторонних реакций первого порядка



составьте систему дифференциальных уравнений зависимости концентрации участвующих веществ от времени.

3. Получите в аналитическом виде выражения для текущих концентраций А, В и С.

4. Представьте графически зависимости концентраций А, В, С от времени для $k_2 > k_1$. По какому закону меняется концентрация реагента А со временем?

5. Представьте графически зависимости скоростей изменения $[A]$, $[B]$, $[C]$ от времени для $k_2 > k_1$.

6. Получите аналитическим путем выражение для зависимости концентрации В от времени в случае $k_1 = k_2$ и его проанализируйте.

7. Чему равно время достижения максимальной концентрации промежуточного соединения В для $k_1 = k_2$?

8*. Получите выражение для времени достижения $[B]_{\max}$ в общем случае на основании точного решения (см. вопрос 3).

9. Выведите выражение для оценки значения $[B]_{\max}$ в зависимости от соотношения констант k_1 и k_2 . Какие значения принимает $[B]_{\max}$ при $t \rightarrow \infty$ в случае: а) $k_1 \gg k_2$; б) $k_2 \gg k_1$?

10. Какое состояние называют переходным равновесием? При каком условии оно достигается?

11. Чему равно отношение концентрации продукта С к начальной концентрации А при условии, что $k_2 > k_1$?

12. Какое состояние системы называют вековым равновесием? При каком условии оно устанавливается?

13. Какую информацию можно получить, анализируя кривую зависимости концентрации продукта С от времени?

14. Покажите аналитическим путем, что точка перегиба на кривой зависимости $[C]$ от времени совпадает со временем достижения $[B]_{\max}$.

15. Представьте графически зависимости концентраций А, В, С от времени для $k_2 \gg k_1$.

16. Представьте графически зависимости скоростей изменения А, В, С от времени для $k_2 \gg k_1$.

17. Каким образом с увеличением отношения k_2/k_1 изменяется:

а) высота максимума для $[B]_{\max}$;

б) время достижения $[B]_{\max}$, t_{\max} ;

в) отношение скоростей $\frac{v_B}{v_A}$ и $\frac{v_B}{v_C}$ для $t > t_{\max}$?

18. Что такое период индукции? Как изменяется его величина с ростом отношения k_2/k_1 ?

19. Сформулируйте принцип квазистационарных концентраций. Почему он является приближенным? Укажите границы его применения.

20. В чем заключается принцип квазиравновесных концентраций? Рассмотрите его применение на примере классической реакции образования йодоводорода из простых веществ. Приведите другие примеры.

ГЛАВА 3. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

3.1. Основные понятия и стадии цепных реакций

Цепными реакциями называются сложные превращения исходных веществ в продукты, осуществляемые при регулярном чередовании нескольких реакций с участием активных центров и сохранении свободной валентности.

Активными центрами могут быть атомы и свободные радикалы с высокой реакционной способностью, обусловленной присутствием на их внешней орбитали неспаренных электронов, а также ионы и возбужденные молекулы.

Различают реакции с энергетическими цепями, протекающие с участием энергетически возбужденной молекулы (термин введен М.Боденштейном в 1916 г.), и реакции с материальными цепями, протекающие с участием атомов и свободных радикалов (первая схема цепного процесса предложена В. Нернстом в 1918 г. для описания реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$).

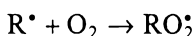
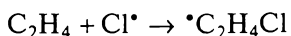
Примерами цепных радикальных реакций являются: окисление органических веществ молекулярным кислородом, взаимодействие водорода и углеводородов с хлором и бромом, термическое разложение озона и кислородных соединений хлора, крекинг нефтепродуктов, полимеризация и поликонденсация, а также ядерные реакции разложения урана или плутония в атомном реакторе.

Каждая цепная реакция состоит из трех основных стадий: зарождения (инициирования), развития и обрыва цепи.

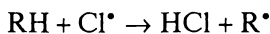
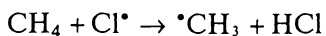
Стадия зарождения цепи, наиболее энергоемкая по сравнению с другими, приводит к образованию активных центров из валентно-насыщенных молекул. Возможные пути возникновения свободных радикалов и атомов: мономолекулярное превращение ($\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2^\bullet\text{CH}_3$), бимолекулярное взаимодействие ($\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$), гетерогенная реакция на стенке сосуда ($\text{Cl}_2 + \text{S} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}_{\text{адс}}^\bullet$) и воздействие физических агентов на реакционную систему. В этом случае стадия зарождения цепи называется инициированием. Оно происходит под воздействием света ($\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$), либо при участии фотосенсибилизатора ($\text{Hg} + h\nu \rightarrow \text{Hg}^*$, $\text{Hg}^* + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow ^\bullet\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}^\bullet + \text{Hg}$), либо в присутствии специальных веществ, называемых инициаторами, которые образуют свободные радикалы. Такими веществами являются пероксид бензоила $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C(O)—O—O—C(O)—C}_6\text{H}_5$, азоизобутиронитрил $(\text{CH}_3)_2\text{C(CN)—N=N—(CN)C(CH}_3)_2$, пары металлов (Na, Hg) и многие неорганические соединения.

Стадия развития может включать в себя реакции продолжения и разветвления цепи. Элементарные стадии, протекающие с образованием свободной валентности и сопровождающиеся расходом реагентов и (или) образованием продуктов, называют реакциями продолжения цепей. Для таких реакций характерны небольшие энергии активации, к ним относятся:

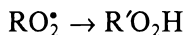
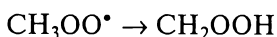
взаимодействие атома или свободного радикала с молекулой реагента, в результате которого возникает новый свободный радикал



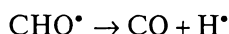
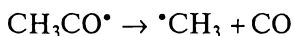
взаимодействие атома или свободного радикала с молекулой реагента, сопровождающееся образованием нового радикала и молекулы продукта:



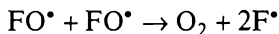
мономолекулярное превращение одного радикала в другой



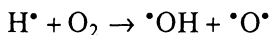
мономолекулярный распад свободного радикала, приводящий к образованию нового свободного радикала и молекулы продукта реакции



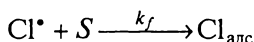
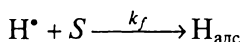
взаимодействие двух свободных радикалов, приводящее к образованию свободного радикала (атома) и молекулы продукта



Реакциями разветвления цепей называют элементарные стадии, приводящие к образованию из одного активного центра нескольких активных центров, например:



Элементарные стадии, приводящие к гибели свободных радикалов или атомов, т.е. к исчезновению свободной валентности, называются реакциями обрыва цепи. Обрыв цепи может происходить (особенно при низких давлениях) на стенках сосуда в результате адсорбции активных центров поверхностью S :



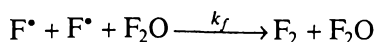
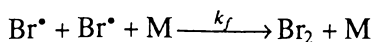
с последующей рекомбинацией двух активных центров в обычную молекулу. Скорость реакции обрыва цепи v_f в этом случае имеет первый порядок по концентрации активных центров, например

$$v_f = k_f S [\text{M}^\bullet] \text{ и } v_f = k_f S [\text{Cl}^\bullet],$$

где S — площадь поверхности сосуда.

Принято называть реакции обрыва указанного типа линейным обрывом цепей.

При больших давлениях обрыв цепи происходит в объеме в результате тройного столкновения активных центров с другой молекулой (М) газовой фазы:

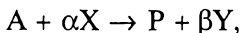


Скорость реакции обрыва цепи v_f будет иметь второй порядок по концентрации активных центров:

$$v_f = k_f [M][Br^\bullet]^2 \text{ и } v_f = k_f [M][F^\bullet]^2, [M] = [F_2O]$$

В данном случае реакции обрыва называют квадратичным обрывом цепей. В газовых реакциях чаще происходит линейный обрыв цепи, а в растворах — квадратичный.

Любую цепную реакцию в общем виде можно представить следующим образом:



где A — реагент; P — продукт; X, Y — активные центры (Y может быть идентичен X); α, β — целые числа, ≥ 0 .

В зависимости от значений α и β различают следующие стадии реакции:

$\alpha = 0$	$\beta \neq 0$	зарождение цепи	(1)
$\alpha = \beta$		продолжение цепи	(2)
$\alpha < \beta$		разветвление	(3)
$\alpha \neq 0$	$\beta = 0$	обрыв цепи	(4)

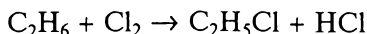
3.2. Неразветвленные цепные реакции

По определению, неразветвленная цепная реакция включает в себя стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи.

Заслуга в разработке теории неразветвленных цепных реакций, по оценке Н. Н. Семенова*, принадлежит школе Боденштейна (1913—1929). Классическим примером реакций этого типа является синтез HCl из водорода и хлора. Схема процесса предложена В. Нернстом, теоретический анализ кинетики реакции проведен в основном М. Боденштейном и его учениками и подробно излагается в учебной литературе.

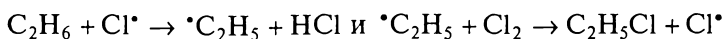
Для характеристики неразветвленных цепных реакций используют понятия звено и длина цепи. Началом звена цепи, как правило, считают реакцию продолжения с участием того из активных центров, который первым образуется в реакции зарождения цепи.

Звено цепи — это совокупность последовательных элементарных реакций продолжения цепи, которая приводит к регенерации активного центра, уже участвовавшего в реакции. Например, для реакции



* Н. Н. Семенов — академик, лауреат Нобелевской премии, основатель кафедры химической кинетики в МГУ.

звено цепи состоит из двух элементарных реакций



Средняя длина цепи — это число полных звеньев, приходящихся в среднем на каждый активный центр, образовавшийся по реакции зарождения цепи.

Средняя длина цепи ν зависит от соотношения скоростей реакций продолжения цепи и ее обрыва и равна

$$\nu = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1 - \beta}{\beta} = \frac{v_R}{v_f}, \quad (3.1)$$

где β — вероятность обрыва на каждом звене; $\alpha = 1 - \beta$ — вероятность продолжения цепи; v_R — скорость продолжения; v_f — скорость обрыва цепи.

Если $\beta \ll 1$,

$$\nu = \frac{1}{\beta}. \quad (3.2)$$

Длина цепи зависит от природы цепной реакции и условий ее протекания: концентрации и чистоты реагентов, интенсивности света, температуры, материала реакционного сосуда, его размера и т. п.

Необходимым условием стационарного режима протекания неразветвленной цепной реакции является равенство скоростей зарождения и обрыва цепей

$$v_0 = v_f. \quad (3.3)$$

Скорость неразветвленной цепной реакции (определяемая по убыли концентрации исходных веществ или по накоплению конечных продуктов) равна

$$v = v_0 \nu = \frac{v_0}{\beta}. \quad (3.4)$$

К кинетическим особенностям неразветвленной цепной реакции относятся: рост скорости под воздействием на реакционную смесь физических агентов (света и т. п.) и небольших количеств инициаторов; зависимость скорости от размеров сосуда, материала стенок и их состояния; быстрое уменьшение скорости при добавлении в реакционную смесь небольших количеств ингибиторов. Последнее обстоятельство является характерным признаком цепного механизма реакции.

Если цепная реакция начинается в момент времени $t = 0$, то скорость ее не сразу достигнет некоторой постоянной величины $v = v_0 \nu$, поскольку для развития цепи необходимо время.

Дифференциальное уравнение для скорости изменения концентрации активных центров в ходе неразветвленной цепной реакции с линейным обрывом цепей запишется так:

$$\frac{dn}{dt} = v_0 - gn, \quad (3.5)$$

где g — удельная скорость реакции обрыва.

Для решения уравнения (3.5) его интегрируют при начальных условиях ($n=0$ при $t=0$), считая v_0 и g постоянными, и получают

$$n = \frac{v_0}{g} (1 - e^{-gt}). \quad (3.6)$$

Зависимость скорости реакции от времени примет вид

$$v = \frac{lv_0}{g} (1 - e^{-gt}), \quad (3.7)$$

где l — удельная скорость реакции продолжения цепи, ведущей к образованию продукта.

Как видно из соотношения (3.7), при $t \rightarrow \infty$, экспонента $\exp[-gt] \rightarrow 0$, а скорость реакции — к постоянному значению

$\frac{lv_0}{g} = v_0 v$; таким образом, устанавливается стационарный режим неразветвленной цепной реакции.

Теория обрыва цепей на стенках разработана Н. Н. Семеновым. Различают диффузионную и кинетическую области протекания реакции обрыва. В кинетической области скорость обрыва зависит от скорости взаимодействия свободных радикалов или атомов со стенкой; она пропорциональна отношению площади поверхности сосуда к его объему (S/V), также зависит от величины ε — вероятности захвата стенкой свободных радикалов ($\varepsilon = 1 - 10^{-5}$). Основное уравнение константы скорости обрыва цепей на стенках для цилиндрического сосуда имеет вид

$$k_f = \left(\frac{d^2}{32D} + \frac{d}{\varepsilon \bar{v}} \right)^{-1}, \quad (3.8)$$

где D — коэффициент диффузии; d — диаметр реакционного сосуда; \bar{v} — средняя арифметическая скорость.

В диффузионной области протекания реакции обрыва, т. е. при малых значениях D и выполнении условия $\frac{d^2}{32D} \gg \frac{d}{\varepsilon \bar{v}}$, константа скорости реакции обрыва цепи равна

$$k_f = \frac{32D}{d^2}. \quad (3.9)$$

В кинетической области протекания реакции обрыва цепей, т.е. при выполнении условия $\frac{d}{\varepsilon \bar{v}} \gg \frac{d^2}{32D}$, константа скорости реакции обрыва равна

$$k_f = \varepsilon \bar{v} / d. \quad (3.10)$$

3.3. Разветвленные цепные реакции

Цепная реакция, включающая в себя стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи, называется разветвленной. Примерами таких процессов являются реакции окисления кислородом фосфора, фосфина, водорода, монооксида углерода(II) и др.

Теория разветвленных цепных реакций разработана главным образом Н. Н. Семеновым и его школой, определенный вклад в ее развитие внес С. Н. Хиншельвуд.

Н. Н. Семенов показал, что при общем описании закономерностей развития разветвленных цепных реакций система кинетических уравнений для активных центров может быть сведена к уравнению для активных центров одного вида.

Дифференциальное уравнение для скорости изменения концентрации активных центров в этом случае по аналогии с уравнением (3.5) примет вид

$$\frac{dn}{dt} = v_0 - gn + fn = v_0 - (g - f)n = v_0 + \varphi n, \quad (3.11)$$

где gn — скорость гибели активных центров; fn — скорость образования активных центров в результате реакций разветвления; $f - g = \varphi$.

Интегрирование (3.11) при начальных условиях $n=0$ для $t=0$, принимая f и g постоянными и пренебрегая расходом исходных веществ, приводит к уравнению вида

$$n = \frac{v_0}{f - g} (e^{(f-g)t} - 1) = \frac{v_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1). \quad (3.12)$$

Скорость реакции, определяемая приростом активных центров в момент времени t , выразится следующим образом:

$$v = ln = \frac{lv_0}{f - g} (e^{\varphi t} - 1), \quad (3.13)$$

где l — удельная скорость реакции продолжения цепи.

Анализ уравнений (3.12) и (3.13) позволяет оценить предельные значения n и v :

1. $g > f$. При $t \rightarrow 0$

$$n = v_0 t \text{ и } v = l v_0 t, \quad (3.14)$$

т.е. в начальный период реакции n , скорость v линейно зависит от времени.

При $t \rightarrow \infty$

$$n = \frac{v_0}{g - f} \quad \text{и} \quad v = l \frac{v_0}{g - f}, \quad (3.15)$$

т.е. с течением времени в реакционной смеси устанавливается квазистационарный режим, характерный для неразветвленной цепной реакции.

2. $f > g$, $f - g = \varphi > 0$. При $t \rightarrow \infty$ находим, что

$$n = \frac{v_0}{\varphi} e^{\varphi t} \quad \text{и} \quad v = l n = \frac{l v_0}{\varphi} e^{\varphi t}. \quad (3.16)$$

Иными словами, концентрация активных центров и соответственно скорость процесса неограниченно возрастают со временем по экспоненциальному закону, и реакция после некоторого периода индукции заканчивается взрывом даже при постоянной температуре. Тепловыделение в этом случае принципиально несущественно, поскольку причина воспламенения заключается в постоянном увеличении числа активных центров, что приводит к спонтанному росту скорости реакции.

3. $f = g$, $\varphi = f - g = 0$. В уравнениях (3.12), (3.13) возникает неопределенность, раскрывая которую по правилу Лопиталя получим

$$v = l v_0 t, \quad (3.17)$$

т.е. скорость реакции возрастает пропорционально времени, при этом реакция протекает без воспламенения, во многих случаях с чрезвычайно малой скоростью.

Уравнение (3.11) является модельным уравнением любой разветвленной цепной реакции, а равенство $\varphi = f - g = 0$ — критическим условием перехода от стационарного к нестационарному взрывному режиму протекания цепного процесса.

Н. Н. Семенов показал, что уравнения типа (3.11) легко получить при изучении кинетики конкретных разветвленных цепных реакций, используя сформулированный им *принцип частично-стационарных концентраций*: концентрации всех активных центров, обладающих высокой реакционной способностью, можно считать квазистационарными, кроме того активного центра, чья концентрация существенно возрастает в ходе процесса.

Применяя принцип частично-стационарных концентраций к реакции окисления водорода с учетом общепринятого механизма ее протекания, можно считать, что

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d[\text{H}]}{dt} \neq 0. \quad (3.18)$$

Это позволяет заменить часть дифференциальных уравнений на алгебраические и получить кинетическое уравнение типа (3.11).

Полученные при анализе уравнений (3.12), (3.13) соотношения (3.15), (3.16) позволили объяснить удивительные явления, наблюдавшиеся при изучении реакций окисления фосфора и водорода кислородом. Особенность реакции окисления фосфора, изучение которой привело к открытию разветвленных цепных реакций, заключается в следующем: процесс идет быстро и сопровождается пламенем, если давление кислорода лежит в пределах $p_1 < p_{\text{O}_2} < p_2$, и совсем прекращается, если $p < p_1$ и $p > p_2$; причем переход от фактического отсутствия реакции к быстрой реакции происходит очень резко при достижении критических давлений p_1 и p_2 , называемых пределами воспламенения. Нижний предел области воспламенения фосфора достигается при давлении кислорода, $p_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ мм рт. ст., верхний предел имеет место при $p_{\text{O}_2} \sim 1$ атм, давление же фосфора равно всего 10^{-2} мм рт. ст.

Согласно теории, при малых давлениях кислорода, $p < p_1$, цепи не развиваются из-за обрыва на стенках, и реакция окисления переходит на стационарный режим, т.е. выполняются условие $g > f$ и уравнение (3.15). Нижний предел воспламенения зависит от состава смеси, диаметра сосуда, материала его стенок и незначительно от температуры. Для давлений кислорода в области воспламенения $p_1 < p < p_2$ разветвление цепей преобладает над их обрывом, т.е. выполняются условие $g > f$ и уравнение (3.16). При давлении $p > p_2$ обрыв цепей в объеме (в результате тройных столкновений с частицами загрязнений), скорость которого пропорциональна p^2 , начинает преобладать над разветвлением, скорость которого пропорциональна p , и реакция снова переходит на стационарный режим: $g > f$, уравнение (3.15). Верхний предел воспламенения зависит от температуры, природы и количества примеси и мало зависит от формы сосуда, его диаметра и состояния стенок.

Трудности изучения реакции окисления фосфора связаны с отсутствием сведений о механизме развития цепи, но для реакций окисления H_2 и CO (в присутствии добавок H_2 или H_2O) такие механизмы можно считать установленными.

На рис. 3.1 в координатах (p , T) приведены данные, характеризующие область воспламенения смеси H_2 и O_2 , получившую название «полуостров воспламенения».

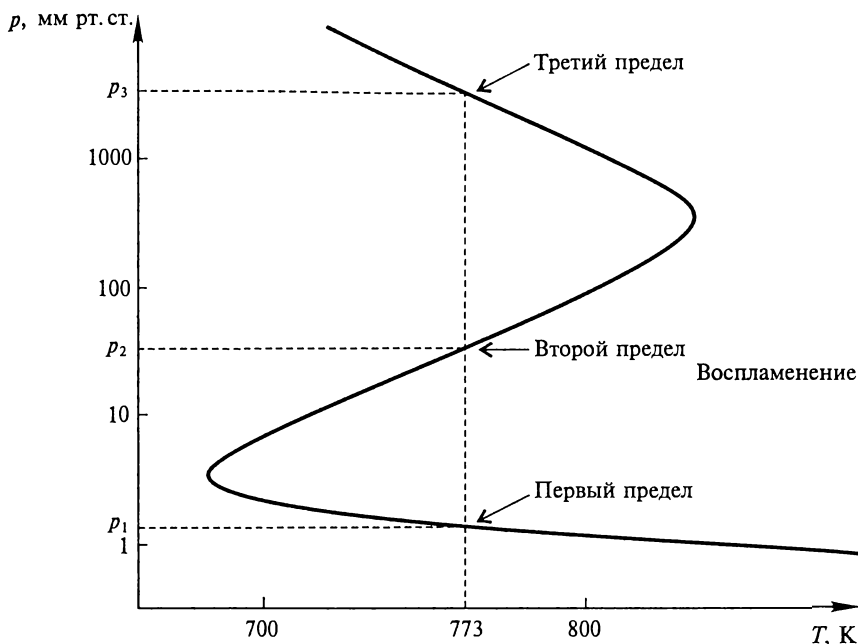
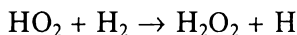


Рис. 3.1. Пределы воспламенения для стехиометрической смеси H_2 и O_2 в сосуде диаметром 7,4 см, покрытом KCl^* ; p_1 , p_2 , p_3 — соответственно первый, второй и третий пределы давления

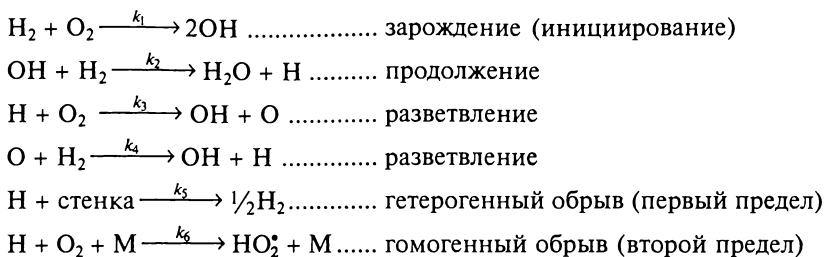
Воспламенение гремучей смеси происходит только при условиях, соответствующих точкам внутри полуострова воспламенения. Из рис. 3.1 видно, что при температуре 773 К кроме нижнего (первого, $p_1 = 1,5$ мм рт. ст.) и верхнего (второго, p_2) пределов цепного воспламенения при давлении, равном 3000 мм рт. ст., наблюдается и третий предел (p_3) воспламенения. Этот предел, по-видимому, имеет тепловую природу, хотя при высоких давлениях не исключается и цепное разветвление в результате увеличения вклада реакции



Для лучшего усвоения теории цепных разветвленных реакций рассмотрим подробно следующую задачу.

Пример 3.1. Пределы воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Для реакции окисления водорода в определенных условиях принимают следующую упрощенную схему процесса:

* Lewis B. et von Elbe G. Combustion, Flames and Explosion of Gases. N. Y.: Academic Press, 1953. P. 29.



Эта схема позволяет объяснить экспериментальные результаты, касающиеся первого и второго пределов в области воспламенения водорода, которым соответствуют общие давления p_1 и p_2 :

$$p_1 = \frac{C_1 e^{\frac{E_1}{RT}}}{d}, \quad p_2 = C_2 e^{-\frac{E_2}{RT}},$$

где d — диаметр сосуда; E_1 , E_2 — величины, идентичные энергии, C_i — постоянная.

1. Получите аналитическим путем выражение для фактора разветвления ϕ в случае первого (нижнего) и второго (верхнего) пределов воспламенения.

Покажите, каким путем, зная ϕ , можно получить выражения для давлений, характеризующих оба предела, указанные в условии.

Принять, что $k_5 = \frac{D}{d^2 P}$, где D — коэффициент диффузии.

2. В области медленного протекания реакции концентрация радикалов H может достигать стационарного состояния. Найдите выражение для этой концентрации и покажите, что из него можно получить условия пределов воспламенения.

Решение. Пределы воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ представлены на рис. 3.1.

Предел воспламенения означает переход от стационарного режима к взрывному. Известно, что критическое условие воспламенения можно выразить двумя способами:

$$\phi = 0 \text{ или } [\text{H}]_{\text{стац}} \rightarrow \infty.$$

1. Выражение для общего фактора разветвления, ϕ , находим из основного уравнения разветвленных цепных реакций (3.11):

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = v_i + \phi[\text{H}^*]. \quad (1)$$

а) Для первого предела воспламенения, применив принцип частично-стационарных концентраций Н. Н. Семенова к радикалам H , O , OH , получим

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = v_2 - v_3 + v_4 - v_5. \quad (2)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = 0, \text{ следовательно,}$$

$$v_3 = v_4 \quad (3)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 = 0. \quad (4)$$

Подставляя (3) и (4) в (2), находим

$$\frac{d[H]}{dt} = 2v_1 + 2v_3 - v_5 = 2v_1 + [H](2k_3[O_2] - k_5), \quad (5)$$

откуда

$$\varphi = 2k_3[O_2] - k_5. \quad (6)$$

При выполнении критического условия воспламенения $\varphi = 0$ получаем

$$2k_3[O_2] = k_5. \quad (7)$$

Выразив концентрацию O_2 через давление

$$[O_2] = \frac{p_{O_2}}{RT} = \frac{p_1 N_{O_2}}{RT}, \quad (8)$$

где p_1 — общее давление в смеси, p_{O_2} — парциальное давление, N_{O_2} — мольная доля, и подставив (8) в (7) с учетом уравнения Аррениуса и соотношения для k_5 в задании 1, приходим к выражению

$$2A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} \frac{p_1 N_{O_2}}{RT} = \frac{D}{d^2 p_1}, \quad (9)$$

откуда находим p_1 :

$$p_1 = \left(\frac{DRT}{2N_{O_2} A_3} \right)^{1/2} \frac{e^{\frac{E_3}{2RT}}}{d} = C_1 \frac{e^{\frac{E_1}{RT}}}{d}, \quad (10)$$

где $C_1 = \left(\frac{DRT}{2N_{O_2} A_3} \right)^{1/2}$ — фактически постоянная, поскольку $T^{1/2}$ изменяется очень слабо по сравнению с экспонентой, $E_1 = E_3/2$.

Как видно из формулы (10), полученный результат совпадает с приведенным соотношением в условии задачи и показывает, что с увеличением температуры и диаметра сосуда давление нижнего предела воспламенения уменьшается.

б) Для второго (верхнего) предела воспламенения, применив снова принцип частично-стационарных концентраций Н. Н. Семенова к ради-

калам Н, О, ОН с учетом в механизме стадии (6) вместо (5), после несложных преобразований получим

$$\varphi = 2k_3[\text{O}_2] - k_6[\text{O}_2][\text{M}]; \quad (11)$$

при $\varphi = 0$

$$2k_3 = k_6[\text{M}], \quad (12)$$

где М — определенная молекула, концентрация которой равна

$$[\text{M}] = \frac{p_2}{RT}, \quad (13)$$

p_2 — давление на втором (верхнем) пределе воспламенения.

После подстановки $[\text{M}]$ в (12) последнее в развернутом виде примет вид

$$2A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} = A_6 e^{-\frac{E_6}{RT}} \frac{p_2}{RT}, \quad (14)$$

откуда выразим p_2 :

$$p_2 = C_2 e^{-\frac{(E_1-E_6)}{RT}} = C_2 e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (15)$$

полагая, что $E_3 - E_6 = E_2 > 0$, так как $E_3 > E_6$.

Как видно из выражения (15), полученная формула совпадает с указанной в условии задачи и показывает, что с ростом температуры наблюдается и увеличение давления второго (верхнего) предела воспламенения водорода.

2. Выразим стационарную концентрацию радикалов Н.

а) При рассмотрении реакции гетерогенного обрыва (стадия 5):

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2] + 2k_3[\text{H}][\text{O}_2] - k_5[\text{H}] = 0, \quad (16)$$

$$[\text{H}]_{\text{стау}} = \frac{2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2]}{k_5 - 2k_3[\text{O}_2]}. \quad (17)$$

На первом пределе воспламенения $[\text{H}]_{\text{стау}} \rightarrow \infty$, это возможно, если

$$k_5 - 2k_3[\text{O}_2] = 0 \quad \text{или} \quad 2k_3[\text{O}_2] = k_5$$

т.е. приходим к известному уже соотношению (7), из которого получаем выражение (10) для давления первого предела воспламенения.

б) При рассмотрении реакции гомогенного обрыва (стадия 6):

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2] + 2k_3[\text{H}][\text{O}_2] - k_6[\text{M}][\text{O}_2][\text{H}], \quad (18)$$

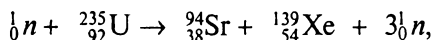
$$[\text{H}]_{\text{стау}} = \frac{2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2]}{k_6[\text{M}][\text{O}_2] - 2k_3[\text{O}_2]}. \quad (19)$$

На втором пределе воспламенения $[H]_{\text{стан}} \rightarrow \infty$, это возможно при условии, что

$$k_6[M][O_2] = 2k_3[O_2] \quad \text{или} \quad 2k_3 = k_6[M],$$

т.е. приходим снова к известному соотношению (12), из которого получаем выражение (15) для давления второго (верхнего) предела воспламенения водорода.

Примером разветвленной цепной реакции является также реакция деления ядер урана, используемая в атомной энергетике:



в результате которой происходит не только выделение огромного количества энергии порядка 200 МэВ ($1,93 \cdot 10^{13}$ Дж/моль), но и образование трех (в среднем 2,5) нейтронов. Число нейтронов, играющих роль активных центров, возрастает по ходу реакции в геометрической прогрессии, что, в свою очередь, приводит к лавинообразному возрастанию числа делящихся атомов и количества выделяющейся энергии, т.е. к взрыву.

В рассмотренном примере пределы воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ не зависят от значения скорости зарождения цепей. Такой результат связан прежде всего с тем, что реакции разветвления и обрыва цепей рассматриваются как линейные относительно концентрации свободных атомов (и радикалов), а другие процессы — квадратичные по концентрации активных центров, взаимодействия последних друг с другом не учитываются.

Однако эксперимент показал, что увеличение скорости зарождения цепей, например под действием электрического разряда различной мощности, приводит к значительному расширению области воспламенения гремучей смеси и, следовательно, к ускорению процесса разветвления. В таком случае считают, что наблюдается положительное взаимодействие цепей.

Дифференциальное уравнение для скорости изменения концентрации активных центров в ходе разветвленной цепной реакции с положительным взаимодействием цепей запишется следующим образом:

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + (f - g)n + cn^2, \quad (3.19)$$

здесь слагаемое cn^2 выражает квадратичное разветвление цепей.

При увеличении n условием воспламенения служит неравенство $\frac{dn}{dt} > 0$. Для $f > g$ это очевидно. В случае $g > f$, поскольку

минимум производной $\frac{dn}{dt}$ наблюдается при значении $n = \frac{g-f}{2c}$, условие воспламенения примет вид

$$\frac{dn}{dt} = v_0 - \frac{(g-f)^2}{2c} + \frac{(g-f)^2}{4c} > 0 \quad (3.20)$$

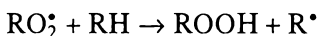
или

$$g < f + \sqrt{4cv_0}. \quad (3.21)$$

Таким образом, смесь, находящаяся при условии $g > f$ вне области воспламенения, благодаря выполнению соотношения (3.18) может попасть внутрь ее, что указывает на расширение области воспламенения с увеличением v_0 .

Реакции образования свободных радикалов, протекающие в основном в результате превращений промежуточных продуктов, называют реакциями «вырожденного взрыва» или цепными реакциями с вырожденным разветвлением цепей. Эти реакции принципиально отличаются от рассмотренных выше разветвленных цепных процессов, в которых зарождение новых цепей осуществляется при участии активных центров: для них не наблюдается переход в режим самовоспламенения или взрыва из-за малого значения ϕ , кроме того, скорости реакций после достижения некоторой максимальной величины уменьшаются. Характерное время их ускоренного протекания не доли секунд, а десятки минут и часов.

Примером реакций с вырожденным разветвлением служит процесс окисления кислородом ряда углеводов. При низкотемпературном окислении образующийся на одной из стадий продолжения цепи гидропероксид

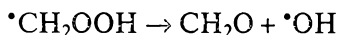


может стать источником свободных радикалов по реакциям

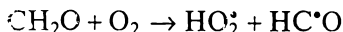


что приводит к возникновению новых цепей.

При высокотемпературном окислении образующийся на одной из стадий продолжения цепи формальдегид



может стать при взаимодействии с кислородом источником новых радикалов по реакции



На начальной стадии реакции, когда степень превращения реагентов невелика и расходом промежуточных продуктов мож-

но пренебречь, система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции с вырожденным разветвлением и линейным обрывом цепей, имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + fp - gn; \quad \frac{dp}{dt} = ln, \quad (3.22)$$

где p — концентрация промежуточного продукта, например ROOH; l — удельная скорость продолжения цепи.

Решение этой системы уравнений можно получить либо путем сведения к одному дифференциальному уравнению второго порядка, либо используя принцип квазистационарных концентраций, полагая $dn/dt \ll v_0 + fp$. В последнем случае

$$n = \frac{v_0 + fp - dn/dt}{g} \approx \frac{v_0 + fp}{g}; \quad (3.23)$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{l}{g} v_0 + \frac{lf}{g} p. \quad (3.24)$$

Интегрирование (3.24) с учетом начального условия ($p = 0$ при $t = 0$) приводит (при малой скорости разветвления) к конечному результату

$$p = \frac{v_0}{f} \left(e^{\frac{lf}{g}t} - 1 \right). \quad (3.25)$$

В случае реакции с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей для описания ее кинетики необходимо решить следующую систему дифференциальных уравнений

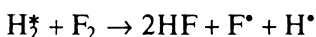
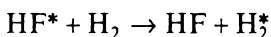
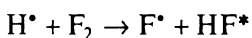
$$\frac{dn}{dt} = v_0 + fp - gn^2; \quad \frac{dp}{dt} = ln. \quad (3.26)$$

Отметим, опуская решение, которое удобнее проводить с помощью безразмерных переменных и параметров, что накопление промежуточного продукта идет по параболическому закону, т.е. автоускорение выражено менее резко, чем для линейного обрыва цепей.

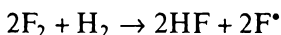
Предельные явления для реакций с вырожденным разветвлением цепей наблюдаются, но выражены они не столь ярко, как для разветвленных. Переход от медленно протекающей реакции к медленно ускоряющейся не столь заметен, как переход от практического отсутствия реакции к вспышке (воспламенению) в разветвленных реакциях.

В заключение рассмотрим реакции с энергетическими цепями, предсказанные М. Боденштейном и через 50 лет открытые и экспериментально изученные в работах школы Н. Н. Семенова. Отли-

чие этих реакций от рассмотренных выше материальных цепей заключается в том, что энергия экзотермических реакций продолжения цепи переходит не сразу в химическую энергию атомов и радикалов, а предварительно в энергию колебательного возбуждения конечных или промежуточных продуктов реакции. Так, для реакции между фтором и водородом, протекающей по цепному механизму, на стадии взаимодействия H^\bullet с F_2 часть энергии (~ 50 кДж/моль, что составляет ~ 12 % от всего количества выделяющейся энергии) переходит в энергию возбуждения HF . Поскольку энергии колебательного возбуждения HF и H_2 близки ($\omega_{\text{HF}} = 4048 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{H}_2} = 4280 \text{ см}^{-1}$), происходит быстрый перенос энергии с HF^* на H_2 . Затем образующаяся колебательно-возбужденная молекула H_2^* быстро взаимодействует с F_2 . Перечисленные процессы можно выразить схемой

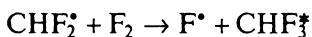


Суммарное уравнение приведенных выше реакций цикла продолжения цепи

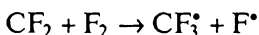


указывает на образование не только продукта реакции, но и активных центров — атомов F^\bullet .

Реакции с энергетическим разветвлением цепей могут происходить и без передачи колебательной энергии на реагент. Например, при фторировании углеводов по реакции



образуется колебательно-возбужденная частица CHF_3^\bullet , которая быстро распадается на HF и CF_2 . Взаимодействие CF_2 с фтором приводит к рождению новых активных центров:



Таким образом осуществляется разветвленная цепная реакция.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение цепных реакций.
2. Поясните термин «активный центр». Какие частицы можно отнести к этому понятию?

3. В чем различие между материальными и энергетическими цепями? Приведите примеры.
4. Перечислите стадии цепной реакции на конкретном примере.
5. Каковы возможные пути возникновения свободных радикалов и атомов?
6. Какие вещества называются инициаторами? Приведите примеры.
7. Укажите различные типы реакций продолжения цепи.
8. Сформулируйте принцип неумножимости свободной валентности, введенный Н.Н.Семеновым.
9. Поясните на примерах термины: а) «линейный обрыв»; б) «квадратичный обрыв».
10. Какие превращения являются неразветвленными цепными реакциями?
11. Поясните термины: «звено цепи», средняя «длина цепи». Приведите математическое определение средней длины цепи.
12. Покажите на конкретном примере, что при стационарном протекании неразветвленной цепной реакции скорость зарождения цепи равна скорости обрыва, $v_0 = v_f$.
13. Приведите выражение для определения скорости неразветвленной цепной реакции с учетом длины цепи.
14. Перечислите кинетические особенности неразветвленной цепной реакции.
15. Приведите вывод кинетического уравнения зависимости скорости неразветвленной цепной реакции от времени.
16. В чем заключается различие диффузионной и кинетической областей протекания реакций обрыва цепей?
17. Приведите уравнение константы скорости реакции обрыва цепей на стенках для цилиндрического сосуда.
18. Покажите, какой вид принимает уравнение константы скорости реакции обрыва, если реакция протекает: а) в диффузионной области; б) в кинетической области.
19. Какие реакции называются разветвленными? Приведите примеры.
20. Выведите уравнение для зависимости скорости разветвленной цепной реакции от времени.
21. Проанализируйте кинетическое уравнение (вопрос 20) в случаях: а) $g > f$; б) $f > g$; в) $f = g$.
22. Сформулируйте принцип частично-стационарных концентраций Н.Н.Семенова.
23. Выведите кинетическое уравнение для скорости реакции окисления водорода с учетом общепринятого механизма, используя принцип частично-стационарных концентраций. Полученный результат сравните с уравнением из вопроса 20.
24. Какие типы самовоспламенения возможны в химических реакциях? В чем существенное различие между ними?
25. Поясните термин: «предел воспламенения». Объясните с помощью теории Н.Н.Семенова появление первого (нижнего) и второго (верхнего) пределов воспламенения на примере реакции окисления фосфора.
26. От каких параметров зависит положение первого и второго пределов воспламенения?

27. Представьте в координатах (p , T) область воспламенения гремучей смеси (H_2 и O_2). Какое название получила эта область? Укажите положение первого и второго пределов воспламенения. Какой характер имеет их зависимость от температуры?

28. Какова природа третьего предела воспламенения: в общем случае; для реакции окисления водорода?

29. Каким путем можно определить выражение для точки мыса полуострова воспламенения?

30. Перечислите кинетические особенности разветвленных цепных реакций.

31*. В чем различие понятий: отрицательное и положительное взаимодействие цепей?

32*. Покажите в случае положительного взаимодействия цепей, почему смесь может воспламеняться при условии $f < g$?

33*. Какие процессы называют реакциями «вырожденного взрыва» или цепными реакциями с вырожденным разветвлением цепей? Приведите примеры.

34*. Выведите кинетическое уравнение для начальной стадии реакции с вырожденным разветвлением и линейным обрывом цепей.

35*. Получите кинетическое уравнение для реакции с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей.

ГЛАВА 4. ФОТОХИМИЯ

4.1. Основные законы и квантовый выход

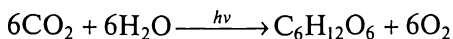
Фотохимия — раздел науки, посвященный закономерностям реакций, протекающих под действием света. Современная фотохимия находится на стыке физической химии, квантовой химии, химической динамики, синтетической и аналитической химии.

Фотохимические реакции могут протекать в газообразной, жидкой и твердой средах, они осуществляются под действием видимого и ультрафиолетового излучений с длинами волн в интервале от 170 до 750 нм. Поглощение молекулой кванта энергии переводит ее в возбужденное состояние с отличными от исходного физическими и химическими свойствами. Этим объясняется возможность протекания различных химических и физических процессов, невозможных при термическом воздействии на реакционную систему.

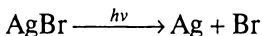
К фотохимическим реакциям, которых насчитывается множество, относятся, например:

зрение — основу процесса составляет реакция фотоизомеризации ретиналя;

фотосинтез — сложная реакция ассимиляции углерода растениями, протекающая под действием солнечной энергии с помощью хлорофилла, который является фотосенсибилизатором:



фотография, в основе которой лежит способность галогенидов серебра разлагаться под действием света с выделением металлического серебра:



образование витамина D из холестерина и эргостерола под действием УФ (этот витамин способствует лучшему усвоению кальция в организме и предотвращает рахит).

Общие закономерности фотохимических реакций объясняют с помощью следующих законов.

1. Закон Буге (1729) — Ламберта (1760) устанавливает независимость поглощательной способности среды от энергии потока и выполняется, как показали измерения в XX в., в широком интервале потоков энергии (10^{-18} — 10 Дж·см⁻²·с⁻¹).

Его математическая формулировка

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = L, \quad (4.1)$$

где I — интенсивность светового потока, падающего на слой среды ($\text{Е} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), Е — внесистемная единица Эйнштейн; dx — бесконечно тонкий слой однородной поглощающей среды; L — постоянная.

2. Закон Бера (1852 г.) устанавливает связь между поглотительной способностью среды (L) и концентрацией (n) поглощающих молекул в этом слое:

$$L = kn, \quad (4.2)$$

где k — молекулярный коэффициент поглощения или, говоря современным языком, мера поглотительной способности молекул при данной длине волны.

Объединенный закон Буге — Ламберта — Бера на основании равенств (4.1) и (4.2) после интегрирования I в пределах от I_0 до I_x , x от 0 до l (l — общая толщина поглощающего слоя) и потенцирования примет вид

$$I_l = I_0 e^{-knl}, \quad (4.3)$$

где I_0 — начальная интенсивность светового потока; I_l — интенсивность светового потока после его прохождения через слой вещества толщиной l .

При переходе к мольному коэффициенту поглощения, ϵ , согласно соотношению

$$kn = \epsilon c, \quad (4.4)$$

объединенный закон Буге — Ламберта — Бера запишется так:

$$I_t = I_0 e^{-\epsilon c l}, \quad (4.5)$$

где c — концентрация поглощающего свет вещества.

Отношение I_t/I_0 в литературе часто называют пропусканием, а выражение $[-\lg(I_t/I_0)]$ — поглощением среды или оптической плотностью D .

Необходимо отметить, что объединенный закон применим только к системам, в которых растворенное вещество не диссоциирует, не ассоциирует, не взаимодействует и не реагирует с растворителем.

Поглощенная энергия I_a при прохождении светового потока через слой толщиной l равна

$$I_a = I_0 - I_t = I_0(1 - e^{-\epsilon c l}). \quad (4.6)$$

Это соотношение справедливо только для очень узкого интервала частот.

3. Закон Гротгуса (1817 г.) — Дрепера (1844 г.): только поглощенный средней свет может произвести ее химическое изменение (I закон фотохимии). Для осуществления фотохимических реакций это условие необходимое, но не достаточное.

4. Закон Вант-Гоффа (1904 г.): количество фотохимически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной световой энергии. Его математическая формулировка для скорости фотохимической реакции $v_{\phi, x}$ с учетом (4.6)

$$v_{\phi, x} = -\frac{dc}{dt} = \text{const} I_a = \text{const} I_0(1 - e^{-\epsilon c l}). \quad (4.7)$$

Рассмотрим два предельных случая. Если $\epsilon c l \gg 1$, т.е. большой коэффициент поглощения, тогда $\exp[-\epsilon c l] \rightarrow 0$ и уравнение (4.7) переходит в

$$-\frac{dc}{dt} = \text{const} I_0, \quad (4.7a)$$

т.е. скорость реакции пропорциональна световому потоку и не зависит от концентрации поглощающего вещества (нулевой порядок). Если $\epsilon c l \ll 1$, поглощающий слой очень мал, тогда экспоненту можно разложить в ряд, ограничиваясь двумя членами, $\exp[-\epsilon c l] \approx 1 - \epsilon c l$ и уравнение (4.7) переходит в

$$-\frac{dc}{dt} = \text{const}' C, \quad (4.7b)$$

т.е. скорость реакции имеет первый порядок по концентрации реагирующего вещества, $\text{const}' = \text{const} \cdot \epsilon l/I_0$.

5. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна — Штарка (1912 г.) в современной трактовке: каждый поглощенный в пер-

вичном акте квант света вызывает превращение одной молекулы (II закон фотохимии).

Для характеристики фотохимических процессов используют понятие квантового выхода, различая первичный, вторичный и общий квантовые выходы.

Первичный квантовый выход ϕ_1 равен отношению числа прореагировавших возбужденных молекул в первичном акте к числу поглощенных квантов. В соответствии со II законом фотохимии ϕ_1 всегда ≤ 1 .

Общий квантовый выход Φ равен отношению числа образовавшихся в процессе молекул продукта (или числа прореагировавших молекул реагента) к числу поглощенных квантов.

Для реакций, протекающих в растворах, $\Phi < 1$; при значениях $\Phi \gg 1$ есть основания считать, что рассматриваемый фотохимический процесс имеет цепной характер. Интервал возможных изменений Φ : $10^{-3} < \Phi < 10^6$.

Вторичный квантовый выход ϕ_2 является мерой развития вторичных реакций и равен отношению числа образовавшихся в процессе молекул продукта к числу молекул, прореагировавших в первичном акте. По определению, $\Phi = \phi_1 \phi_2$.

Количество энергии E_m , поглощаемое одним молем вещества, по закону фотохимической эквивалентности равно

$$E_m = N_A h \nu = N_A h c \omega = N_A \frac{h c}{\lambda}, \quad (4.8)$$

где N_A — число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; h — постоянная Планка, $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; c — скорость света, $3 \cdot 10^8$ м·с $^{-1}$; ν — частота (с $^{-1}$); ω — волновое число (м $^{-1}$); λ — длина волны излучения (м).

Величина E_m принимается равной 1 Эйнштейну.

В видимой части спектра энергия фотонов в фиолетовой области ($\lambda = 400$ нм, $E_m = 299$ кДж·моль $^{-1}$) выше, чем в красной ($\lambda = 700$ нм, $E_m = 171$ кДж·моль $^{-1}$).

Число моль вещества, которое в единицу времени и в единице объема переходит в возбужденное состояние под действием излучения и может участвовать в первичном фотохимическом акте, легко рассчитать

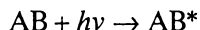
$$v_0 = \frac{I_a}{E_m} = \frac{I_a}{N_A h \nu}. \quad (4.9)$$

Подставляя в формулу (4.9) значение I_a из (4.6) и учитывая первичный квантовый выход ϕ_1 , получим уравнение для скорости фотохимической реакции

$$v_0 = \frac{\phi_1}{N_A h \nu} I_0 (1 - e^{-\epsilon c l}). \quad (4.10)$$

4.2. Физические и химические фотопроцессы

Любая фотохимическая реакция является сложным многостадийным процессом. Первичный процесс состоит из стадии поглощения кванта энергии и сразу следующей за ней стадии превращения возбужденной молекулы. Начальная стадия поглощения света



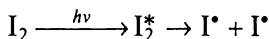
приводит к образованию электронно-возбужденной молекулы, при этом энергия электромагнитных колебаний трансформируется в энергию движения электронов, которые переходят на более высокий энергетический уровень. Эта стадия с химической точки зрения протекает мгновенно и заканчивается за время $\tau = 10^{-15} - 10^{-17}$ с.

На следующей стадии электронно-возбужденная молекула претерпевает превращение по одному из возможных направлений первичных процессов:

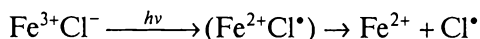
Превращение	Тип процесса
$AB^* \rightarrow$ $\begin{array}{l} \xrightarrow{1} \\ \xrightarrow{2} \\ \xrightarrow{3} \\ + D \\ \xrightarrow{4} \\ \xrightarrow{5} \\ \xrightarrow{6} \\ + CD \end{array}$	$A + B \dots\dots\dots$ диссоциация $BA \dots\dots\dots$ изомеризация $AD + B \dots\dots\dots$ химическая реакция $AB + h\nu \dots\dots\dots$ излучение (флуоресценция или фосфоресценция) $AB \dots\dots\dots$ внутримолекулярный переход энергии $AB + CD^* \dots\dots\dots$ дезактивация при соударении или на стенке

Направления 1, 2, 3 — первичные химические процессы; 4, 5, 6 — фотофизические процессы. По направлению (1) возможно протекание нескольких процессов:

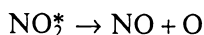
диссоциация на свободные атомы и радикалы:



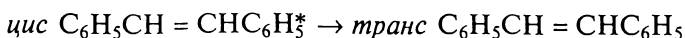
фотоионизация:



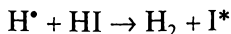
или распад на молекулы (и атомы):



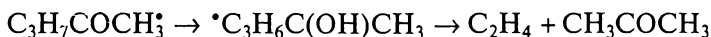
По направлению (2) происходит изомеризация многоатомных (в основном органических) молекул, например



Химическая реакция (направление 3) может протекать либо с участием другого вещества, например



либо внутримолекулярно:

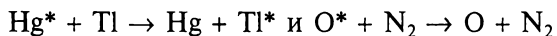


Рассмотрим подробнее фотофизические процессы. Для характеристики электронных состояний молекул используют величину мультиплетности, которая указывает на число вырожденных уровней, соответствующих данному электронному состоянию, и равна $2s + 1$, где s — суммарный электронный спин молекулы. Мультиплетность обычно обозначают значком слева вверху. Как показано на рис. 4.1*, исходные молекулы находятся в основном синглетном состоянии, обозначаемом символом S_0 , мультиплетность которого равна 1. Поглощение света вызывает электронный переход внутри молекулы АВ, который приводит к возбужденному синглетному состоянию S_n .

Время жизни возбужденного синглета $10^{-9} \leq \tau_s \leq 10^{-6}$ с. Однако возможны и переходы, когда спин электрона становится параллельным партнеру, тогда мультиплетность равна трем. Такое состояние системы называют триплетным, обозначая символом T . Время жизни триплета всегда больше, чем время жизни синглета: $10^{-4} \leq \tau_T \leq 10$ с.

С электронно-возбужденной молекулой могут происходить безизлучательные и излучательные процессы. К первым относятся колебательная релаксация, внутренняя конверсия и интеркомбинационный переход.

Колебательная релаксация, когда возбужденная молекула (направление б) в результате столкновений может потерять свою избыточную колебательную энергию и достичь состояния S_1 ($v=0$):



В жидкой фазе этот процесс протекает очень быстро, $\tau = 10^{-13} - 10^{-11}$ с;

Внутренняя конверсия — переходы между состояниями одинаковой мультиплетности (направление 5), когда молекула постоянно переходит из одного колебательного состояния в другое до более низкого электронного состояния: $S_1 \rightarrow S_0$: $\text{C}_6\text{H}_6(S_1) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(S_0)$. Энергия, выделяющаяся при этом, передается другим молекулам среды. Длительность этого процесса $\tau = 10^{-11} - 10^{-10}$ с.

* Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1985.

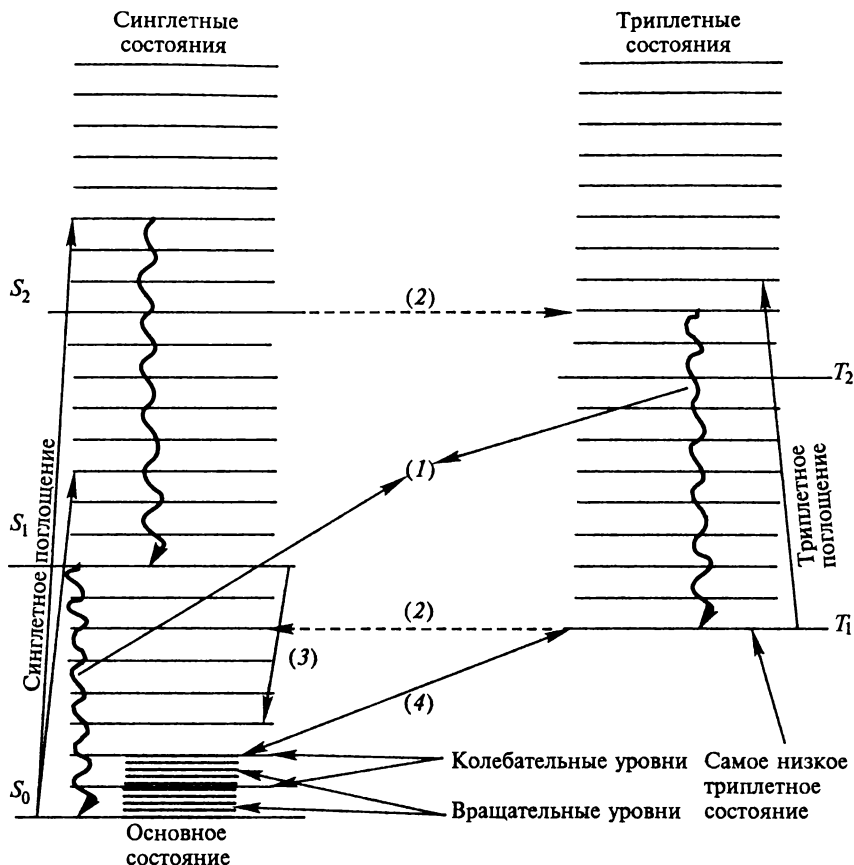
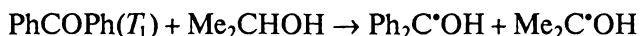
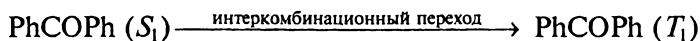
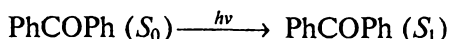


Рис. 4.1. Энергетические уровни безызлучательных (1, 2) и излучательных (3, 4) процессов:

1 — внутренняя конверсия; 2 — интеркомбинационный переход; 3 — флуоресценция; 4 — фосфоресценция; волнистые стрелки — колебательная релаксация

Интеркомбинационный переход или конверсия (из состояния с одной мультиплетностью в состояние с другой мультиплетностью, направление 5) обычно происходят с одного колебательно-возбужденного уровня синглета S_1 на колебательно-возбужденный уровень триплетного состояния, например $N(S_1) \rightarrow N(T_1)$ где N — нафталин. Вероятность таких переходов в 10^3 — 10^6 раз меньше, чем внутренняя конверсия. Электронное распределение в состоянии T_1 может привести к тому, что триплетное состояние становится более реакционноспособным, чем основное синглетное состояние S_0 , в этом случае константы скорости интеркомбинационной деградации $T_1 \rightarrow S_0$ изменяются в пределах 10^{-1} — 10 с $^{-1}$.

Например, бензофенон, растворенный в 2-пропанол, практически не взаимодействует с последним. Однако при пропускании через раствор УФ лучей, образование триплетного состояния позволяет ему оторвать атом водорода у 2-пропанола, что приводит к образованию двух свободных радикалов:



Следует отметить, что синглет-синглетный и триплет-синглетный переносы энергии в основном происходят по индуктивному механизму, т.е. в результате диполь-дипольного взаимодействия возбужденной молекулы с невозбужденной, которое проявляется на расстоянии до 10^{-8} м и позволяет достаточно эффективно осуществлять перенос энергии даже при малых концентрациях акцептора энергии (до 10^{-4} моль/л) в жидких и твердых растворах. Напротив, триплет-триплетный и синглет-триплетный переносы энергии в жидких растворах протекают по обменному механизму.

К излучательным процессам (направление 4) относятся флуоресценция и фосфоресценция.

Флуоресценция — излучательный переход между синглетными состояниями, когда молекула, находящаяся на самом низком колебательном уровне возбужденного синглетного состояния S_1 , может вернуться в основное синглетное состояние S_0 :

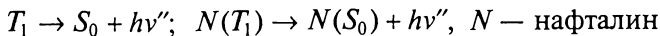


испускаемая частота ν' обычно близка к поглощаемой частоте ν для атомов, но для молекул характерно наличие стоксова сдвига, иногда весьма значительного. Флуоресценция наблюдается редко, так как другие переходы (направления 5 и 6) протекают более быстро, т.е. более вероятны. Флуоресценция характерна для линейных молекул со многими сопряженными π -связями и зависит от соотношения констант скорости испускания и безызлучательных процессов.

Если испускание (наряду с внутренней и интеркомбинационной конверсией) является единственным способом дезактивации электронно-возбужденной молекулы, то величина, обратная константе скорости высвечивания (реакция первого порядка), называется естественным временем жизни τ^0 возбужденного состояния. Эта величина для флуоресценции находится в интервале от 10^{-9} до 10^{-6} с.

Фосфоресценция — излучательный переход между состояниями разной мультиплетности, когда молекула, находящаяся на самом

низком колебательном уровне триплета T_1 , излучает квант энергии и переходит в основное синглетное состояние:



Фосфоресценцию обычно изучают в твердой фазе, поскольку многие твердые соединения продолжают испускать свет в течение достаточно длительного времени после прекращения их облучения; в жидких растворах (кроме диацетила и дибензила) присутствующие примеси заметно снижают (тушат) фосфоресценцию.

Триплетные состояния являются метастабильными, излучательный переход при фосфоресценции может длиться от 10^{-3} до 10 с, таким образом константа скорости испускания фосфоресценции находится в пределах $10^{-1} — 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Если разница в энергиях S и T состояний невелика, то в химических реакциях возбужденные S и T молекулы могут вести себя одинаково, т.е. с одинаковой реакционной способностью, хотя по физическим свойствам молекулы будут отличаться: молекулы в триплетном состоянии — парамагнитны, например кислород, оксид азота, в синглетном — диамагнитны.

К первичным фотохимическим процессам близко стоит фотосенсибилизация: превращение молекул вещества, нечувствительных к излучению данной частоты, но получающих энергию непосредственно от поглощающих ее молекул. Примером фотосенсибилизации является диссоциация водорода в присутствии паров ртути, атомы которой поглощают свет, соответствующий резонансной линии ртути с длиной волны $\lambda = 253,67 \text{ нм}$. Схема процесса:



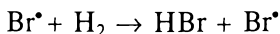
Образующиеся в этом процессе очень реакционноспособные атомы водорода легко восстанавливают оксиды металлов, CO , NO , C_2H_4 .

Возбужденные атомы ртути разлагают также аммиак, метан и другие органические соединения. Сенсибилизаторами являются также ионы железа, галогены, хлорофилл и др.

Количество излучения часто измеряют с помощью актинометра, в котором протекает реакция фотохимического разложения щавелевой кислоты, сенсибилизированной ионом уранила. Свет поглощается в пределах длин волн от 254 до 435 нм окрашенным ионом уранила. Полученная энергия передается бесцветной щавелевой кислоте, которая разлагается (с квантовым выходом 0,57 в растворе, содержащем $10^{-2} \text{ М } \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $5 \cdot 10^{-2} \text{ М } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Уранил-ион остается неизменным и в качестве сенсибилизатора может применяться неограниченно.

К вторичным процессам, протекающим без участия света относятся:

реакции появившихся в результате первичного процесса атомов и свободных радикалов с молекулами реагента, например, для фотохимической реакции образования HBr из простых веществ вторая стадия



или для фотолиза соединения $\text{Cr}(\text{CO})_5 + \text{CO} \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_6$;

реакции дезактивации образовавшихся в первичном акте молекул;

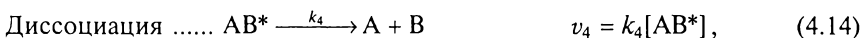
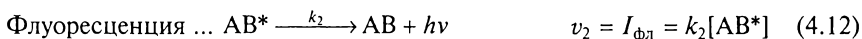
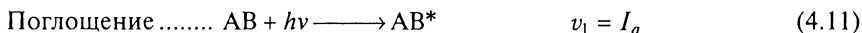
реакции рекомбинации свободных атомов и радикалов, например



4.3. Кинетическая схема Штерна—Фольмера

Важные характеристики фотохимического процесса: время жизни возбужденных молекул, число и природа возбужденных состояний, первичный квантовый выход — определяются при количественном изучении флуоресценции и фосфоресценции.

В подразделе 4.2 были рассмотрены шесть возможных направлений первичных процессов. Однако в практических исследованиях при изучении кинетики используют упрощенные схемы, к числу которых относится механизм Штерна—Фольмера. Этот механизм включает только три первичных процесса (флуоресценцию или фосфоресценцию, дезактивацию или обмен энергией и диссоциацию), следующие сразу за начальной стадией поглощения кванта энергии, согласно схеме



где I_a — интенсивность поглощенного света, т. е. число квантов, поглощенных в единицу времени в единице объема, $[I_a] = \text{E} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$; $I_{\text{фл}}$ — число квантов, испускаемых флуоресценцией в единицу времени из единицы объема.

Применяя принцип квазистационарных концентраций к $[\text{AB}^*]$, находим

$$\frac{d[\text{AB}^*]}{dt} = I_a - k_2[\text{AB}^*] - k_3[\text{AB}^*][\text{AB}] - k_4[\text{AB}^*] = 0, \quad (4.15)$$

откуда

$$[AB^*] = \frac{I_a}{k_2 + k_3[AB] + k_4}. \quad (4.16)$$

Уравнение для скорости диссоциации (4.14) с учетом (4.16) примет вид

$$v_4 = \frac{d[A]}{dt} = k_4 \frac{I_a}{k_2 + k_3[AB] + k_4} = \frac{I_a}{1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_3}{k_4}[AB]}. \quad (4.17)$$

Из соотношений (4.17) и (4.11) легко найти выражение для первичного квантового выхода

$$\phi_1 = \frac{v_4}{v_1} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_3}{k_4}[AB]}. \quad (4.18)$$

Если условия стационарности (4.15) применимы к рассматриваемому объему, можно написать

$$I_a = I_{\text{фл}} + k_3[AB^*][AB] + k_4[AB^*]. \quad (4.19)$$

С учетом (4.12) путем несложных преобразований получают уравнение

$$\frac{I_a}{I_{\text{фл}}} - 1 = \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3}{k_2}[AB]. \quad (4.20)$$

Отношение числа поглощенных квантов к числу испускаемых является мерой тушения флуоресценции и называется просто тушением. Экспериментальное определение тушения в зависимости от концентрации АВ позволяет получить по уравнению (4.20)

в координатах $\left(\frac{I_a}{I_{\text{фл}}} - 1 \right)$, [АВ] прямую линию. Угловым коэффициентом прямой $\text{tg} \alpha = k_3/k_2$, отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен k_4/k_2 .

Таким образом, схема Штерна—Фольмера позволяет найти отношения констант k_3/k_2 , k_4/k_2 , а также k_3/k_4 . Подстановка этих величин в уравнение (4.18) дает возможность определить первичный квантовый выход. Соотношение (4.18) можно представить в виде

$$\phi_1^{-1} = 1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_3}{k_4}[AB]. \quad (4.21)$$

В координатах $(\phi_1^{-1}, [AB])$ получают также прямую линию, угловым коэффициентом которой $\text{tg} \beta = k_3/k_4$, отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $(1 + k_2/k_4)$. Определив независи-

мым путем значение k_2 для флуоресценции, можно рассчитать величины констант k_3 и k_4 .

Механизм Штерна—Фольмера, объединяя стадии процесса из фотофизики и фотохимии, является наиболее популярным среди исследователей.

4.4. Зависимость квантовых выходов от различных условий*

В современной фотохимии известны три типа режимов проведения процессов в зависимости от характера возбуждения:

стационарное, когда система облучается непрерывным потоком света постоянной интенсивности;

импульсное — одиночными или повторяющимися импульсами света от импульсных ламп (10^{-6} — 10^{-3} с), лазеров (10^{-11} — 10^{-3} с) или искровых источников света (10^{-9} — 10^{-6} с);

модулированное возбуждение светом, интенсивность которого периодически варьируется с помощью специальных источников света.

В настоящее время импульсные методы широко применяются при изучении механизмов фото процессов, исследовании природы возбужденных состояний и промежуточных продуктов, определении их времен жизни и констант скорости реакции.

Кинетика гибели возбужденных молекул в большинстве случаев отвечает реакции первого или псевдопервого порядка

$$[N] = [N]_0 e^{-t/\tau}, \quad (4.22)$$

где $[N]_0$, $[N]$ — концентрации возбужденных молекул при $t = 0$ и в момент времени t ; $\tau = 1/\sum_i k_i$ — время жизни возбужденных молекул.

Если гибель возбужденных молекул происходит в результате спонтанных процессов (колебательная релаксация, внутренняя и интеркомбинационная конверсия, испускание), величину τ называют естественным временем жизни и обозначают τ^0 . Если же гибель происходит в результате процесса тушения, т.е. взаимодействия (физического или химического) с другой молекулой типа



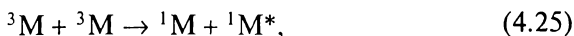
время жизни (при сохранении первого порядка реакции по N) уменьшается и может быть найдено по уравнению Штерна—Фольмера

* В этом разделе использованы материалы из работ профессора МГУ М. Г. Кузьмина в кн.: Химическая и биологическая кинетика / Под ред. Н. М. Эмануэля, И. В. Березина, С. Д. Варфоломеева. — М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 47—113.

$$\tau^0/\tau = 1 + k_x \tau^0 [X], \quad (4.24)$$

где τ^0 и τ — времена жизни в отсутствие и в присутствии X; k_x — константа скорости взаимодействия N с X.

Для бимолекулярного процесса триплет-триплетной аннигиляции



если он является определяющим по сравнению с другими, текущая концентрация 3M находится по гиперболическому закону

$$[^3M] = \frac{1}{1/[^3M]_0 + 2kt}. \quad (4.26)$$

Для определения констант скорости приведенных выше реакций первого и второго порядка достаточно представить экспериментальные данные соответственно в полулогарифмических и обратных координатах:

$$\ln \frac{[N]}{[N]_0} = -kt, \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{[N]} = \frac{1}{[N]_0} + 2kt, \quad (4.28)$$

где k — суммарные константы скорости; множитель 2 появляется в результате гибели двух молекул при их взаимодействии в реакции второго порядка.

При импульсных измерениях часто применяют абсорбционные или эмиссионные спектральные методы для измерения концентрации, поэтому вместо концентрации используют оптическую плотность D или интенсивность I испускаемого излучения.

Квантовый выход фотопроцессов при стационарном возбуждении зависит от многих факторов: величины констант скорости фотохимических и фотофизических процессов, концентраций исходных веществ, тушителей, сенсibilизаторов, растворителя, температуры и иногда от интенсивности света.

1. Кинетические схемы мономолекулярных реакций. Выше была рассмотрена простейшая кинетическая схема фотопроцесса Штерна—Фольмера. Если стадию дезактивации рассматривать как мономолекулярный обмен энергией за счет внутренней и интеркомбинационной конверсии, то для квантовых выходов флуоресценции и реакции получим следующие соотношения:

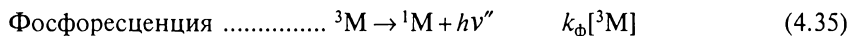
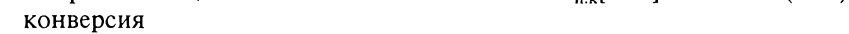
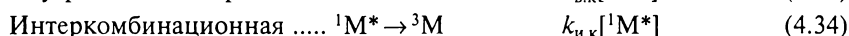
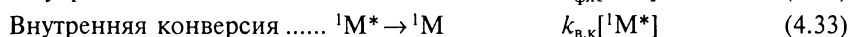
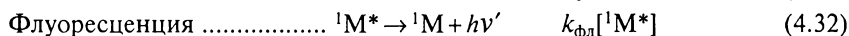
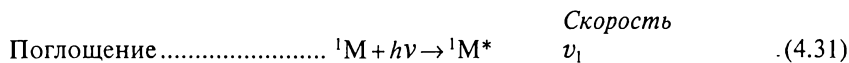
$$\Phi_{\text{фл}} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_2 + k_3 + k_4} = k_2 \tau_s, \quad (4.29)$$

$$\varphi_1 = k_4 \tau_s \quad (4.30)$$

где τ_s — время жизни синглетного возбужденного состояния.

Следовательно, константы скорости флуоресценции и реакции могут быть вычислены, если известны опытные квантовые выходы и время жизни возбужденного состояния.

Рассмотрим более сложную кинетическую схему процесса, когда реакция протекает из триплетного состояния:



В стационарном состоянии выполняются соотношения:

$$\frac{d[^1M^*]}{dt} = v_1 - [^1M^*](k_{\text{фл}} + k_{\text{в.к}} + k_{\text{и.к}}) = 0; \quad (4.38)$$

$$\frac{d[^3M]}{dt} = k_{\text{и.к}}[^1M^*] - [^3M](k_{\text{ф}} + k_{\text{и.к.д}} + k_{\text{р.т}}) = 0. \quad (4.39)$$

Квантовый выход всех триплетных состояний с учетом выражения (4.38) равен

$$\varphi_T = \frac{k_{\text{и.к}}[^1M^*]}{v_1} = k_{\text{и.к}} \tau_s^0 \quad (4.40)$$

и может быть определен экспериментально методом счета триплетов, использующим перенос энергии на фосфоресцирующий в растворе акцептор, например диацетил.

Квантовые выходы фосфоресценции и реакции с учетом выражений (4.38) и (4.39) соответственно равны

$$\varphi_{\text{ф}} = \frac{k_{\text{ф}}[^3M]}{v_1} = k_{\text{и.к}} \tau_s^0 k_{\text{ф}} \tau_T, \quad (4.41)$$

$$\varphi_N = \frac{k_{\text{р.т}}[^3M]}{v_1} = k_{\text{и.к}} \tau_s^0 k_{\text{р.т}} \tau_T, \quad (4.42)$$

где $\tau_s^0 = (k_{\text{фл}} + k_{\text{в.к}} + k_{\text{и.к}})^{-1}$ и $\tau_T = (k_{\text{ф}} + k_{\text{и.к.д}} + k_{\text{р.т}})^{-1}$ — времена жизни возбужденных синглетного и триплетного состояний.

Квантовый выход реакции, протекающей одновременно из синглетного и триплетного состояний, равен

$$\varphi_N = \frac{k_{rs}[^1M^*] + k_{rT}[^1M]}{v_1} = (k_{rs}\tau_s + k_{и.к}k_{rT}\tau_T)\tau_s. \quad (4.43)$$

В случае образования по реакции продукта в возбужденном состоянии может осуществляться и обратная реакция



с установлением равновесия в возбужденном состоянии



Для стационарного состояния (и превращений из синглетного состояния) соотношения для скорости накопления концентрации возбужденных частиц принимают вид

$$\frac{d[M^*]}{dt} = v_1 - [M^*](k_{\text{фл}} + k_d + k_r) + k_{-r}[N^*] = 0, \quad (4.46)$$

$$\frac{d[N^*]}{dt} = k_r[M^*] - [N^*](k'_{\text{фл}} + k'_d + k_{-r}) = 0, \quad (4.47)$$

где k_d — константа скорости дезактивации (за счет внутренней и интеркомбинационной конверсии).

Квантовые выходы флуоресценции $M(\varphi)$ и $N(\varphi)$ и их отношение в этом случае равны

$$\varphi = \frac{k_{\text{фл}}}{k_{\text{фл}} + k_d + k_r / [1 + k_{-r} / (k'_d + k'_{\text{фл}})]}, \quad (4.48)$$

$$\varphi' = \frac{k'_{\text{фл}}k_r}{(k_{\text{фл}} + k_d + k_r)(k'_{\text{фл}} + k'_d + k_{-r}) - k_rk_{-r}}, \quad (4.49)$$

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{k'_{\text{фл}}k_r}{k_{\text{фл}}(k'_{\text{фл}} + k'_d + k_{-r})}. \quad (4.50)$$

Фотостационарное состояние будет приближаться к равновесному при условии $k_{-r} \gg (k'_{\text{фл}} + k'_d)$:

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{k'_{\text{фл}}k_r}{k_{\text{фл}}k_{-r}}. \quad (4.51)$$

2. Зависимость от температуры. Влияние температуры на квантовые выходы фотофизических и фотохимических процессов в целом невелико, поскольку указанные процессы характеризуются небольшой энергией активации. Для излучательных процессов константы скорости не зависят от температуры при сохранении неизменной химической структуры или конформации молекул.

Константы скорости безызлучательных процессов и реакций возбужденных молекул можно выразить с помощью уравнения Аррениуса (1.61)

$$k_i = A_i \exp[-E_i / (RT)].$$

Выражения для температурной зависимости времен жизни возбужденных состояний и квантовых выходов триплетов рассмотренной ранее схемы процесса (4.31) — (4.36) принимают с учетом (1.61) вид

$$\tau_s = \left[k_{\text{фл}} + A_{\text{в.к}} \exp\left(-\frac{E_{\text{в.к}}}{RT}\right) + A_{\text{и.к}} \exp\left(-\frac{E_{\text{и.к}}}{RT}\right) \right]^{-1}, \quad (4.52)$$

$$\tau_T = \left[k_{\text{ф}} + A_{\text{и.к.л}} \exp\left(-\frac{E_{\text{и.к.л}}}{RT}\right) \right]^{-1}, \quad (4.53)$$

$$\varphi_T = A_{\text{и.к}} \exp\left(-\frac{E_{\text{и.к}}}{RT}\right) \tau_s. \quad (4.54)$$

Для достаточно широкого температурного интервала удобно использовать приближенные соотношения

$$\tau_s^{-1} = (\tau_s^{-1})_0 + A_s \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right); \quad (4.55)$$

$$\varphi_{\text{фл}} = \frac{k_{\text{фл}}}{(\tau_s^{-1})_0 + A_s \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right)}. \quad (4.56)$$

Учитывая, что при понижении температуры время затухания и квантовый выход флуоресценции увеличиваются, стремясь соответственно к пределам $(\tau_s)_0$ и $k_{\text{фл}}(\tau_s)_0$, можно оценить эффективную энергию активации безызлучательных процессов E_{ds} графическим путем, строя зависимости $\ln[\tau_s^{-1} - (\tau_s^{-1})_0]$ и $\ln[1/\varphi_{\text{фл}} - (1/\varphi_{\text{фл}})_0]$ от $1/T$.

Для грубой оценки параметров можно использовать формулы

$$\tau_s \approx \frac{1}{A_s} \exp\left(\frac{E_{ds}}{RT}\right); \quad (4.57)$$

$$\varphi_{\text{фл}} \approx \frac{k_{\text{фл}}}{A_s} \exp\left(\frac{E_{ds}}{RT}\right); \quad (4.58)$$

$$\tau_T \approx \frac{1}{A_T} \exp\left(\frac{E_T}{RT}\right), \quad (4.59)$$

определяя энергию активации каждого процесса в координатах Аррениуса $\ln \tau$, $1/T$.

Учет протекания односторонней реакции из синглетного состояния приводит к следующим выражениям для времени жизни возбужденной молекулы

$$\tau_s = \left[k_{\text{фл}} + A_{\text{в.к}} \exp\left(-\frac{E_{\text{в.к}}}{RT}\right) + A_{\text{и.к}} \exp\left(-\frac{E_{\text{и.к}}}{RT}\right) + A_r \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (4.60)$$

и с учетом соотношения (4.30) для квантового выхода реакции

$$\varphi_N = A_r \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \tau_s. \quad (4.61)$$

Энергию активации реакции при условии, что $E_r \gg E_{ds}$, и в области не очень высоких температур, когда $k_r \ll \tau_s^{-1}$, находят из линейной зависимости $\ln \varphi_N$ от обратной температуры.

Для равновесия в возбужденном состоянии (4.45) зависимость квантовых выходов флуоресценции реагента φ и продукта реакции φ' от температуры может различаться для разных диапазонов температур, в этом можно убедиться на основании приближенной оценки уравнений (4.48) — (4.50). Наибольший интерес представляют следующие зависимости:

$$\ln(\varphi'/\varphi) \approx \ln\left(\frac{k'_{\text{фл}} A_r}{k_{\text{фл}} A'_d}\right) + \frac{E_r - E'_d}{RT} \quad (4.62)$$

при $k_{-r}/(k'_{\text{фл}} + k'_d) \ll 1$ и

$$\ln(\varphi'/\varphi) \approx \ln\left(\frac{k'_{\text{фл}} A_r}{k_{\text{фл}} A_{-r}}\right) + \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (4.63)$$

при $k_{-r}/(k'_{\text{фл}} + k'_d) \gg 1$.

Строя график в координатах $\ln(\varphi'/\varphi)$, $1/T$, по тангенсу угла наклона можно оценить энтальпию реакции в возбужденном состоянии для высоких температур и разность энергий активации прямой реакции и дезактивации продукта в области низких температур.

3. Тушение. Наблюдаемое в присутствии добавок уменьшение скорости фотопроцессов происходит за счет так называемого динамического тушения вследствие дезактивации возбужденных молекул либо за счет статического тушения в результате образования в основном состоянии несветящихся соединений. Применяя тушители различных типов, можно избирательно дезактивировать триплетные или синглетные возбужденные состояния. При выборе тушителя триплетов необходимо, чтобы энергия синглетного возбужденного и триплетного состояний реагента была

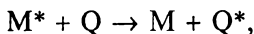
выше триплетного и ниже возбужденного синглетного состояний тушителя. К таким тушителям относятся сопряженные полиены и ароматические углеводороды, а также парамагнитные молекулы.

В качестве тушителей синглетных возбужденных состояний (путем их конверсии в триплетное состояние) часто используют соединения, содержащие тяжелые атомы, и вещества с электронодонорно-акцепторным взаимодействием. В последнем случае происходит конверсия реагента в состояние T_1 либо в S_0 , однако может наблюдаться нежелательное образование радикалов или ион-радикалов в полярных средах.

Вернемся вновь к простейшей кинетической схеме в обозначениях данной главы:

	Скорость
Возбуждение $M + h\nu \rightarrow M^*$	v_1
Флуоресценция $M^* \rightarrow M + h\nu'$	$k_{\text{фл}}[{}^1M^*]$
Дезактивация $M^* \rightarrow M({}^3M)$ (обмен энергией)	$k_d[M^*]$
Реакция $M^* \rightarrow N$	$k_{\text{рс}}[M^*]$,

добавив к ней процесс динамического тушения веществом Q



$$v = k_{qs}[M^*][Q]. \quad (4.64)$$

По аналогии с рассмотренными ранее схемами несложно получить интересующие нас соотношения для стационарного состояния:

$$v_1 = [M^*](k_{\text{фл}} + k_d + k_{\text{рс}} + k_{qs}[Q]), \quad (4.65)$$

$$\varphi_{\text{фл}} = k_{\text{фл}} / (k_{\text{фл}} + k_d + k_{\text{рс}} + k_{qs}[Q]), \quad (4.66)$$

$$\varphi_N = k_{\text{рс}} / (k_{\text{фл}} + k_d + k_{\text{рс}} + k_{qs}[Q]) \quad (4.67)$$

или представить их в следующем виде:

$$\varphi_{\text{фл}}^0 / \varphi_{\text{фл}} = 1 + k_{qs}\tau_s^0[Q] = 1 + k_T[Q], \quad (4.68)$$

$$\varphi_N^0 / \varphi_N = 1 + k_{qs}\tau_s^0[Q] = 1 + k_T[Q], \quad (4.69)$$

где $\tau_s^0 = 1 / (k_{\text{фл}} + k_d + k_{\text{рс}})$, $\varphi_{\text{фл}}^0 = k_{\text{фл}}\tau_s^0$, $\varphi_N^0 = k_{\text{рс}}\tau_s^0$ — время жизни и квантовые выходы в отсутствие тушителя.

Уравнения типа (4.68) и (4.69) принято называть уравнениями Штерна—Фольмера, а величину $k_T = k_{qs}\tau_s^0$ — константой тушения по Штерну—Фольмеру.

Значения k_T определяют по тангенсу угла наклона прямых, построенных на основании экспериментальных данных в координатах $(\varphi_{\text{фл}}^0 / \varphi_{\text{фл}}, [Q])$ или $(\varphi_N^0 / \varphi_N, [Q])$.

В случае избирательного действия тушителя по дезактивации триплетных состояний получим аналогичное формуле (10.69) уравнение

$$\varphi_{NT}^0 / \varphi_{NT} = \varphi_{\text{ф}}^0 / \varphi_{\text{ф}} = 1 + k_{qT} \tau_T^0 [Q], \quad (4.70)$$

где $\varphi_{\text{ф}}^0 = k_{\text{ф}} k_{\text{и.к.}} \tau_s^0 \tau_T^0$; $\varphi_{NT}^0 = k_{rT} k_{\text{и.к.}} \tau_s^0 \tau_T^0$; $\tau_T^0 = 1 / (k_{\text{и.к.д}} + k_{\text{ф}} + k_{rT})$.

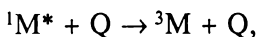
Для тушителя, дезактивирующего совместно синглетное и триплетное состояния, справедливо следующее соотношение:

$$\varphi_{NT}^0 / \varphi_{NT} = \varphi_{\text{ф}}^0 / \varphi_{\text{ф}} = (1 + k_{qs} \tau_s^0 [Q])(1 + k_{qT} \tau_T^0 [Q]), \quad (4.71)$$

и общий квантовый выход реакции будет равен

$$\varphi_N = \varphi_{Ns} + \varphi_{NT} = \frac{\varphi_{Ns}^0 + \varphi_{NT}^0 / (1 + k_{qT} \tau_T^0 [Q])}{1 + k_{qs} \tau_s^0 [Q]}. \quad (4.72)$$

Наконец, в случае индуцированной тушителем интеркомбинационной конверсии S_1 в T по схеме



$$v = k_{\text{и.к.д}} [^1M^*][Q], \quad (4.73)$$

выражения для квантовых выходов принимают вид

$$\varphi_T = \frac{\varphi_T^0 + k_{\text{и.к.д}} \tau_s^0 [Q]}{1 + k_{qs} \tau_s^0 [Q]} = (\varphi_T^0 + k_{\text{и.к.д}} / k_{qs}) \varphi_{\text{фл}}^0 / \varphi_{\text{фл}}^0 + k_{\text{и.к.д}} / k_{qs}; \quad (4.74)$$

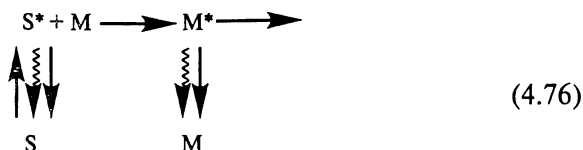
$$\varphi_N = \frac{\varphi_{Ns}^0 + \varphi_{NT}^0 (\varphi_T^0 + k_{\text{и.к.д}} \tau_s^0 [Q]) / (1 + k_{qT} \tau_T^0 [Q])}{1 + k_{qs} \tau_s^0 [Q]}, \quad (4.75)$$

где $k_{qs} = k_{\text{и.к.д}} + k_d$ (за счет внутренней конверсии).

4. Фотосенсибилизация. В заключение рассмотрим фотосенсибилизацию, которую часто применяют для проведения фотопротекста при возбуждении светом большей длины, чем поглощаемой реагентом. При ее осуществлении используют процессы безызлучательного переноса энергии по индуктивному или обменному механизму, соблюдая условие: энергия возбужденного состояния акцептора должна быть меньше, чем у донора. У некоторых веществ (например, родаминовых красителей) для осуществления реакций из триплетного состояния из-за малого квантового выхода интеркомбинационной конверсии необходимо применять триплетные сенсибилизаторы, в качестве которых часто используют кетоны и хиноны, обладающие близким к единице квантовым выходом триплетов. Известны случаи, когда при взаимодействии возбужденной молекулы сенсибилизатора с исходным веществом

происходит обратимый перенос электрона, индуцирующий химическую реакцию в реагенте (возможно, через образование эксиплекса), при этом процессе энергия возбуждения сенсibilизатора может быть значительно меньше энергии возбуждения исходного вещества.

Составим кинетическую схему процесса фотосенсибилизации:



Зависимость квантового выхода испускания $\varphi_{\text{исп}}^s$ (флуоресценции или фосфоресценции) сенсibilизатора от концентрации акцептора энергии реагента М выражается также уравнением Штерна—Фольмера

$$(\varphi_{\text{исп}}^s)^0 / \varphi_{\text{исп}}^s = 1 + k_s(\tau^s)^0[M], \quad (4.77)$$

где $(\varphi_{\text{исп}}^s)^0$ — квантовый выход испускания в отсутствие реагента М; $(\tau^s)^0$ — время жизни возбужденных молекул сенсibilизатора; k — эффективная константа скорости переноса энергии.

Квантовые выходы испускания реагента — акцептора энергии — и реакции имеют следующий вид:

$$\varphi_{\text{исп}} = \varphi_{\text{исп}}^0 \eta k_s(\tau^s)^0[M] / (1 + k_s(\tau^s)^0[M]), \quad (4.78)$$

$$\varphi_N = \varphi_N^0 \eta k_s(\tau^s)^0[M] / (1 + k_s(\tau^s)^0[M]), \quad (4.79)$$

где $\varphi_{\text{исп}}^0 = k_{\text{исп}}\tau$ и $\varphi_N^0 = k_r\tau$ — квантовые выходы испускания и реакции при прямом возбуждении реагента М; η — квантовый выход образования возбужденного состояния сенсibilизатора ($\eta = 1$ для синглетных состояний и $\eta = \varphi_T$ для триплетных состояний).

Соотношения (4.78), (4.79) можно представить в удобном для линеаризации виде

$$1 / \varphi_{\text{исп}} = (1 + 1 / k_s(\tau^s)^0[M]) / \varphi_{\text{исп}}^0 \eta, \quad (4.80)$$

$$1 / \varphi_N = (1 + 1 / k_s(\tau^s)^0[M]) / \varphi_N^0 \eta \quad (4.81)$$

или

$$\frac{[M]}{\varphi_{\text{исп}}} = \frac{[M] + 1 / k_s(\tau^s)^0}{\varphi_{\text{исп}}^0 \eta}, \quad (4.82)$$

$$\frac{[M]}{\varphi_N} = \frac{[M] + 1/k_s(\tau^s)^0}{\varphi_N^0 \eta}. \quad (4.83)$$

Значения констант скорости переноса энергии k_s и предельных квантовых выходов $\varphi_{\text{исп}}^0$ и φ_N^0 можно определить после построения в соответствующих координатах по опытным данным прямых, из тангенса угла наклона последних и отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение термина «фотохимия» и укажите предмет исследований.
2. Объясните, в чем заключается причина протекания фотохимических реакций, часто невозможных при термическом воздействии на ту же реакционную систему?
3. Приведите примеры известных фотохимических процессов.
4. Сформулируйте закон Буге — Ламберта и приведите его математическую формулировку.
5. В чем заключается закон Бера?
6. Сформулируйте объединенный закон Буге — Ламберта — Бера и приведите его математическую формулировку.
7. В чем заключается первый закон фотохимии?
8. Приведите математическую формулировку закона Вант-Гоффа.
9. Проанализируйте случаи, когда фотохимическая реакция имеет нулевой или первый порядок по концентрации поглощающего свет вещества.
10. Сформулируйте закон Эйнштейна — Штарка. В чем заключается его современная трактовка?
11. Что называют общим квантовым выходом Φ фотохимической реакции? Укажите интервал принимаемых Φ значений, ответ поясните.
12. Дайте определение первичного квантового выхода φ_1 . Может ли он принимать значения больше единицы?
13. Что называют вторичным квантовым выходом φ_2 ? Какая существует связь между φ_2 , Φ и φ_1 ?
14. Какая величина носит название 1 Эйнштейн? Зависит ли она от природы излучения?
15. Расположите в порядке возрастания энергетической активности лучи разных участков спектра: зеленые, красные, ультрафиолетовые, желтые, инфракрасные.
16. В чем заключается начальная стадия поглощения света? Какова ее длительность?
17. Перечислите шесть возможных направлений второй стадии первичных процессов.
18. Охарактеризуйте направления, на которых происходят первичные химические процессы. Приведите примеры.
19. Какое состояние молекулы называется синглетным? Укажите временной интервал жизни возбужденного синглета.

20. Какие возможны другие состояния системы? Укажите временной интервал жизни возбужденного триплетного состояния.

21. Перечислите процессы, которые относятся к безызлучательным. В чем заключается процесс колебательной релаксации и какова его длительность?

22. Охарактеризуйте процессы внутренней конверсии и интеркомбинационного перехода. Какова их длительность? Может ли триплетное состояние быть более реакционноспособным, чем основное синглетное? Ответ мотивируйте.

23. Какой процесс называют флуоресценцией? Для каких молекул она характерна? Каков временной интервал жизни для флуоресценции?

24. Какой процесс называют фосфоресценцией? Укажите временной интервал жизни для фосфоресценции.

25. Поясните термин «фотосенсибилизация». Приведите примеры.

26. Какие реакции относят к вторичным процессам?

27. Какие характеристики фотохимических реакций определяют при кинетических исследованиях флуоресценции и фосфоресценции?

28. В чем заключается механизм Штерна — Фольмера? Какие первичные процессы учитываются в этом механизме?

29. Какую величину называют тушением? Покажите графически, на основании схемы Штерна — Фольмера, какие величины могут быть определены при экспериментальном исследовании?

30. Каким образом, с помощью схемы Штерна — Фольмера, можно рассчитать первичный квантовый выход?

31. Какие существуют пути возбуждения фотопроцессов?

32*. Выведите уравнения для квантовых выходов флуоресценции и реакции из синглетного возбужденного состояния простейшей кинетической схемы.

33*. Получите соотношения для квантовых выходов фосфоресценции и реакции из триплетного возбужденного состояния полной кинетической схемы.

34*. Какие существуют пути для оценки эффективной энергии активации безызлучательных процессов?

35. Каким образом находят энергию активации односторонней реакции из синглетного состояния?

36*. Каким способом (и при каких условиях) можно оценить энтальпию реакции в возбужденном состоянии?

37. Поясните термины «динамическое тушение» и «статическое тушение». Каковы критерии выбора тушителей синглетных и триплетных возбужденных состояний?

38*. Получите для простейшей схемы с учетом процесса тушения синглетного возбужденного состояния уравнение Штерна — Фольмера. Какую величину называют константой тушения?

39*. Получите уравнение Штерна — Фольмера для кинетической схемы процесса фотосенсибилизации.

40. Возможно ли протекание фотопроцесса, если энергия возбуждения сенсибилизатора значительно ниже энергии возбуждения реагента? Ответ поясните.

ГЛАВА 5. ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В основе любой физической теории лежат не формулы, а идеи и мысли.

А. Эйнштейн

5.1. Элементы молекулярно-кинетической теории газов

В основу этой теории положена модель идеального газа, которую характеризуют следующие положения:

1. Размеры молекул исчезающе малы по сравнению с расстояниями между ними, и их собственным объемом можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ. Этим объясняется, что все частицы могут свободно перемещаться в доступном для них пространстве.

2. Между молекулами нет сил взаимодействия (ни сил притяжения, ни отталкивания), поэтому, находясь постоянно в беспорядочном движении, молекулы между столкновениями движутся прямолинейно.

3. Молекулы ведут себя при столкновениях (между собой и со стенками сосуда) как упругие твердые сферы, этим объясняется сохранение их энергии и количества движения при столкновениях.

4. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул пропорциональна абсолютной температуре системы.

5. Число молекул, образующих газ, достаточно велико, чтобы можно было осуществлять статистические усреднения.

При небольших давлениях и не очень низких температурах реальные газы близки к идеальному газу. При высоких давлениях молекулы газа настолько сближаются, что пренебречь их собственным объемом нельзя и между ними возникают заметные силы притяжения.

При низких температурах кинетическая энергия уменьшается и становится сравнимой с потенциальной энергией, которой уже пренебречь нельзя.

Ниже приводится ряд формул и уравнений молекулярно-кинетической теории идеальных газов, которые используются в курсе физической химии.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории связывает между собой параметры состояния идеального газа и характеристики движения его молекул

$$p = \frac{1}{3} nm(v_{\text{ср.кв}})^2, \quad (5.1)$$

или

$$pV = \frac{2}{3} N \left[\frac{m(v_{\text{ср.кв}})^2}{2} \right] = \frac{2}{3} E, \quad (5.2)$$

или

$$pV = \frac{1}{3} Nm(v_{\text{ср.кв}})^2 = \frac{1}{3} m_{\Sigma}(v_{\text{ср.кв}})^2, \quad (5.3)$$

где n — концентрация молекул; m — масса одной молекулы; $m_{\Sigma} = Nm$ — масса газа; N — число молекул в объеме газа V ; $v_{\text{ср.кв}}$ — средняя квадратичная скорость молекул; E — суммарная средняя кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа равна

$$\bar{\epsilon}_{\text{кин}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (5.4)$$

для 1 моль идеального газа

$$E = N_A \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} RT, \quad (5.5)$$

где k_B — постоянная Больцмана; R — универсальная газовая постоянная; N_A — постоянная Авогадро.

Скорости движения молекул:

наиболее вероятная скорость хаотического движения молекул

$$v_B = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}; \quad (5.6)$$

средняя арифметическая скорость

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + \dots + v_N}{N} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}; \quad (5.7)$$

средняя квадратичная скорость

$$\begin{aligned} v_{\text{ср.кв}} &= (\overline{v^2})^{1/2} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}} = \\ &= \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям при одномерном движении имеет вид

$$f(v_x) = \frac{dN}{N_A dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/(2k_B T)}, \quad (5.9)$$

при трехмерном движении

$$f(v) = \frac{dN}{N_A dv} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (5.10)$$

где $f(v_x)$, или $f(v)$, — функция распределения молекул по скоростям — характеризует относительное число молекул из общего числа N_A молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$ (или dv_x).

Среднее значение любой функции $h(v)$ находится по формуле

$$\bar{h} = \int_0^\infty h(v) f(v) dv, \quad (5.11)$$

где $f(v)dv = dN/N_A$.

Барометрическая формула

$$p_h = p_0 \exp[-Mg(h - h_0)/(RT)], \quad (5.12)$$

где p_h и p_0 — соответственно давление газа на высоте h и h_0 ; g — ускорение силы тяжести.

Распределение Больцмана во внешнем потенциальном поле

$$n = n_0 \exp[-Mgh/(RT)] = n_0 \exp[-\frac{mgh}{k_B T}] = n_0 \exp[-\frac{\Pi}{k_B T}], \quad (5.13)$$

где n , n_0 — концентрация молекул на высоте h и $h = 0$; $\Pi = mgh$ — потенциальная энергия молекулы в поле тяготения.

Согласно закону Больцмана, в случае, когда энергия системы выражается двумя квадратичными членами (например, при столкновении двух молекул учитывается лишь относительная кинетическая энергия движения вдоль линии, соединяющей их центры), доля молекул, энергия которых лежит в пределах от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, равна

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon. \quad (5.14)$$

После интегрирования (5.14) по ϵ от ϵ до ∞ получаем известное соотношение для доли молекул, энергия которых $\geq \epsilon_i$:

$$\frac{N_i}{N} = e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (5.15)$$

или

$$N_i = N e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (5.16)$$

или

$$N_i = N e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (5.17)$$

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Сформулируйте основные положения модели идеального газа.
2. Проанализируйте поведение молекул реального газа при высоких давлениях и низких температурах.
3. Приведите разные формы основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов.
4. Покажите, чему равна средняя кинетическая энергия поступательного движения: а) для одной молекулы; б) для 1 моль идеального газа?
5. Получите аналитическим путем выражения: а) для средней арифметической скорости; б) наиболее вероятной скорости движения молекул; в) средней квадратичной скорости.
6. Приведите уравнение закона Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям: а) при одномерном движении; б) при трехмерном движении.
7. Какой вид имеет распределение Больцмана во внешнем потенциальном поле?
8. В каких случаях используется барометрическая формула? Приведите ее в аналитическом виде.
9. Напишите выражение закона Больцмана для случая, когда энергия системы выражается двумя квадратичными членами.
10. Приведите интегральное выражение закона Больцмана для доли молекул, энергия которых $\geq \epsilon_i$.

5.2. Параметры столкновений

В рамках молекулярно-кинетической теории были получены соотношения для различных случаев столкновений между молекулами газа, перечислим некоторые из них.

Частота двойных столкновений, т. е. число столкновений, происходящих между двумя молекулами газа в единице объема за единицу времени:

$$z_0 = \pi d_{12}^2 \bar{v} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = \pi d_{12}^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}, \quad (5.18)$$

где d_{12} — эффективный диаметр столкновений молекул разных видов; μ — приведенная масса; \bar{v} — средняя скорость молекул. Размерность z_0 в системе СИ $[z_0] = \text{м}^3/(\text{молекулы} \cdot \text{с})$ или $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, в системе СГС $[z_0] = \text{см}^3/(\text{молекулы} \cdot \text{с})$ или $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Число столкновений одной молекулы с остальными молекулами одного вида

$$z_{11} = 2^{1/2} n_1 \pi d_{11}^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \quad (5.19)$$

и число столкновений одной молекулы со всеми молекулами второго вида

$$z_{12} = n_2 \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2}, \quad (5.20)$$

где n_1, n_2 — число молекул, содержащихся в единице объема газа (в 1 м^3 или в 1 см^3), или молекулярная плотность газов; $[z_{11}] = [z_{12}] = \text{с}^{-1}$.

Общее число двойных столкновений между молекулами одного сорта

$$\begin{aligned} Z_{11} &= \frac{n_1^2 \pi d_{11}^2}{2^{1/2}} \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} = 2n_1^2 d_{11}^2 \left(\frac{\pi kT}{m_1} \right)^{1/2} = \\ &= 2n_1^2 d_{11}^2 \left(\frac{\pi RT}{M_1} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (5.21)$$

и между молекулами разного вида

$$Z_{12} = n_1 n_2 \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = n_1 n_2 d_{12}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}. \quad (5.22)$$

Размерность Z_{11} и Z_{12} в системе СИ $[\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$, в системе СГС $[\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$. Величину πd^2 называют эффективным сечением столкновений.

Число ударов молекул о стенку площадью S в единицу времени (с)

$$Z_{S,l} = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} S. \quad (5.23)$$

Число ударов молекул в 1 с в 1 см^2 плоской поверхности выражается уравнением Герца (1882 г.)

$$Z = \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}. \quad (5.24)$$

Это уравнение широко используется при изучении процессов адсорбции, конденсации и испарения.

В методе Кнудсена для измерения давления пара твердых тел при его истечении (эффузии) через малое отверстие в стенке сосуда используется уравнение

$$p = v \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} = \frac{\Delta m}{\Delta t S} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2}, \quad (5.25)$$

где p — давление, $[\text{Па}]$ или $[\text{дин}/\text{см}^2]$; v — скорость истечения из отверстия, в системе СИ $[\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}]$, в системе СГС $[\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}]$;

Δm — изменение массы вещества, в СИ [кг], в СГС [г]; Δt — время эффузии, с; S — площадь сечения отверстия, м² или см².

Закон эффузии Грехема: скорость потоков двух газов через малое отверстие обратно пропорциональна корню квадратному из их молекулярных масс,

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2}. \quad (5.26)$$

Средняя длина свободного пробега \bar{l} , т.е. расстояние между двумя столкновениями молекулы А определяется по формуле

$$\bar{l}_A = (2^{1/2} \pi d^2 n_A)^{-1} = \frac{kT}{2^{1/2} \pi d^2 p}, \quad (5.27)$$

где d — эффективный диаметр столкновений с учетом взаимодействия.

Среднее время между столкновениями \bar{t} определяют либо по формуле

$$\bar{t} = \frac{\bar{l}}{\bar{v}}, \quad (5.28)$$

либо как обратную величину числа столкновений одной молекулы в секунду (z_{11} или z_{12}), например

$$\bar{t} = \frac{1}{n_2 d_{12}^2} \left\{ \frac{\mu}{8\pi kT} \right\}^{1/2}. \quad (5.29)$$

Надежное определение значений эффективных диаметров молекул одного сорта связано с использованием экспериментальных данных таких свойств газа, как вязкость, теплопроводность и диффузия.

Молекулярно-кинетическая теория позволяет связать эти величины с эффективным диаметром столкновений.

Для вязкости получены следующие соотношения:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l}, \quad (5.30)$$

или

$$\eta = \frac{5\bar{v}m}{2^{1/2} \cdot 32d^2} = \frac{5}{16} \frac{(\pi mkT)^{1/2}}{\pi d^2}, \quad (5.31)$$

или

$$\eta = \frac{5\pi}{32} n \bar{v} m \bar{l}, \quad (5.32)$$

где η — динамическая вязкость, размерность в СИ [Па·с] = [кг × м⁻¹ · с⁻¹]; ρ — плотность газа [кг/м³]; \bar{v} — средняя скорость [м · с⁻¹];

l — средняя длина свободного пробега [м]; d — эффективный диаметр столкновений, [м]; n — концентрация молекул газа в 1 м^3 ; m — абсолютная масса молекулы [кг].

Для коэффициента теплопроводности k_T [Дж·м⁻¹·с⁻¹·К⁻¹] полученные уравнения имеют следующий вид:

$$k_T = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l} c_v m^{-1}, \quad (5.33)$$

или

$$k_T = \frac{25}{32} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{c_{v(m)}}{N_A d^2} = \frac{25}{32} \frac{(\pi m k T)^{1/2}}{\pi d^2 m} c_v, \quad (5.34)$$

или

$$k_T = \frac{25}{64} \bar{v} \frac{n}{N_A} c_{v(m)} \bar{l} = \frac{5}{2} \frac{c_v}{m} \eta, \quad (5.35)$$

где $c_{v(m)}$ — молярная теплоемкость газа, Дж·К⁻¹·моль⁻¹; c_v — теплоемкость молекулы, $c_v = c_{v(m)}/N_A$.

Для коэффициента диффузии D , м²·с⁻¹, получены уравнения связи

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} = \frac{\eta}{\rho} \quad (5.36)$$

или

$$D = \frac{3 \cdot 2^{1/2} \pi \bar{l} \bar{v}}{64} = \frac{3}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{nd^2}. \quad (5.37)$$

Наиболее точные значения эффективных диаметров молекул получены на основании экспериментального определения вязкости.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение термина «частота двойных столкновений», z_0 , и получите его выражение в аналитическом виде.

2. Какова размерность выражения $\left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}$ в системе:

а) СИ; б) СГС?

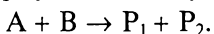
3. Укажите размерность частоты двойных столкновений z_0 в системе: а) СИ; б) СГС.

4. Приведите выражения для числа столкновений одной молекулы: а) с остальными молекулами одного сорта z_{11} ; б) со всеми молекулами другого сорта z_{12} . Укажите размерность z_{11} и z_{12} .

5. Напишите выражения для общего числа двойных столкновений: а) между молекулами одного сорта Z_{11} ; б) молекулами разного сорта Z_{12} . Укажите размерность Z_{11} , Z_{12} в системе: а) СИ; б) СГС.
6. Какие выражения используют для расчета числа ударов о стенку сосуда в единицу времени? Для каких процессов применяют уравнение Герца?
7. Дайте характеристику метода Кнудсена. Каким образом определяют давление в этом случае?
8. Сформулируйте закон эффузии Грехема.
9. Приведите выражение для определения средней длины свободного пробега, \bar{l} .
10. Как находят среднее время между двумя столкновениями?
11. Укажите способы определения эффективных диаметров молекул. В каком случае получают наиболее точные значения этой величины?
12. Приведите выражение, связывающее вязкость с «эффективным» диаметром столкновений.
13. Какое соотношение существует между коэффициентом теплопроводности и эффективным диаметром столкновений?
14. Каким образом связаны между собой коэффициент диффузии и эффективный диаметр столкновений?
15. Приведите уравнение связи между коэффициентом диффузии и вязкостью.

5.3. Теория активных столкновений (ТАС). Бимолекулярные реакции

Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию



Уже на рубеже XIX и XX вв. стало ясно, что очевидное предположение о том, что химическая реакция протекает только между сталкивающимися частицами, оказалось необходимым условием, но явно недостаточным.

Простые вычисления, проведенные в рамках молекулярно-кинетической теории, показали, что опытное значение скорости реакции на много порядков меньше, чем рассчитанное по формулам (5.21, 5.22) общее число двойных столкновений

$$v_{\text{оп}} \ll Z_{12}.$$

Достижением теории активных столкновений стала гипотеза о том, что к химическому превращению молекул (рассматриваемых как упругие твердые сферы) приводят только те столкновения, при которых энергия реагирующих молекул равна или превышает определенный критический уровень, называемый энергией активации ϵ^* (в расчете на моль, $E^* = N_A \epsilon^*$).

Доля активных столкновений при условии, что энергия выражается двумя любыми квадратичными членами, равна, как показано в формуле (5.15), больцмановскому множителю:

$$\frac{Z_a}{Z_{12}} = e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (5.38)$$

или

$$Z_a = Z_{12} e^{-\frac{E^*}{RT}}. \quad (5.39)$$

Для ряда реакций было получено хорошее согласие между экспериментальным значением скорости и расчетной величиной числа активных столкновений

$$v_{\text{оп}} \approx Z_a = Z_{12} e^{-\frac{E^*}{RT}}. \quad (5.40)$$

Однако для большинства реакций $v_{\text{оп}} \ll Z_a$, поэтому для согласования расчетных и опытных данных Дж. Христиансен (1924 г.) ввел поправочный множитель, названный стерическим фактором P . Первоначально полагали, что стерический фактор связан с необходимой ориентацией сталкивающихся молекул и характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении.

Оказалось, что, кроме соответствующей ориентации молекул, существует еще ряд причин, приводящих к расхождению результатов теории и опыта, поэтому целесообразно дать P иную трактовку: в общем случае этот множитель характеризует вероятность протекания реакции между частицами, энергия которых больше или равна E^* , по определению $P < 1$.

Таким образом, теория активных столкновений дает следующее выражение для скорости указанной выше бимолекулярной реакции:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = PZ_a = PZ_{12} e^{-\frac{E^*}{RT}} = \\ &= Pn_A n_B z_0 e^{-\frac{E^*}{RT}}. \end{aligned} \quad (5.41)$$

С другой стороны, скорость данной реакции, согласно основному постулату химической кинетики, выражается уравнением

$$v = k_{11} n_A n_B, \quad (5.42)$$

где k_{11} — константа скорости бимолекулярной реакции, n_A и n_B — число молекул в 1 м³. Сопоставление выражений (5.41) и (5.42) позволяет выразить константу скорости рассматриваемой элементарной реакции

$$k_{11} = Pz_0 e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (5.43)$$

Подставляя значения частоты столкновений z_0 (5.18) в уравнение (5.43), получим следующие соотношения:

а) для молекул разного вида

$$k_{II} = Pd_{12}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (5.44)$$

б) для идентичных молекул

$$k_{II} = Pd^2 \left(\frac{4\pi RT}{M} \right)^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (5.45)$$

где d — эффективный диаметр столкновений, т. е. наименьшее расстояние между центрами сталкивающихся молекул с поправкой на взаимодействие.

Существуют различные способы расчета d , наиболее надежный из них основан на экспериментальном определении вязкости, теплопроводности и диффузии (см. подразд. 5.2).

Эффективный диаметр зависит от температуры. Согласно полуэмпирической формуле Сезерленда, эта зависимость имеет вид

$$d_T^2 = d_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right), \quad (5.46)$$

где d_∞ — эффективный диаметр молекул одного сорта при высокой температуре; C — постоянная Сезерленда, зависящая от природы газа и определяемая экспериментально, например, по зависимости вязкости от температуры.

Сравнение выражения (5.43) с уравнением Аррениуса (1.61)

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

указывает на очевидное их сходство по форме, что подтверждает достоинства теории активных столкновений, предложенной М. Траутцем (1916 г.) и В. Мак-Льюисом (1918 г.).

Эта теория не предлагает методов теоретического расчета энергии активации E^* , но позволяет установить количественное соотношение между E^* и опытной энергией активации E_a .

Для этого достаточно записать уравнение (5.43) с учетом (5.44) или (5.45) в виде

$$k_{II} = A'T^{1/2}e^{-\frac{E^*}{RT}}. \quad (5.47)$$

Последовательное логарифмирование и дифференцирование по температуре уравнений (1.61) и (5.47) приводит к искомому соотношению

$$E_a = E^* + \frac{1}{2} RT \quad (5.48)$$

или

$$E^* = E_a - \frac{1}{2} RT. \quad (5.49)$$

Теория активных столкновений, вводя понятие о стерическом множителе P , не дает способов теоретического расчета его величины. Оценку значения P обычно проводят путем сопоставления предэкспоненциальных множителей в уравнениях (5.43) и (1.61)

$$P = \frac{A}{z_0}. \quad (5.50)$$

Следует обратить внимание, что расчет P по выражению (5.50), строго говоря, возможен в предположении об отсутствии различия между опытной энергией активации E_a и энергией активации E^* , вводимой в теории активных столкновений (ТАС). Правильнее поступать таким образом: уравнение (5.43) с учетом (5.49) трансформируется в

$$k_{11} = P z_0 e^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.51)$$

значение P находят путем сопоставления предэкспоненциальных множителей (при одинаковых экспонентах!) уравнений (5.51) и (1.61)

$$P = \frac{A}{z_0 e^{0.5}}. \quad (5.52)$$

Предлагая ясную физическую модель процесса, ТАС из-за своей схематичности не смогла объяснить влияние растворителя, добавок инертных газов и других факторов на скорость реакции. Представляется спорным положение теории о том, что процесс превращения исходных веществ в продукты происходит мгновенно в момент столкновения активных молекул, поскольку очевидно, что химические превращения с учетом структуры молекул представляют собой не единичный акт, а сложный процесс перераспределения энергии между химическими связями. Кроме того, возможно протекание химической реакции в несколько стадий, что совершенно не учитывается теорией активных столкновений.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Сформулируйте основные положения теории активных столкновений.
2. Поясните термин «квадратичный член» в выражении для энергии.
3. Как выражается доля активных столкновений, если: а) энергия выражается двумя квадратичными членами; б) энергия выражается S -квадратичными членами?
4. Дайте определение термина «стерический множитель» P . Какие причины обусловили его введение?
5. Приведите основное уравнение теории активных столкновений для скорости бимолекулярной реакции.

6. Используя основной постулат химической кинетики и предыдущее уравнение, получите выражение для константы скорости бимолекулярной реакции k_{II} .

7. Какой вид принимает уравнение константы скорости реакции: а) для молекул разного вида; б) для идентичных молекул?

8. Поясните термины: эффективный диаметр и эффективное сечение столкновений.

9. Каким образом эффективный диаметр столкновений зависит от температуры?

10. Сравните уравнение константы скорости бимолекулярной реакции, полученное в теории активных столкновений, с уравнением Аррениуса. В чем заключается их сходство и различие?

11. Дайте определение энергии активации E^* в рамках теории активных столкновений.

12. Получите количественное соотношение между энергиями активации: опытной E_a и E^* .

13. Каким путем оценивают значение стерического множителя в рамках теории активных столкновений?

14. Можно ли объяснить с позиций теории активных столкновений термины: «нормальные», «быстрые» и «медленные» реакции?

15. Сформулируйте достоинства и недостатки теории активных столкновений.

5.4. Теория активных столкновений. Мономолекулярные реакции

По определению, *мономолекулярная реакция* — простейший тип элементарной реакции, в которой молекула исходного вещества превращается в продукты.

Мономолекулярные превращения, как правило, характерны для молекул сложного строения или состоящих из большого числа атомов, к ним относятся: реакции изомеризации, пиролиз углеводородов, алкилгалогенидов и эфиров, термический распад кислородных соединений азота и галогенов, реакции образования свободных радикалов и их распада.

При экспериментальном изучении мономолекулярных реакций был обнаружен ряд явлений, требующих логического объяснения.

В частности, понимание этих явлений требует ответа на следующие вопросы: каков механизм активации реагирующей молекулы? Как объяснить наблюдаемый при низких давлениях переход от кинетики первого порядка к кинетике второго порядка? Почему «инертные» газы часто увеличивают скорость мономолекулярных реакций при низких давлениях? В чем причина высоких по сравнению с «нормальными» реакциями значений предэкспоненциальных множителей (до 10^{21}) в ряде случаев?

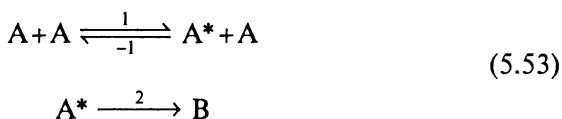
Теория Линдемана (1922 г.). В основу теории положены следующие идеи:

реагирующая частица А не может претерпевать мономолекулярное превращение до тех пор, пока она не приобретет путем столкновения избыток энергии, достаточный для ее возбуждения, т.е. дестабилизации. Из нового, возбужденного состояния А* она может либо вернуться в исходное состояние путем дезактивации, либо перейти в конечные продукты;

продолжительность жизни возбужденной частицы должна быть достаточной для протекания мономолекулярной реакции, т.е. существует временная задержка между процессом активации и мономолекулярным превращением.

Полагая, что среднее время жизни между двумя столкновениями обратно пропорционально давлению газа, Ф.Линдеман считал, что выше определенного давления столкновения происходят достаточно часто, чтобы поддерживать равновесную концентрацию возбужденных молекул. Однако при низких давлениях время между двумя столкновениями возрастает настолько, что большинство возбужденных молекул успевают прореагировать, т.е. превратиться в продукты, до нового столкновения. В результате концентрация возбужденных молекул становится значительно меньше равновесного значения, поэтому при низких давлениях константа скорости первого порядка будет существенно меньше, чем при высоких давлениях.

Теорию Линдемана обычно иллюстрируют следующей схемой:



где А и В два изомера одного соединения; А* — возбужденная молекула. Процесс активации по стадии (1) происходит при бимолекулярном столкновении, константа скорости k_1 рассчитывается из теории активных столкновений (см. подразд. 5.3)

$$k_1 = z_{01} \exp \left[-\frac{E^*}{RT} \right]. \quad (5.54)$$

Обратный первой стадии процесс дезактивации происходит при каждом столкновении А*, поэтому полагают, что константа скорости k_{-1} не зависит от энергии, ее находят по формулам ТАС, т.е. $k_{-1} \approx z_{0(-1)}$. Константу скорости собственно мономолекулярного превращения, k_2 , полагают также не зависящей от энергии, сосредоточенной в А*.

Применив принцип квазистационарных концентраций к возбужденной частице А*

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0, \quad (5.55)$$

находят

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]}, \quad (5.56)$$

что позволяет получить выражение для скорости образования продукта в мономолекулярной реакции:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} = \frac{(k_1 k_2 / k_{-1})[A]}{1 + k_2 / (k_{-1}[A])}. \quad (5.57)$$

Из выражения (5.57) видно, что формально порядок реакции является промежуточным между первым и вторым.

При высоких давлениях $k_{-1}[A] \gg k_2$, поэтому соотношение (5.57) переходит в уравнение кинетики первого порядка.

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_{\infty} [A], \quad (5.58)$$

где $k_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ — постоянная, не зависящая от давления;

$$k_{\infty} = k_2 \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right]. \quad (5.59)$$

Таким образом, теория Линдемана подтверждает экспериментальные данные о том, что при высоких давлениях наблюдается кинетика первого порядка и отсутствует влияние добавок «инертных» газов, поскольку достигнута и поддерживается равновесная концентрация активных молекул.

При низких давлениях $k_{-1}[A] \ll k_2$, поэтому уравнение (5.57) переходит в уравнение второго порядка относительно концентрации A:

$$v = k_1[A]^2, \quad (5.60)$$

что подтверждает опытные данные.

Для характеристики мономолекулярных реакций часто используют следующие понятия. Запишем выражение для скорости (5.57) в виде

$$v = k_1[A], \quad (5.61)$$

используя уравнения (5.57) и (5.58), находим k_1 :

$$k_1 = \frac{v}{[A]} = \frac{1}{[A]} \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_2 + k_{-1}[A]} = \frac{k_1 [A]}{1 + \frac{k_{-1}[A]}{k_2}} = \frac{k_{\infty}}{1 + k_2 / (k_{-1}[A])}, \quad (5.62)$$

где k_1 — эффективная константа скорости, зависящая от концентрации или давления газа.

Относительная константа скорости, k_1/k_∞ характеризует степень уменьшения k_1 :

$$\frac{k_1}{k_\infty} = \frac{1}{1 + k_2 / (k_{-1}[A])}. \quad (5.63)$$

Так называемое давление перехода $p_{1/2}$, при котором $k_1/k_\infty = 1/2$, определяется из условия $k_2 = k_{-1}[A]$. Заменяя $[A]$ полным давлением, получают формулу для определения $p_{1/2}$ (при этом размерность и численное значение k_2 изменяются):

$$p_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{k_\infty}{k_1}. \quad (5.64)$$

При этом давлении

$$k_1 = \frac{k_\infty}{2}. \quad (5.65)$$

Из формулы (5.63) видно, что добавление «инертных» газов в области перехода (ниже предела высоких давлений) приводит к увеличению константы скорости k_1 до ее значения при высоких давлениях, т.е. способствует достижению равновесной концентрации активных молекул.

В целом теория Линдемана, хотя и дала ответ на ряд вопросов, поставленных выше, оказалась неудовлетворительной. К ее недостаткам относятся:

1) значительное расхождение между рассчитанными и опытными значениями скорости реакции

$$v_{\text{оп}} \gg v_{\text{расч}}, \quad (5.66)$$

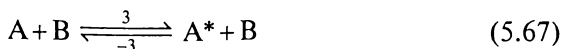
т.е. $P \gg 1$, что по определению стерического множителя противоречит физическому смыслу;

2) несоответствие между опытными значениями давления перехода $p_{1/2}$ и рассчитанными по формуле (5.64);

3) отклонение экспериментальной кривой в координатах $\frac{1}{k_1}, \frac{1}{p}$ для области малых давлений от линейной зависимости.

Современная трактовка схемы Линдемана состоит в следующем.

Основное дополнение: реагирующая молекула А может активироваться при столкновениях не только с идентичной молекулой, но и с любой другой. Поэтому необходимо добавить к схеме (5.53) этап столкновения А с молекулой В:



Применяя принцип квазистационарных концентраций к A^* для схем (5.53) и (5.67), получают

$$\begin{aligned} \frac{d[A^*]}{dt} &= k_1[A]^2 + k_3[A][B] - \\ &- k_{-1}[A][A^*] - k_{-3}[B][A^*] - k_2[A^*] = 0, \end{aligned} \quad (5.68)$$

откуда находят

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2 + k_3[A][B]}{k_{-1}[A] + k_{-3}[B] + k_2}, \quad (5.69)$$

Обычно в кинетике обозначают концентрацию A в момент времени t через $(a-x)$ и B через x , в этом случае из формулы (5.69) получают

$$[A^*] = \frac{\{k_1(a-x) + k_3x\}(a-x)}{k_{-1}(a-x) + k_{-3}x + k_2}. \quad (5.70)$$

Скорость образования продукта по стадии 2 схема (5.53) запишется так:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_2 \{k_1(a-x) + k_3x\}(a-x)}{k_{-1}(a-x) + k_{-3}x + k_2}. \quad (5.71)$$

Поскольку продукт реакции B является изомером A , обе молекулы должны иметь одинаковую молекулярную массу и похожие размеры. Допускают, что константы скорости для процессов активации A и дезактивации A^* приблизительно равны, т.е. $k_1 \approx k_3$ и $k_{-1} \approx k_{-3}$, тогда уравнение (5.71) переходит в

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 k_1 a(a-x)}{k_{-1}a + k_2} = k'(a-x). \quad (5.72)$$

Таким образом, для суммарной схемы (5.53) и (5.67) реакция изомеризации всегда подчиняется кинетике первого порядка. Согласно уравнению (5.72), константу скорости первого порядка k' можно выразить следующим образом:

$$k' = \frac{k_2 k_1 [A]_0}{k_{-1}[A]_0 + k_2}, \quad (5.73)$$

где $[A]_0$ — начальная концентрация A .

При высоких давлениях, $k_{-1}[A]_0 \gg k_2$, соотношение (5.73) переходит в

$$k'_\infty = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} = k_2 K_1, \quad (5.74)$$

где K_1 — константа равновесия этапа 1.

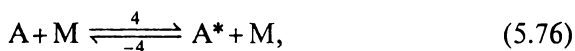
При очень низких давлениях, $k_2 \gg k_{-1}[A]_0$, уравнение (5.73) переходит в

$$k'_{P \rightarrow 0} = k_1[A]_0, \quad (5.75)$$

т.е. теория Линдемана предсказывает, что при низких давлениях константа скорости реакции первого порядка уменьшается по сравнению с ее значением при высоких давлениях и становится пропорциональной начальному давлению газа.

Иными словами, уравнение (5.74) применяется при условии, когда в обратимых реакциях 1/-1 и 3/-3 устанавливается равновесие, так же как достигается и равновесная концентрация A^* в системе. В этом случае определяющей является константа скорости стадии 2. Напротив, уравнение (5.75) относится к случаю, когда концентрация A^* намного меньше равновесной: константа скорости стадии 2 теряет свою роль, так как скорость реакции контролируется стадиями 1 и 3. В некотором смысле реакция не является уже «мономолекулярной», поскольку стадии 1 и 3 — бимолекулярные процессы.

Для описания влияния добавок «инертного» газа необходимо рассматривать начальную схему (5.53) + (5.67) с учетом обратимого соотношения:



где M — молекула инертного газа. В этом случае уравнение (5.72) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_2(k_1[A]_0 + k_4[M])}{k_{-1}[A]_0 + k_{-4}[M] + k_2}(a - x). \quad (5.77)$$

Уравнение (5.77) показывает, что и в этом случае реакция подчиняется кинетике первого порядка.

Кажущаяся константа скорости k'' равна

$$k'' = \frac{k_2(k_1[A]_0 + k_4[M])}{k_{-1}[A]_0 + k_{-4}[M] + k_2}. \quad (5.78)$$

При высоких давлениях, когда $k_{-4}[M] \gg k_2$, если $[M] \gg [A]_0$, получаем

$$k''_{\infty} = k_2 \frac{k_4}{k_{-4}}. \quad (5.79)$$

Отношение $\frac{k_4}{k_{-4}}$ равно отношению равновесных концентраций $\frac{A^*}{A}$, так же как

$$\frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{k_3}{k_{-3}} = K_1, \quad (5.80)$$

т.е. соотношение (5.79) идентично (5.74).

Следовательно, предельное значение константы k'' при высоких давлениях достигается независимо от присутствия «инертного» газа М.

Теория Хиншельвуда (1927 г.). Основная причина указанных выше недостатков теории Линдемана связана с выбранным способом расчета константы скорости процесса активации (стадия 1) по формуле (5.54). В рамках простой теории столкновений учитывается только относительная кинетическая энергия вдоль линии, соединяющей центры сталкивающихся молекул, при условии, что две классические степени свободы имеют энергию $\geq E^*$.

С.Хиншельвуд был первым, кто обратил внимание на необходимость учета в процессе активации внутренней энергии молекул.

Согласно его теории, молекула рассматривается как совокупность определенного числа гармонических осцилляторов, между которыми разрешен свободный обмен энергией. Накопление необходимой для активационного процесса энергии E^* происходит при участии как поступательных, так и внутренних (в основном колебательных) степеней свободы реагирующей молекулы.

Необходимым и достаточным условием для осуществления мономолекулярной реакции является достижение внутренней энергией молекулы некоторой пороговой величины ϵ^* (или в расчете на моль E^*). Теория не учитывает ни способ накопления энергии, ни вероятность ее сосредоточения на отдельном осцилляторе, ни наличие избытка в молекуле по сравнению с ϵ^* .

Учет внутренних степеней свободы приводит к увеличению числа квадратичных членов, с помощью которых можно выразить энергию участвующей в активационном процессе молекулы. С.Хиншельвуд показал, что в этом случае доля молекул с энергией больше или равной E^* (аналогично и доля активных столкновений) с увеличением числа учитываемых внутренних степеней свободы резко возрастает и при условии $E^* \gg RT$ может быть найдена по формуле

$$\frac{N_a}{N} = \frac{Z_a}{Z} = \frac{1}{\left(\frac{1}{2}s - 1\right)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\frac{E^*}{RT}} = \frac{1}{f!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^f e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (5.81)$$

где s — число квадратичных членов; $s = 2f + 2$, f — число участвующих в процессе активации колебательных степеней свободы.

Очевидно, что для $s = 2$ (или $f = 0$) соотношение (5.81) переходит в известное выражение для больцмановского множителя (5.38). Выражения для констант скорости в модифицированной теории Хиншельвуда — Линдемана с учетом формулы (5.81) примут следующий вид:

при высоких давлениях

$$k_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{k_2}{\left(\frac{1}{2}s - 1\right)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\frac{E^*}{RT}}; \quad (5.82)$$

при низких давлениях (если $k_{-1} = z_{0(-1)} \approx z_{0(1)}$)

$$k_1 = \frac{z_{0(1)}}{\left(\frac{1}{2}s - 1\right)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\frac{E^*}{RT}}. \quad (5.83)$$

Зависимость эффективной константы скорости k_1 от давления путем комбинирования уравнений (5.62) и (5.83) в этом случае принимает вид

$$k_1 = \frac{k_2}{1 + k_2 / (k_{-1}[A])} \frac{1}{\left(\frac{1}{2}s - 1\right)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\frac{E^*}{RT}}. \quad (5.84)$$

На основании уравнений (5.82), (5.83) и (1.61) можно установить связь между теоретической энергией активации E^* и ее опытным, аррениусовским значением при различных давлениях.

При больших давлениях

$$E_a = E^* - \left(\frac{1}{2}s - 1\right)RT = E^* - fRT. \quad (5.85)$$

При низких давлениях

$$E_a = E^* - \left(\frac{1}{2}s - \frac{3}{2}\right)RT = E^* + \left(\frac{1}{2} - f\right)RT. \quad (5.86)$$

Исходя из формул (5.85), (5.86), энергия активации фактически не зависит от давления, однако на опыте для многих мономолекулярных реакций наблюдается заметное уменьшение энергии активации с понижением давления. Объяснение такого явления дается более поздними теориями мономолекулярных реакций.

Представления С.Хиншельвуда способствовали созданию более реальной, чем в теории Линдемана, модели процесса активации мономолекулярной реакции.

По С.Хиншельвуду, учитывается энергетическая зависимость константы скорости k_1 и принимается, что остальные константы скорости k_{-1} и k_2 не зависят от энергии; показано, что k_2 уменьшается с увеличением числа колебательных степеней свободы f , участвующих в активации молекулы. Последнее объяснимо на качественном уровне: время жизни активной частицы ($\tau \approx 1/k_2$) всегда возрастает с усложнением ее структуры, т. е. с ростом числа f .

Основным недостатком теории Хиншельвуда является отсутствие метода теоретического определения необходимого числа квадратичных членов s энергии (или колебательных степеней свободы f), участвующих в конкретной мономолекулярной реакции.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие реакции называют мономолекулярными? Приведите примеры мономолекулярных превращений.
2. Перечислите группу вопросов, возникших при экспериментальном изучении мономолекулярных реакций.
3. Каким образом пытались объяснить механизм активации мономолекулярных реакций до Линдемана?
4. Сформулируйте основные положения теории Линдемана.
5. Почему, согласно аргументации Линдемана, константа скорости реакции первого порядка при низких давлениях существенно ниже, чем при высоких?
6. Приведите простейшую схему Линдемана и поясните, зависят ли константы скорости входящих в нее реакций от энергии.
7. Получите с помощью принципа квазистационарных концентраций выражение для скорости образования продукта мономолекулярной реакции по схеме Линдемана.
8. Какой вид принимает полученное ранее (вопрос 7) уравнение: а) при высоких давлениях; б) при низких давлениях?
9. Какие величины называют эффективной и относительной константами скорости? От каких параметров они зависят?
10. Поясните термин «давление перехода», $p_{1/2}$. Каким путем его определяют теоретически?
11. Объясните роль добавок «инертных» газов в области перехода.
12. Постройте графически теоретическую кривую Линдемана в координатах: а) $1/k_1$, $1/p$; б) $\lg k_1$, $\lg p$. Согласуются ли с этой зависимостью экспериментальные данные?
13. Перечислите недостатки теории Линдемана.
14. В чем заключается современная трактовка схемы Линдемана? Рассмотрите ее на примере реакции изомеризации.
15. Приведите полную схему Линдемана с учетом добавления «инертного» газа. Какой порядок имеет реакция в этом случае?
16. Укажите основную причину недостатков теории Линдемана.
17. Сформулируйте основные положения теории Хиншельвуда. Какие факторы не учитываются в этой теории?
18. Приведите выражение для константы скорости реакции в теории Хиншельвуда—Линдемана: а) при высоких давлениях; б) при низких давлениях.
- 19*. Установите соотношение между значением энергии активации по Хиншельвуду и ее опытной величиной: а) при больших давлениях; б) при малых давлениях.
- 20*. Укажите энергетическую зависимость констант скорости в схеме Линдемана по Хиншельвуду. Как изменяется k_2 при увеличении числа

колебательных степеней свободы в реагирующей молекуле? Ответ поясните.

21. В чем заключается основной недостаток теории Хиншельвуда?

22*. Укажите отличия последующих теорий мономолекулярных реакций от теории Хиншельвуда — Линдемана.

5.5. Статистический аспект теории активированного комплекса

Теория активированного комплекса была предложена в 1935 г. независимо Г. Эйрингом, а также М. Поляни и М. Эвансом. Идея теории состоит в том, что при протекании химической реакции, например



конечная конфигурация атомов продуктов достигается из начальной конфигурации исходных веществ при непрерывном изменении межатомных расстояний, r_{xy} и r_{yz} . Для каждой реакции существует так называемая критическая конфигурация $X \cdots Y \cdots Z$, при достижении которой существенно возрастает вероятность завершения реакции. Эта критическая конфигурация, соответствующая высшей точке наиболее выгодного пути реакции на поверхности потенциальной энергии, называется активированным комплексом или переходным состоянием.

Отметим, что сходные идеи высказывались и другими авторами (Р. Марселен, О. Райс и Г. Гершинович), но никто из них не использовал свойств поверхности потенциальной энергии, определяющей природу активированного комплекса, поэтому они не смогли указать правильный путь расчета абсолютной скорости реакции.

Активированный комплекс следует рассматривать как обыкновенную молекулу с обычными термодинамическими свойствами при одном допущении: движение вдоль координаты реакции приводит к его распаду на части с определенной скоростью.

При выводе основного уравнения теории активированного комплекса используются следующие положения:

распределение молекул по состояниям в ходе химической реакции соответствует распределению Максвелла — Больцмана;

элементарный акт реакции происходит адиабатически, т. е. ядра движутся независимо от движения электронов. Это позволяет считать, что потенциальная энергия при движении ядер изменяется непрерывно и является функцией межъядерных расстояний r_{xy} и r_{yz} ;

аппарат классической механики применим для описания движения ядер в адиабатических условиях на вершине (или вблизи ее) потенциального барьера;

исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированными комплексами, которые распадаются с конечной скоростью. Это означает, что реакция не изменяет существенно образом их равновесную концентрацию.

Представим основное уравнение, полученное теорией для константы скорости реакции, в следующей форме:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^*, \quad (5.88)$$

где κ — трансмиссионный коэффициент, или коэффициент прохождения, указывает на долю активированных комплексов, переходящих в продукты, как правило $\kappa \leq 1$; k_B — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; K^* — константа химического равновесия между активированным комплексом и исходными веществами с учетом его одномерного движения вдоль координаты реакции.

Множитель $\frac{k_B T}{h}$, имеющий размерность частоты (с^{-1}), называют вслед за Эйрингом «эффективной скоростью перехода активированных комплексов через энергетический барьер», он является функцией только температуры.

Отметим, что уравнение (5.88) справедливо для любого выбора стандартного состояния при условии, что k и K^* выражены в одинаковых единицах.

В рамках статистической термодинамики константу равновесия K^* можно выразить через суммы по состояниям, в этом случае для реакции (5.87) получаем наиболее распространенную форму основного уравнения теории активированного комплекса

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q_z Q_{xy}} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (5.89)$$

где Q_i — молекулярные суммы по состояниям, отнесенные к единице объема активированного комплекса и реагирующих веществ: Q^* — имеет на одну колебательную степень свободы меньше обычной молекулы; E_0 — истинная энергия активации, равная разности нулевых энергий активированного комплекса и исходных веществ, она идентична энтальпии или опытной энергии активации при абсолютном нуле.

Уравнение (5.89) играет важную роль в химической кинетике, так как позволяет рассчитывать константу скорости бимолекулярных реакций (чаще — ее предэкспоненциальный множитель) на основании сведений о размерах, геометрической конфигурации, основных частотах колебаний реагентов.

Отметим, что теоретических путей расчета κ пока нет. Для большинства реакций (в случае адиабатических процессов) $\kappa = 1$.

В практических расчетах принимают, что сумму по состояниям можно выразить произведением определенного числа множителей — по одному для каждого вида энергии

$$Q = f_{\text{п}}^t f_{\text{вр}}^r f_{\text{к}}^{\nu},$$

где $f_{\text{п}}$, $f_{\text{вр}}$, $f_{\text{к}}$ — вклад в статистическую сумму одной степени свободы каждого вида энергии — поступательной, вращательной, колебательной; t , r , ν — числа соответствующих степеней свободы. Полагают, что значения $f_{\text{п}}$, $f_{\text{вр}}$, $f_{\text{к}}$ примерно равны для исходных веществ и активированного комплекса, и в ряде случаев $E_0 \approx E_a$.

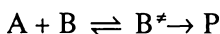
С учетом этих допущений приведенное выше уравнение (5.89) дает возможность оценить температурную зависимость предэкспоненциального множителя и константы скорости для различного типа реакций, а также установить количественную связь между опытной E_a и истинной E_0 энергиями активации. В последнем случае осуществляют стандартную операцию: последовательное логарифмирование и дифференцирование по температуре уравнения Аррениуса и полученной в рамках теории активированного комплекса зависимости k от T , которая приводит к простому соотношению

$$E_a = E_0 + nRT, \quad (5.90)$$

где n — показатель степени температуры в предэкспоненциальном множителе уравнения (5.89).

Теория активированного комплекса в статистическом аспекте позволяет дать качественную интерпретацию стерического множителя, вводимого теорией активных столкновений.

Для реакции



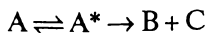
с участием частиц различной сложности при условии, что в исходных веществах и активированном комплексе AB^* отсутствуют внутренние вращения, стерический множитель можно оценить с помощью формулы

$$P = \left(\frac{f_{\text{к}}}{f_{\text{вр}}} \right)^{r-r^*+2}, \quad (5.91)$$

где $f_{\text{к}}$ и $f_{\text{вр}}$ — колебательная и вращательная суммы по состояниям реагирующих молекул, приходящиеся на одну степень свободы; $r = r_A + r_B$ — суммарное число вращательных степеней свободы исходных веществ; r^* — число вращательных степеней свободы активированного комплекса.

К достижениям теории активированного комплекса относится успешная трактовка мономолекулярных реакций, в частности удов-

летворительное объяснение опытных значений предэкспоненциального множителя для большинства реакций типа



Учитывая указанные выше допущения, полагают также, что структура и другие свойства активированного комплекса мало отличаются от характеристик исходной молекулы. Поэтому в приближении равенства поступательных, вращательных сумм по состояниям и всех частот колебаний, за исключением частоты колебания вдоль разрываемой связи (которое при выводе основного уравнения заменено в комплексе поступательным движением вдоль координаты реакции), уравнение (5.89) упрощается и принимает вид

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q_A^*}{Q_A} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (5.92)$$

где ν — частота колебания (с^{-1}), присутствующего в реагирующей молекуле и совершающегося вдоль рвущейся связи.

Для низких и умеренных температур, когда $h\nu \gg kT$, в уравнении (5.92) $\exp(-h\nu/kT) \rightarrow 0$, получают с учетом (5.90) приближенное выражение для константы скорости мономолекулярной реакции

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \kappa \frac{k_B T}{h} e e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (5.93)$$

При высоких температурах, когда $h\nu \ll kT$, разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь двумя первыми слагаемыми, получают следующее уравнение:

$$k = \kappa \nu e^{-E_0/RT}. \quad (5.94)$$

Основными недостатками теории активированного комплекса являются: невозможность определения для большинства реакций энергии активации неэмпирическим путем; отсутствие надежных экспериментальных данных о строении и структуре активированного комплекса и способов их оценки.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. В чем заключается основная идея теории переходного состояния? Есть ли различие в понятиях «переходное состояние» и «активированный комплекс»?
2. Отличается ли активированный комплекс от обыкновенной молекулы? Ответ мотивируйте.
3. Какие положения используют при выводе основного уравнения теории активированного комплекса?

4. Приведите основное уравнение теории для константы скорости реакции и поясните смысл каждой из входящих в него величин. К какому стандартному состоянию относится это уравнение?

5. Поясните термин «трансмиссионный коэффициент», κ . Какие значения принимает κ , существуют ли теоретические пути его нахождения?

6. Как называют множитель $\frac{kT}{h}$? Укажите его размерность и чис-

ленное значение при 298 К.

7. Какой вид принимает основное уравнение в статистическом аспекте теории активированного комплекса?

8. Перечислите задачи, которые решают в химической кинетике с помощью уравнения, рассматриваемого в вопросе 7.

9. Что понимают под истинной энергией активации E_0 в теории активированного комплекса?

10. Установите количественное соотношение между опытной E_a и истинной E_0 энергиями активации.

11. Какова интерпретация стерического множителя в рамках статистического аспекта теории активированного комплекса?

12. Дайте трактовку мономолекулярных реакций с помощью данной теории. Перечислите допущения, возможные в этом случае.

13. Какой вид принимает уравнение константы скорости мономолекулярной реакции: а) для низких температур; б) при высоких температурах?

14. Каким образом объясняет аномальную температурную зависимость констант скорости тримолекулярных реакций теория активированного комплекса?

15. Укажите основные недостатки теории активированного комплекса.

5.6. Термодинамический аспект теории активированного комплекса

Теория активированного комплекса в отличие от уравнения Аррениуса и теории активных столкновений установила количественную связь между константой скорости реакции и константой равновесия K^* процесса образования активированного комплекса из реагентов (см. подраздел. 5.5):

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^*.$$

Применив к величине K^* известные соотношения из термодинамики, связывающие константу равновесия с энергиями Гиббса и Гельмгольца, можно выразить константу скорости через изменения термодинамических функций при образовании активированного комплекса.

Если константа скорости выражается в единицах концентрации, например в $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, и все вещества находятся в стандартном состоянии ($c^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$), используя выражения

$$\Delta F^* = -RT \ln K^* \quad (5.95)$$

$$\Delta F^* = \Delta U^* - T\Delta S^*, \quad (5.96)$$

получают для реакции, протекающей при постоянном объеме,

$$\begin{aligned} k_c &= \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta F^*}{RT}} (c^0)^{\Delta \nu^*} = \\ &= \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_c^*}{R}} e^{-\frac{\Delta U^*}{RT}} (c^0)^{\Delta \nu^*}, \end{aligned} \quad (5.97)$$

где ΔF^* — стандартная энергия активации Гельмгольца; ΔS_c^* — энтропия активации при стандартном состоянии ($c_i^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$); ΔU^* — внутренняя энергия активации.

Множитель $(c^0)^{\Delta \nu^*}$ необходим для получения в обеих частях уравнения (5.97) одинаковой размерности, его значение зависит от выбора стандартного состояния и молекулярности реакции; $\Delta \nu^*$ — изменение числа молекул при образовании активированного комплекса; $\Delta \nu^* = 1 - n$, где n — число вступающих в реакцию молекул.

Уравнение (5.97) показывает, что в зависимости скорости (и константы k) реакции от температуры определяющую роль играет энергия активации Гельмгольца. Напомним, что, по Аррениусу, эту роль выполняет изменение внутренней энергии при образовании активных молекул.

Для сравнения расчетных и опытных данных в соотношении (5.97) заменяют неопределяемую на опыте величину ΔU^* на экспериментальное значение энергии активации E_a . Путем сравнения результатов последовательного логарифмирования и дифференцирования по температуре уравнений Аррениуса и (5.88) или (5.97) получают соотношение

$$E_a = \Delta U^* + RT. \quad (5.98)$$

Подстановка формулы (5.98) в (5.97) позволяет получить одну из форм основного уравнения термодинамического аспекта теории активированного комплекса

$$k_c = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_c}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} (c^0)^{\Delta \nu^*}, \quad (5.99)$$

где множитель $A = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_c}{R}}$ равен фактору частоты $A_{\text{оп}}$ уравнения Аррениуса, а энтропийный множитель $\exp\left(\frac{\Delta S_c}{R}\right)$ по смыслу

соответствует стерическому фактору P , вводимому теорией активных столкновений.

Если реакция протекает в газовой фазе, в термодинамике обычно используют в качестве стандартного состояние газа при $p^0 = 1$ атм (≈ 1 бар). В этом случае использование формул (5.88), (5.95) и (5.96) при замене ΔF^* на ΔG^* приводит к уравнению

$$\begin{aligned} k_p &= \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G^*}{RT}} (p^0)^{\Delta \nu^*} = \\ &= \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_p^*}{R}} e^{\frac{\Delta H^*}{RT}} (p^0)^{\Delta \nu^*}. \end{aligned} \quad (5.100)$$

Отметим, что ΔS^* зависит от выбора стандартного состояния в отличие от ΔU^* и ΔH^* , которые для идеальных систем от него не зависят.

Замена в уравнении (5.100), аналогично указанному выше способу, энтальпии активации на опытную энергию активации

$$E_a = \Delta H^* + nRT \quad (5.101)$$

с учетом уравнения (5.101) позволяет получить другую форму основного уравнения

$$k_p = \kappa \frac{k_B T}{h} e^n e^{\frac{\Delta S_p^*}{R}} e^{\frac{-E_a}{RT}} (p^0)^{\Delta \nu^*}, \quad (5.102)$$

где n — число участвующих в образовании активированного комплекса молекул.

На практике константа скорости обычно выражается в единицах концентрации, поэтому с учетом термодинамического соотношения

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu^*} \quad (5.103)$$

формула (5.102) трансформируется в наиболее распространенную форму основного уравнения

$$k_c = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^n e^{\frac{\Delta S_p^*}{R}} e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (5.104)$$

Связь между энтропией активации при разных стандартных состояниях легко установить из соотношений термодинамики, используя зависимость изотермического изменения энтропии идеального газа от давления $S_2 - S_1 = R \ln P_1/P_2$, или путем сопоставления уравнений (5.99) и (5.104)

$$\Delta S_c^* = \Delta S_p^* + (n-1)R \ln \left(\frac{RT}{p^0} \right), \quad (5.105)$$

где ΔS_p^* — изменение энтропии в процессе активации, когда исходные вещества и активированный комплекс находятся при давлении $p^0 = 1$ атм.

Для практических расчетов по уравнению (5.104) удобно использовать следующие обозначения:

$$B = \alpha \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{n-1}, \quad (5.106)$$

$$A = B e^n e^{\frac{\Delta S_p^*}{R}}. \quad (5.107)$$

Множитель A из (5.107) равен фактору частоты в уравнении Аррениуса. В итоге получают удобное выражение для вычисления ΔS_p^*

$$\Delta S_p^* = R \ln \left(\frac{A}{B e^n} \right) = R \left[\ln \left(\frac{A}{B} \right) - n \right]. \quad (5.108)$$

Для мономолекулярных реакций ($n = 1$) уравнение (5.100) переходит в (5.99); согласно (5.105) $\Delta S_c^* = \Delta S_p^*$; $B = \frac{k_B T}{h}$ и энтропию активации рассчитывают по формуле

$$\Delta S^* = R \left[\ln \left(\frac{A}{B} \right) - 1 \right] = R \left[\ln \left(\frac{A h}{k T} \right) - 1 \right] = R \left[\ln \left(\frac{A h N_A}{R T} \right) - 1 \right]. \quad (5.109)$$

Для бимолекулярных реакций ($n = 2$) уравнение (5.104) принимает вид

$$k_c = \alpha \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^0} e^2 e^{\frac{\Delta S_p^*}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (5.110)$$

Энтропию активации вычисляют по формуле

$$\Delta S_p^* = R \left[\ln \left(\frac{A}{B} \right) - 2 \right]. \quad (5.111)$$

Для тримолекулярных реакций ($n = 3$) формула для вычисления энтропии активации имеет вид

$$\Delta S_p^* = R \left[\ln \left(\frac{A}{B} \right) - 3 \right]. \quad (5.112)$$

Во всех случаях расчет энтальпии активации ΔH^* проводят по формуле (5.101).

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Выведите основное уравнение константы скорости, выраженной в единицах концентрации, в рамках термодинамического аспекта теории активированного комплекса.

2. Для каких целей вводят в это уравнение множитель $(C^0)^{\Delta\nu^*}$?

3. Согласно термодинамическому аспекту теории, какая величина играет главную роль в зависимости константы скорости реакции от температуры?

4. Существует ли количественная связь между опытной энергией активации и внутренней энергией активации?

5. Получите основное уравнение для константы скорости k_c , выраженной в единицах концентрации через энтропию и опытную энергию активации.

6. Приведите уравнение, связывающее константу скорости k_p , выраженную в единицах давления, с энтропией и опытной энергией активации.

7. Какое соотношение связывает энтропию активации при разных стандартных условиях, ΔS_c и ΔS_p ?

8. Найдите разность $\Delta S_c^* - \Delta S_p^*$ при 400 К для моно- би- и тримолекулярных реакций и разных стандартных состояний концентрации: а) $C^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; б) $C^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$.

9. Приведите уравнение, связывающее константу скорости k_c с энтропией ΔS_p^* и опытной E_a энергией активации.

10. Получите соотношение, удобное для расчета ΔS_p^* .

11. Зависят ли для идеальных систем значения величин ΔU^* , ΔH^* и ΔS^* от выбора стандартного состояния? Ответ поясните.

12. Каким образом оценивают значение стерического множителя в рамках термодинамического аспекта теории активированного комплекса?

13. Для реакций в газовой фазе при постоянном давлении между двумя реагентами А и В получите с помощью теории активированного комплекса: 1) соотношение между стандартной энтальпией активации ΔH° и опытной энергией активации E_a ; 2) выражение для частотного фактора уравнения Аррениуса.

14. Гидролиз метана при температуре 1200 К отвечает кинетике реакции первого порядка. Используя опытные значения энергии активации $E_a = 335 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и предэкспоненциального множителя $\lg A_{\text{оп}} = 12,2$, вычислите при этой температуре энтальпию и энтропию активации реакции. Оцените значение стерического множителя.

15. При изучении элементарной бимолекулярной реакции в газовой фазе $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ получены опытные значения энергии активации, $E_a = 23 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и предэкспоненциального множителя константы скорости, $A = 9,5 \cdot 10^{13} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитывая энтальпию и энтропию активации, ΔS_p^* и ΔS_c^* при температуре 300 К.

16. Для бимолекулярной реакции в газовой фазе $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ экспериментальное значение предэкспоненциального множителя константы скорости равно $6,9 \cdot 10^{13} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите при температуре 500 К энтропию активации ΔS_p^* и ΔS_c^* и оцените значение вероятностного множителя.

17. Для бимолекулярной реакции $\text{ClO}_2 + 0,5\text{F}_2 \rightarrow \text{FClO}_2$, протекающей при пониженных температурах, опытное значение предэкспоненциального множителя константы скорости равно $4 \cdot 10^{10} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите значения энтропии активации ΔS_p^\ddagger и ΔS_c^\ddagger при температуре 240 К и оцените величину стерического множителя.

18. При изучении газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ опытное уравнение зависимости константы скорости от температуры имеет вид

$k = 6,3 \cdot 10^{12} e^{-\frac{21650}{T}}$; $[k] = \text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; $[E_a] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оцените значения энтальпии, энтропии активации ΔS_p^\ddagger и ΔS_c^\ddagger при температуре 800 К, а также стерического множителя.

19. Бимолекулярная реакция $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, протекающая при пониженных температурах, $T = 200 \text{ К}$, характеризуется следующими опытными данными: предэкспоненциальный множитель константы скорости равен $7,94 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, энергия активации равна $10,5 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сцените, используя теорию активированного комплекса, значения энтальпии, энтропии активации (ΔS_p^\ddagger и ΔS_c^\ddagger) и стерического множителя.

20. При изучении кинетики газофазной реакции $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$ для температур выше 20°С получены экспериментальным путем значения предэкспоненциального множителя константы скорости, $A = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и энергии активации, $E_a = 15 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте при температуре 300 К значения энтальпии, энтропии (ΔS_p^\ddagger и ΔS_c^\ddagger) и энергии Гиббса активации. Оцените значение константы равновесия K^\ddagger .

ЧАСТЬ 2. КАТАЛИЗ

Катализ — это явление химическое

Г. К. Боресков

ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КАТАЛИЗА

6.1. Понятия и определения

Катализ имеет огромное значение в природе и современной жизни: каталитическими являются практически все биохимические процессы, большинство реакций, изучаемых в лаборатории, и технологических процессов, реализуемых в промышленности.

Перечислим некоторые примеры каталитических процессов: глубокая переработка нефти с помощью крекинга, гидроочистки, гидрокрекинга и риформинга; синтез и окисление аммиака; производство серной кислоты и метанола; гидролиз сложных эфиров, гидрирование олефинов; инверсия сахарозы и мутаротация глюкозы; синтез белков и обмен веществ в биологических системах и т. д. В настоящее время около 80 % всей химической продукции получается с помощью каталитических процессов.

Учитывая сказанное выше, следует признать, что современный катализ по праву занимает самостоятельное место в физической химии наряду с разделами термодинамики, кинетики и электрохимии.

По существу, катализ является связующим звеном, «мостом» между теоретическими положениями в химии и практическим осуществлением большинства химических процессов.

В начале XIX в. было установлено, что ряд химических реакций протекает в присутствии веществ, не принимающих в этих реакциях видимого участия.

Были открыты, например, следующие превращения:

окисление диоксида серы в производстве серной кислоты в присутствии оксидов азота;

трансформация крахмала в сахар при добавлении разбавленных кислот;

окисление паров спирта и эфира при обычной температуре в присутствии платины.

Для объяснения указанных выше процессов Й. Берцеллиус (1835 г.) впервые использовал термин «катализ» и дал его определение: катализ — это ускорение скорости реакции в присутствии некоторых веществ, которые выделяются химически неизменными в конце реакции.

Катализатором по определению В. Оствальда (1905 г.) является вещество, которое своим присутствием изменяет скорость реакции, не изменяя ее суммарного энергетического баланса, и остается химически неизменным в конце процесса.

Таким образом, уже из классических определений ясно, что каталитическая реакция отличается от обычной по меньшей мере тем, что в ней всегда участвует как минимум один дополнительный компонент — катализатор.

Обратим внимание на то, что катализатор — это вещество, поэтому теплота и свет, хотя и влияют на скорость протекания реакции, не являются катализаторами.

Современное определение катализа, сформулированное в работах академика Г. К. Борескова, гласит: катализ — это изменение скорости химических реакций под влиянием веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла свой химический состав.

Существенно, что в определении катализа указывается на его химическую сущность, чем проводится различие между явлением катализа и изменением скорости химического процесса под влиянием, например, физических параметров.

С другой стороны, подчеркивается стехиометрическое неучастие катализатора в реакции, т. е. он не расходуется в процессе катализа. Из этого не следует, что в ходе реакции с катализатором не происходит никаких изменений. Важно отметить, что возможные изменения представляют собой побочные явления, не связанные с его каталитическим действием.

Причина каталитического действия различных веществ заключается в изменении механизма реакции в присутствии катализатора, т. е. возникновении нового или нескольких протекающих быстро путей реакции. Под механизмом реакции понимается совокупность элементарных химических стадий, которые имеют место в реакционной системе при переходе от исходных веществ к продуктам.

Различают положительный и отрицательный катализ: в первом случае скорость реакции в присутствии катализатора увеличивается, во втором — уменьшается. Под ускорением реакции следует понимать также возможность протекания реакции, не идущей без катализатора.

Объяснение этих явлений заключается в следующем. Если при положительном катализе промежуточное химическое взаимодей-

ствие катализатора с исходными веществами приводит к благоприятному, энергетически доступному пути реакции, то при отрицательном катализе такое взаимодействие оставляет менее доступные реакционные пути, что вызывает уменьшение скорости реакции или даже ее прекращение.

В настоящее время ИЮПАК предложила заменить термин «отрицательный катализ» на «ингибирование», включая в последний различные виды замедления химических реакций.

Классификацию каталитических процессов можно проводить по разным признакам.

По фазовому составу компонентов каталитические реакции обычно относят к гомогенному катализу (если исходные вещества, продукты реакции и катализатор находятся в одной фазе, например, инверсия растворов сахарозы в присутствии кислот) или к гетерогенному катализу (реакционная смесь и катализатор находятся в разных фазах). Как правило, используются твердые катализаторы, например, жидкофазное гидрирование непредельных соединений на переходных металлах (Ni, Pd), нанесенных на силикагель.

Ферментативный катализ, занимающий промежуточное положение между гомогенным и гетерогенным катализом, часто относят к микрогетерогенному.

Недостаток такой классификации заключается в том, что в ней не учитывается основная причина каталитического действия: особенности взаимодействия катализатора с реагирующими веществами, приводящие к изменению механизма реакции в присутствии катализатора.

Разделение каталитических реакций на основные группы можно, например, провести на основе классификации, принятой в химической кинетике, а именно:

гомолитический катализ, при котором промежуточное химическое взаимодействие катализатора с реагирующими веществами протекает по гомолитическому механизму, т.е. сопровождается разрывом одних и образованием других электронных пар;

гетеролитический катализ, когда природа промежуточного химического взаимодействия гетеролитическая, т.е. протекает без разрушения и образования электронных пар.

При таком подходе более очевидно, что природа промежуточного взаимодействия указывает на свойства, которыми должен обладать катализатор.

По гомолитическому механизму осуществляются реакции синтеза аммиака, спиртов из CO и H₂; гидрирования кратных связей бензола, фенола, анилина; окисления SO₂ в SO₃, NH₃ до NO, метанола в формальдегид и т.д. Катализаторами таких реакций являются вещества, способные отдавать неспаренные электроны

для образования новых электронных пар. К ним относятся прежде всего переходные элементы с незаполненными *d*- или *f*-оболочками в виде металлов или их соединений.

По гетеролитическому механизму протекают реакции крекинга углеводородов, дегидратации спиртов, гидратации олефинов и т.п. В этом случае катализаторы должны проявлять способность к образованию координационной связи, например Al_2O_3 , AlCl_3 и другие катализаторы реакции Фриделя—Крафтса.

Конечно, и эта классификация в связи с недостатком надежных данных о глубоком механизме каталитических реакций не является строгой. Однако хотя бы в общей форме она отражает особенности химической природы катализа.

Катализ — явление специфическое, поэтому каталитическую активность вещества можно оценивать только по отношению к конкретной реакции, хотя ряд катализаторов проявляют активность по отношению к группам реакций, например, соединения на основе Cr_2O_3 катализируют различные реакции дегидрирования (бутана в бутилен, бутилена в дивинил, этилбензола в стирол); катализаторы на основе Al_2O_3 ускоряют реакции дегидратации спиртов, крекинга углеводородов.

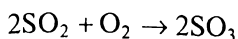
В целом состав и химическое строение катализаторов очень разнообразны. Катализатор может быть индивидуальным веществом (металлы, активированный уголь), соединением (оксид, соль), комплексом металла с органическими лигандами (или сложным соединением белковой природы, например ферментами).

Не существует стехиометрических соотношений между количествами катализатора и превращаемых в продукты исходных веществ. Например, в производстве азотной кислоты окислением аммиака одна массовая часть катализатора вызывает превращение 10^6 массовых частей реагирующих веществ.

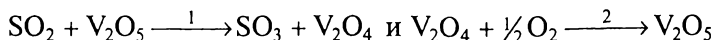
В гомогенном катализе даже очень малых количеств катализатора (от 10^{-13} М) достаточно для ускорения превращения большого количества реагентов в продукты, так как катализатор может использоваться многократно. Экспериментально установлено, что скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора. Этот факт является прямым подтверждением того, что катализатор действительно участвует в реакции, образуя неустойчивые промежуточные соединения, и определяет ее течение по другому, чем в его отсутствие, направлению.

Конкретных механизмов катализа очень много, в качестве примеров перечислим несколько основных.

«Переносный» катализ. В этом случае катализатором осуществляется перенос атома, молекулы, электрона, фрагмента. Например, реакция

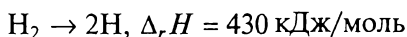


практически не протекает в отсутствие катализатора. Напротив, присутствие современного катализатора (сульфованадата на поверхности носителя при температурах 450—550 °С в виде жидкой пленки) позволяет осуществить процесс в две стадии:

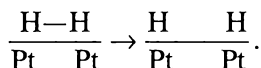


«Активационный» катализ. Взаимодействие с катализатором переводит малореакционноспособное вещество в активную частицу. Речь идет не о возбужденном состоянии исходного реагента, а об образовании нестойкого в условиях реакции нового химического соединения.

1. Активация водорода в процессе гидрирования на поверхности переходных металлов протекает благодаря диссоциативному взаимодействию реагента с катализатором. В результате этого происходит гомолитический разрыв связей в молекуле водорода по реакции

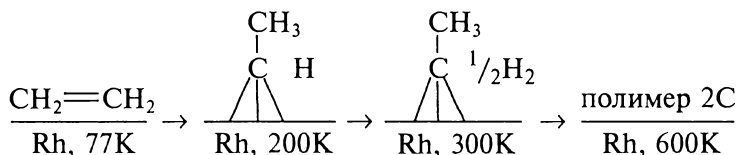


и замена одной прочной связи Н—Н на две менее прочные связи в соединении Н—К ($\Delta H \cong 250 \text{ кДж/моль}$).



Термодинамическая осуществимость процесса активации (он является благодаря замене связей экзотермичным) сочетается с его кинетической эффективностью, поскольку каждое из промежуточных соединений является более реакционноспособным и далее взаимодействует независимо.

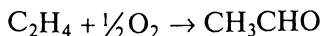
2. Активация олефинов по А.А. Баландину с использованием современных физических методов:



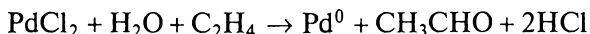
3. Активация субстратов кислотами и основаниями (см. гл. 9). Причина заключается в высокой реакционной способности многих ионов органических соединений при малой активности нейтральных молекул.

«Координационный» катализ. Каталитическое превращение осуществляется во внутренней сфере комплексов металлов IV—VIII групп, где происходит сближение реагентов, изменение их донорно-акцепторных свойств, снятие запретов по симметрии и мно-

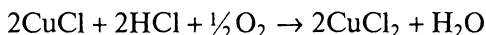
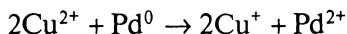
гоэлектронные процессы. Наглядным примером является «Вакер-процесс» — промышленный способ окисления этилена до ацетальдегида в присутствии двух катализаторов — ионов Pd^{2+} и Cu^{2+} .
Реакция



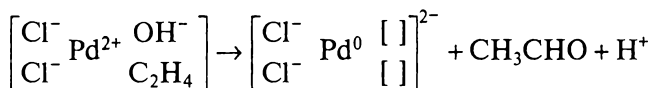
в отсутствие катализатора не идет при низких температурах, а при высоких — окисление является неселективным. При каталитическом осуществлении процесс идет со 100 %-й селективностью при $T \cong 400 \text{ K}$ и $P \cong 3 \text{ бар}$ по схеме



Ионы Pd^{2+} окисляют этилен, восстанавливаясь до Pd^0 , затем ионы Cu^{2+} регенерируют Pd^{2+} по реакциям



Реальным окислителем этилена является Pd^{2+} , так как кислород не «соприкасается» с молекулой этилена. Предполагается, что процесс протекает через несколько стадий с образованием координационных соединений и заканчивается превращением

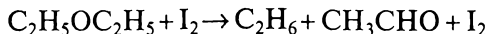


Избирательность действия катализатора, т.е. его способность ускорять конкретную реакцию из некоторого числа термодинамически возможных направлений, имеет важное значение, так как позволяет проводить процесс в сторону образования целевых продуктов.

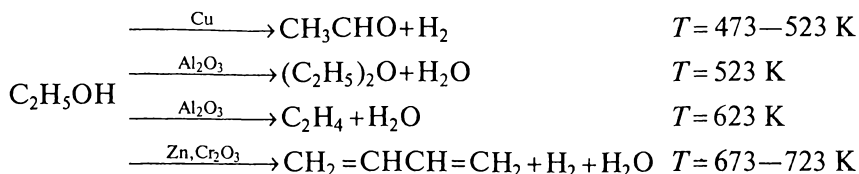
Например, реакция термического разложения диэтилового эфира в газовой фазе без катализатора идет по направлению



В присутствии же катализатора — паров иода — брутто-реакция (гомогенный катализ) идет с ускорением в другом направлении:



В гетерогенном катализе классическим примером избирательного действия катализаторов служат многочисленные превращения этанола, из которого в зависимости от подбора катализатора и условий (T , P) можно получить различные продукты. Например, укажем на некоторые пути реакций:



Для физико-химического объяснения избирательности и других свойств катализатора исключительно плодотворным оказалось введение понятия каталитического или активного центра. Согласно этой идее, в химической реакции участвует не вся масса (объем, поверхность) катализатора, а только небольшая ее часть, составляющая активный центр.

В зависимости от типа катализа активный центр представляет собой:

группу атомов или ионов кристаллической решетки, расположенных на поверхности твердого тела в гетерогенном катализе; определенный участок в молекуле белка для ферментативного катализа.

Подробнее об активных центрах речь пойдет ниже (гл. 8, 10).

Избирательность действия различных катализаторов обусловлена химическим составом, строением и структурой их активных центров. Именно активный центр катализатора участвует в образовании с исходным веществом (или веществами) специфической химической связи (ковалентной, донорно-акцепторной или водородной), которая приводит к появлению промежуточного соединения. В этом случае суммарная каталитическая реакция может представлять собой несколько последовательных, параллельных или сопряженных реакций, приводящих к образованию продукта и выделению катализатора в неизменном виде.

Для оценки эффективности катализатора используют следующие величины.

В гомогенном ферментативном катализе мерой каталитической активности является число оборотов реакции (*turnover number*), т.е. количество молекул, превращающихся за единицу времени на одном активном центре, которое равно

$$n_k = \frac{v}{C_{\text{кат}}},$$

где n_k — число оборотов реакции, с^{-1} ; v — скорость реакции, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $C_{\text{кат}}$ — концентрация катализатора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Число оборотов принимает различные значения в зависимости от типа катализа: $10^{-7} - 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ для катализаторов кислотного основного характера и $10^2 - 10^5 \text{ с}^{-1}$ — для ферментов, причем у каталазы достигает значения $(2,5 - 5) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

Следует различать понятие цикла в каталитических и цепных реакциях. Если активный центр катализатора может неоднократно (10^6 и более раз) сам участвовать в реакции с молекулами исходных веществ, оставаясь неизменным после каждого цикла, то в цепном механизме в каждом цикле, состоящем из нескольких стадий, участвует вновь образованная активная частица.

В гетерогенном катализе также было предложено использовать термин «число оборотов» для характеристики активности реакции. Однако в гетерогенном катализе число оборотов не удается определить, поскольку часто неизвестными остаются природа и число активных центров на поверхности катализатора. Поэтому вводят понятия: A , активность — величина, симбатная скорости реакции, выражаемая количеством перерабатываемого реагента или получаемого целевого продукта с единицы массы катализатора в единицу времени; a , удельная активность — та же величина,

отнесенная к единице поверхности катализатора:
$$a = \frac{A}{S} \approx \frac{v_{\text{кат}}}{S}.$$

Удельная активность, конечно, более правильно отражает истинную активность катализатора, однако на практике существенной может оказаться активность на единицу массы. Например, для цеолитных и полимерных катализаторов понятие реакционной поверхности теряет строгость.

По Г. К. Борескову, правильнее говорить о каталитической активности, характерной для всей системы, включающей катализатор и реакционную смесь данного состава, поскольку при изменении состава последней катализатор может изменять свой состав и свойства.

Поэтому величина активности катализатора, как и скорости реакции, подразумевает указание температурных и других условий ее протекания, в том числе состава реакционной смеси, что необходимо для сравнения различных образцов и типов катализаторов.

Такое определение каталитической активности подразумевает стационарное состояние катализатора в отношении взаимодействия с реакционной средой, которое выполняется для большинства промышленных каталитических процессов.

Эффективность катализаторов оценивают также по избирательности (селективности), различая:

интегральную избирательность, или селективность, — отношение количества получаемого целевого продукта к теоретически возможному из взятого количества исходного вещества, т.е. степень превращения реагента в целевой продукт. Эта величина полезна для характеристики всего каталитического процесса и зависит от температуры, состава реакционной смеси и конечной степени превращения;

дифференциальную селективность — отношение скорости образования целевого продукта к сумме скоростей реакций по всем направлениям превращения реагентов. Эта величина, измеренная в широком интервале составов реакционной смеси, используется для оценки интегральной селективности и должна рассматриваться в качестве основной характеристики селективного действия катализатора.

Самой высокой селективностью обладают ферменты (95—100 %) и ряд гомогенных катализаторов. Для гетерогенного катализа эта величина обычно ниже, порядка 70 %.

6.2. Теория промежуточных соединений в катализе

Классическая теория промежуточных соединений в гомогенном катализе была сформулирована Е. И. Шпитальским (1926 г.) на основе изучения реакции каталитического разложения пероксида водорода в присутствии $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и в дальнейшем развита Н. И. Кобозевым.

Основные ее положения таковы.

1. Катализатор образует с исходным веществом лабильное (неустойчивое) промежуточное соединение.

2. Образование промежуточного соединения протекает обратимо и относительно быстро.

3. Неустойчивое промежуточное соединение относительно медленно претерпевает дальнейшие превращения в направлении образования конечного продукта и выделения катализатора.

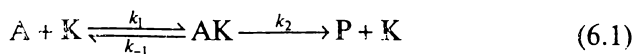
4. Общая скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации промежуточного соединения, но не реагента.

5. Один и тот же катализатор может взаимодействовать с реагентом, образуя одновременно несколько промежуточных соединений.

Современная трактовка этой теории заключается в применении кинетического закона действующих масс к обсуждаемой в каждом конкретном случае схеме реакции.

В качестве иллюстрации теории рассмотрим четыре механизма каталитических реакций, получивших экспериментальное подтверждение:

а) реакция с одним реагентом в отсутствие катализатора: $\text{A} \rightarrow \text{P}$ протекает в присутствии катализатора по наиболее распространенной схеме с образованием одного промежуточного соединения AK :



Примером такого механизма является реакция мутаротации глюкозы;

б) реакция с двумя реагентами имеет общий вид:

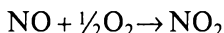


но в присутствии катализатора протекает в две стадии:

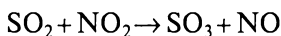


Примером такого «переносного» механизма является реакция окисления оксида серы(IV) кислородом в присутствии NO.

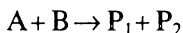
Брутто-реакция $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$ протекает через образование катализатором вместе с одним из исходных веществ промежуточного соединения



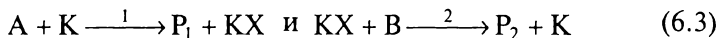
которое во второй стадии взаимодействует со вторым реагентом, выделяя продукт реакции и регенерируя NO:



в) реакция с двумя реагентами протекает с образованием двух продуктов по схеме

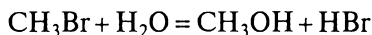


В присутствии катализатора механизм этой реакции также состоит из двух стадий:



Примером такого механизма реакции является гидролиз водного раствора бромметана в присутствии иона I^- .

Суммарная реакция



практически протекает в две стадии, на первой образуется промежуточное соединение типа KX и один из продуктов, на второй стадии выделяется второй продукт и катализатор:



г) реакция с двумя реагентами имеет вид $A + B \rightarrow P_1 + P_2$, но в присутствии катализатора механизм этой реакции, протекающей также в две стадии, совершенно иной по сравнению с (в): на первой стадии происходит обратимое образование промежуточного соединения катализатора с молекулами исходных веществ, на второй — его распад на продукты и регенерация активного центра катализатора:



Примером такого механизма является гидролиз простых эфиров в присутствии фермента.

Установление механизмов сложных каталитических реакций является трудоемкой задачей и требует использования современных спектральных, электрохимических и термодинамических методов исследования для определения химического состава и строения промежуточных соединений.

Широко известные механизмы таких гетерогенно-каталитических реакций, как синтез аммиака, гидрирование, изомеризация и окисление олефинов, установлены с помощью изотопных методов.

В отсутствие точных сведений о природе и структуре промежуточных соединений, скорости их образования, используемые для объяснения брутто-реакций механизмы часто являются гипотетическими. Аргумент о том, что опытные данные подтверждаются расчетами по кинетическим уравнениям, выведенным для предложенного механизма, является совершенно недостаточным. Нельзя исключить, что при использовании другого механизма реакции могут быть получены аналогичные кинетические уравнения.

6.3. Термодинамические и кинетические аспекты в катализе

При определенной температуре, независимо от того, является ли реакция каталитической или нет, она всегда характеризуется теми же термодинамическими величинами: $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, не зависящими от присутствия катализатора.

Если реакция в прямом направлении термодинамически невозможна в данных условиях, т. е. $\Delta_r G > 0$, введение катализатора в реакционную систему не приводит к ее протеканию, но может ускорить обратную реакцию.

Если же реакция возможна ($\Delta_r G < 0$) и приводит к состоянию равновесия, характеризуемого термодинамической константой K^0 , присутствие катализатора позволяет только быстрее достичь состояния равновесия. При этом катализатор одинаково ускоряет скорости прямой и обратной реакций, так как константа равновесия K^0 равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, но он не смещает положение равновесия — это следует из известного соотношения $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$.

Допущение возможности смещения катализатором положения равновесия равносильно совершению системой работы за счет химической реакции при отсутствии разности температур, что означало бы возможность существования вечного двигателя второго рода, т. е. противоречит второму закону термодинамики.

Отметим, что гомогенный катализатор может изменять свойства среды, что приводит к изменению выхода продукта, при этом меняется K_c , но не K^0 . Наглядный пример — гидролиз крахмала.

Если катализатор не влияет на термодинамические условия реакции, каким образом можно объяснить его ускоряющее воздействие на химический процесс?

Химический процесс, как правило, сопровождается разрывом связей в исходных веществах и образованием новых химических связей в продуктах. Это становится возможным при переходе по пути реакции через энергетический барьер, характеризующийся энергией активации.

Установлено для ряда изученных реакций, что энергия активации существенно меньше суммы энергий разрываемых связей за счет компенсации энергией, выделяемой при образовании новых связей. Для характеристики способности веществ вступать в реакцию Г. К. Боресков ввел понятие степени компенсации η :

$$\eta = \frac{\sum D_i - E}{\sum D_i}, \quad (6.5)$$

где E — энергия активации; $\sum D_i$ — сумма энергий разрываемых связей. При $E \rightarrow \sum D_i$ $\eta \rightarrow 0$, т.е. компенсации нет; при $E \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$, т.е. степень компенсации 100 %.

Показано, что для реакций с участием радикалов степень компенсации может превышать 95 % ($\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$, $E = 8,4$ кДж/моль), но для реакций между насыщенными молекулами компенсация значительно меньше, около 70 % ($\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$, $E = 180$ кДж/моль).

Видно, что для реакций между молекулами необходимо преодолеть высокий активационный барьер, что и объясняет их малую скорость.

Само по себе наличие энергетических барьеров стабилизирует окружающий нас мир, поскольку если бы компенсация стала полной и все энергетические барьеры исчезли, то это привело бы к катастрофическим последствиям: быстро осуществились бы все возможные реакции, органические вещества превратились бы в воду и углекислый газ, земля стала бы пустыней, омываемой океаном слабой азотной кислоты.

Катализ играет большую роль именно в решении задачи преодоления энергетических барьеров, регулирования пути химического превращения, благодаря тому, что катализатор, взаимодействуя с исходными реагирующими веществами и непосредственно участвуя в образовании активированного комплекса, повышает степень компенсации, тем самым уменьшает величину энергетического барьера — энергии активации и увеличивает скорость химической реакции.

Отметим, что каталитическое воздействие на реакционный процесс может осуществляться в различных формах.

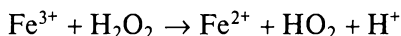
Большинство химических реакций протекает без нарушения равновесного распределения энергии в системе, т.е. соблюдается закон Максвелла—Больцмана: вероятность состояния с энергией, большей или равной E , пропорциональна множителю $\exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$ и быстро убывает с увеличением E . Поэтому действие катализатора сводится к тому, что из всего многообразия различных путей реакции, характеризуемых энергетическими барьерами разной высоты, он открывает реакционный путь с наименьшей высотой активационного барьера, т.е. обеспечивает наиболее вероятное протекание химического превращения.

Для ряда химических процессов (цепных реакций) наблюдается нарушение равновесного распределения энергии, обусловленное существенным изменением свободной энергии реакции, и образование частиц, способных аккумулировать энергию реакции и использовать ее для продолжения и разветвления цепи.

В некоторых случаях действие катализатора можно объяснить возбуждением цепного механизма в результате промежуточного взаимодействия с катализатором. Например, реакция монооксида углерода(II) с кислородом резко ускоряется в присутствии паров воды, благодаря появлению богатых энергией частиц и возникновению нового цепного пути.

Другая форма каталитического действия — ускорение первичного образования активных частиц.

Например, реакция разложения растворов пероксида водорода в отсутствие катализаторов характеризуется малой скоростью зарождения активных частиц и соответственно самой реакции. Присутствие катализатора, например солей железа, приводит в результате его взаимодействия с H_2O_2 к образованию свободных радикалов:



В итоге стационарная концентрация активных частиц возрастает, что и объясняет резкое увеличение скорости разложения H_2O_2 .

В цепных реакциях встречается и явление каталитического ингибирования, когда в результате взаимодействия катализатора с активными частицами происходит их рекомбинация и соответственно уменьшается вероятность продолжения или разветвления этой реакционной цепи.

Отличие каталитического ингибирования от химического связано с тем, что катализатор многократно вступает во взаимодействие с активными частицами, восстанавливая свой состав после каждого акта обрыва цепи.

Остановимся подробнее на реакциях, характеризующихся равновесным распределением энергии в изучаемой системе.

Ускорение реакции в присутствии катализатора, как было указано выше, происходит за счет ее протекания по пути, характеризующемуся минимальной высотой энергетического барьера. Состояние реакционной системы, отвечающее вершине этого барьера, называется активированным комплексом, который образуется из исходных реагирующих веществ с участием катализатора. Этот энергетически выгодный реакционный путь, как правило, сопровождается образованием стабильных промежуточных соединений с катализатором и характеризуется более низкими значениями свободной энергии образования активированных комплексов на всех стадиях. Отметим, что рассматриваемая сама по себе стадийность процесса не вызывает роста скорости реакции, если не происходит снижения высот всех энергетических барьеров, отсчитываемых от энергетического уровня исходных веществ.

Для лучшего понимания причин, объясняющих действие катализаторов, обратимся к термодинамическому аспекту теории активированного комплекса. Основное уравнение для константы скорости реакции (5.88)

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger$$

с учетом термодинамического соотношения (5.95)

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c$$

примет следующий вид (5.97):

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}} c^{0(1-x)} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}} c^{0(1-x)},$$

где κ — трансмиссионный коэффициент, указывающий на вероятность прохождения реагирующей системой — активированным комплексом — через вершину энергетического барьера в сторону

образования продуктов, где $\frac{k_B T}{h}$ — эффективная скорость прохождения активированного комплекса через вершину энергетического барьера, с^{-1} ; ΔF^\ddagger — энергия Гельмгольца или свободная энергия, ΔS^\ddagger — энтропия, ΔU^\ddagger — внутренняя энергия процесса активации при переходе исходных веществ в активированный комплекс в стандартных условиях. Множитель $c^{0(1-x)}$ необходим для соблюдения размерности, где $\{c^0\}$ = моль/л или моль/см³; x — число молекул, участвующих в образовании активированного комплекса. Легко в этом убедиться на примере бимолекулярной реакции $\{k\} = \text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для реакций, протекающих в газовой фазе, удобнее применять соотношение

$$c^{0(1-x)} = \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{x-1} \quad (6.6)$$

Используя уравнение Аррениуса (1.61)

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

нетрудно преобразовать уравнение (5.97) к удобному для дальнейшего анализа виду (5.99)

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} c^{0(1-x)},$$

где E_a — так называемая «опытная» или «аррениусовская» энергия активации ($E_a = \Delta U^* + RT$).

Как видно из уравнений (5.97) и (5.99), константа скорости реакции зависит от свободной энергии активации и определяется величиной энтропийного и энергетического множителей.

Энтропия активации при образовании активированного комплекса из исходных веществ с участием катализатора, как правило, уменьшается по сравнению с энтропией активации активированного комплекса в отсутствие катализатора, поскольку присутствие катализатора требует большей упорядоченности в строении активированного комплекса.

Присутствие катализатора способствует сближению и созданию благоприятной взаимной ориентации молекул реагентов при образовании активированного комплекса.

Уменьшение энтропии активации при протекании реакции по каталитическому пути приводит к существенному уменьшению энтропийного множителя в уравнении (5.99), в результате этого снижение скорости реакции (при одинаковой энергии активации) может достигать 10^7 — 10^{10} раз.

Но из двух факторов, определяющих скорость реакции (5.99), энергетический множитель может изменяться в более широких пределах. Нетрудно показать, что при комнатной температуре уменьшение энергии активации (ΔE) примерно на 60 кДж увеличивает скорость реакции в 10^{11} раз. Поэтому даже небольшое дальнейшее снижение энергии активации вызывает значительное увеличение скорости реакции, таким образом проявляется каталитический эффект. Реакций, протекающих в присутствии катализаторов с уменьшением активационного барьера, много. Например, разложение иодистого водорода в присутствии платины сопровождается снижением энергии активации на $\Delta E = 120$ кДж/моль.

Положительные значения ΔS^* наблюдаются в ряде случаев для реакций, в которых образование промежуточного соединения активного центра катализатора с исходным веществом сопровождается ослаблением или разрывом связей реагента до формирова-

ния активированного комплекса. Это означает, что активированный комплекс в каталитической реакции более «рыхлый», т.е. расположение атомов в нем более благоприятно, чем в активированном комплексе некаталитической реакции.

Выразим предэкспоненциальный множитель A уравнения Аррениуса через параметры термодинамического аспекта теории активированного комплекса следующим образом:

$$A = A_0 e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad (6.7)$$

или в логарифмической форме

$$\lg A = B + \beta \Delta S^*, \quad (6.8)$$

где A_0 , B , β — постоянные, R — универсальная газовая постоянная.

Наблюдаемый в ряде каталитических реакций рост предэкспоненциального множителя A указывает, как это видно из выражения (6.8), на увеличение энтропии активации. Например, реакция гидролиза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) в присутствии фермента (миозина) ускоряется по сравнению с действием ионов H_3O^+ в 10^{14} раз. Энергия активации при этом фактически не изменяется, а результат достигается за счет увеличения предэкспоненциального (т.е. энтропийного) множителя.

При изучении каталитических реакций было обнаружено, что между параметрами уравнения Аррениуса A и E существует взаимосвязь, выражаемая уравнением логарифмического вида

$$\lg A = C + \gamma E, \quad (6.9)$$

где C , γ — константы. Сопоставление уравнений (6.8) и (6.9) позволяет получить интересное корреляционное соотношение между энтропией и энергией активации процесса

$$\Delta S^* = \text{const} + \alpha E, \quad (6.10)$$

где const , α — постоянные. О других подобных соотношениях будет сказано ниже (см. гл. 9).

Сложная связь между величиной энергии активации и скоростью каталитической реакции может быть следствием так называемого компенсационного эффекта, который наблюдается в катализе. Для его объяснения удобно использовать уравнения (6.9) и (6.10). Суть компенсационного эффекта заключается в следующем: в ряде реакций даже значительное уменьшение энергии активации в присутствии катализатора не сопровождается адекватным увеличением скорости процесса, так как одновременно происходит уменьшение ΔS^* согласно (6.10), что приводит к снижению предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и скорости реакции в целом. Энергетический и энтропийный факторы действуют по существу в противоположных направлениях.

Компенсационный эффект наблюдается не всегда и может иметь другие причины.

Сравнительная оценка каталитического и некаталитического процессов (с одинаковыми исходными веществами) требует научно обоснованного и взвешенного подхода.

До сих пор в ряде изданий отечественной и зарубежной литературы сравнения каталитических и некаталитических реакций проводятся путем сопоставления энергий активации обоих процессов, построения энергетических профилей обеих реакций в координатах (потенциальная энергия U , путь реакции), иллюстрирующих снижение энергии активации при каталитическом процессе, и т. п.

Такой подход не представляется достаточно корректным. Сравнение скоростей каталитической и некаталитической реакций, например, в виде

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (6.11)$$

где $\Delta E = E_{\text{кат}} - E_{\text{некат}}$ корректно только при сопоставлении однотипных, одностадийных процессов, для которых значения предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса очень близки. Такие процессы маловероятны, т. е. фактически не наблюдаются.

Если элементарные стадии для некаталитической и каталитической реакций совершенно разные, то сравнение только значений энергии активации служит лишь констатацией факта ускорения каталитического процесса в целом (как и приведенный выше пример разложения иодистого водорода в присутствии Pt).

В большинстве случаев речь идет о сложных реакциях, поэтому прежде всего надо сравнивать их механизмы с разным числом элементарных стадий. К тому же для сложной реакции со многими стадиями неправомерно изображать потенциальные кривые на плоскости, говорить о «координате реакции».

Как было сказано выше, увеличение скорости химической реакции при катализе в основном связано с повышением степени компенсации благодаря участию катализатора в составе активированного комплекса.

В заключение рассмотрим два основных механизма каталитических превращений: слитный и стадийный.

При слитном (или синхронном) механизме на реакционном пути сохраняется лишь один максимальный энергетический барьер. Слитный механизм широко распространен в гомогенном катализе (мутаотация глюкозы, гидратация альдегидов). Этот механизм с сопряжением через катализатор является характерным для ферментативного катализа, с ним связывают, как правило, высокую активность и специфичность ферментов.

В работах О. М. Полторака показано, что активные центры ферментов и реагирующих веществ образуют цепочки или «цепи перераспределения связей», по которым в результате перемещения электронов и протонов (последние лишь смещаются на доли длины межатомных связей при гетеролитическом разрыве и возникновении связей атомов водорода) синхронно происходит изменение кратности связей, что и приводит к высокой компенсации энергии разрыва старых связей, позволяя осуществлять ферментативные реакции при невысоких (и даже малых) значениях энергии активации.

Формирование в ферментах цепей перераспределения связей, действие которых управляется кислотно-основными центрами, является, вероятно, наиболее общей чертой ферментативного катализа и позволяет говорить о едином кислотно-основном механизме большинства ферментативных реакций*.

При стадийном механизме этапы каталитического процесса протекают раздельно и на реакционном пути имеется несколько энергетических барьеров с максимумами и минимумами. По стадийному механизму протекают многие реакции гомогенного катализа и большинство гетерогенных процессов промышленного катализа при повышенных температурах (600—800 К).

Стадийный механизм катализа при уменьшении молекулярности стадий позволяет существенно понизить энергию активации, что может быть связано с уменьшением на всех стадиях суммы энергий разрываемых связей.

Если молекулярность стадий не уменьшается, то возрастание скорости каталитической реакции происходит лишь при повышении степени компенсации энергии разрыва связей на стадии с максимальной суммой энергий разрываемых связей.

Опытные данные показывают, что при стадийном механизме энергии активации каталитических процессов сохраняют достаточно высокие значения, что, по-видимому, связано с невысокой степенью компенсации.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какое место занимает катализ в современной науке?
2. Дайте классические определения терминов «катализ» и «катализатор». Являются ли теплота и свет катализаторами?
3. Сформулируйте современное определение катализа. В чем заключается причина каталитического действия?
4. Каким образом различают каталитические реакции по фазовому составу участников процесса? Приведите примеры. В чем недостаток такой классификации?

* Полтораки О. М., Чухрай Е. С. Физико-химические основы ферментативного катализа. — М.: Высш. шк., 1971.

5. Существует ли иная классификация каталитических процессов? Ответ поясните.

6. Существует ли стехиометрическое соотношение между количеством используемого катализатора и исходных веществ? Зависит ли скорость гомогенной химической реакции от концентрации катализатора? Если да, то какой эта зависимость имеет вид?

7. Приведите примеры, характеризующие основные типы конкретных механизмов катализа.

8. Что понимают под избирательностью действия катализатора? Приведите примеры для различных катализаторов в гомогенном и гетерогенном катализе.

9. Как вы понимаете термин «активный центр» катализатора? Что представляет собой активный центр в ферментативном и гетерогенном катализе?

10. Что является мерой каталитической активности в гомогенном и ферментативном катализе? Каков порядок этой величины в каждом из типов катализа?

11. Какие величины используют для оценки эффективности катализатора в гетерогенном катализе? Какая из величин более точно отражает реальную активность катализатора? Какую величину следует использовать для цеолитных и полимерных катализаторов?

12. В чем различие терминов: «интегральная» и «дифференциальная» селективность? Ответ поясните.

13. Сформулируйте основные положения теории Е. И. Шпитальского. Какая роль отводится в этой теории образованию промежуточного соединения?

14. Приведите различные механизмы каталитических реакций, если в отсутствие катализатора реакции протекают по схемам: а) $A \rightarrow P$; б) $A + B \rightarrow P$; в) $A + B \rightarrow P_1 + P_2$.

15. В каком случае предлагаемые для объяснения брутто-реакции механизмы являются гипотетическими? Почему?

16. Оказывает ли катализатор влияние на термодинамические условия процесса? Смещает ли он положение равновесия? Может ли катализатор изменить выход продукта? Ответ поясните.

17. Что означает термин «степень компенсации»? Каков порядок величин степени компенсации и энергии активации для реакций: а) с участием радикалов; б) между насыщенными молекулами.

18. Каким образом можно объяснить роль катализатора в увеличении скорости химической реакции?

19. В каких формах может проявляться каталитическое действие в реакционном процессе?

20. Какова роль энтропии активации в каталитической реакции? В каких случаях наблюдают положительные или отрицательные значения энтропии активации в катализе?

21. Существует ли корреляционное соотношение между энтропией и энергией активации? Если да, приведите его.

22. Каким образом может измениться скорость химического процесса при уменьшении активационного барьера в присутствии катализатора: а) на 4 кДж/моль; б) на 40 кДж/моль?

23. В чем заключается явление компенсационного эффекта, наблюдаемого в гомогенном и гетерогенном катализе?

24. Какие каталитические реакции протекают по слитному механизму? В чем его особенности?

25. Приведите примеры стадийного механизма каталитических реакций. В каком из двух механизмов энергии активации каталитических процессов имеют, как правило, более высокие значения? Ответ поясните.

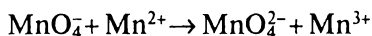
ГЛАВА 7. АВТОКАТАЛИЗ

Автокатализом принято называть ускорение процесса под действием одного из образующихся в ходе реакции продуктов.

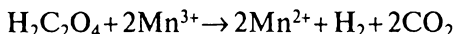
Кинетические кривые автокаталитических реакций характеризуются наличием областей индукции, когда в начальный момент времени концентрация образующегося продукта-катализатора еще мала и скорость реакции незначительна; самоускорения, когда скорость реакции возрастает, и уменьшения скорости реакции в результате существенного расходования реагирующих веществ.

По-видимому, первым примером автокаталитической реакции явилось исследование Ф. Гаркуром (Оксфорд, 1866 г.) окисления щавелевой кислоты перманганатом в кислой среде. Оказалось, что реакция ускоряется, т.е. катализируется, одним из продуктов реакции ионом Mn^{2+} .

Согласно современным представлениям, эта автокаталитическая реакция протекает в несколько стадий, самой медленной из которых, т.е. лимитирующей весь процесс, является стадия образования иона Mn^{3+}



Затем ион Mn^{3+} взаимодействует с щавелевой кислотой с образованием после нескольких стадий продуктов и регенерацией иона Mn^{2+}

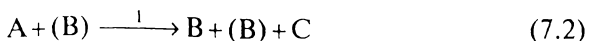


Большую роль в изучении и понимании явления автокатализа сыграли работы российского ученого Н.А. Меншуткина в 80-х гг. XIX в. на примере реакции разложения третичного амилацетата с образованием ацетанилида и уксусной кислоты. В настоящее время используются два подхода для описания кинетики автокаталитических реакций.

1. В общем виде для реакции



самая простая автокаталитическая реакция имеет вид



Обозначая начальную концентрацию А через a , текущую концентрацию А через $(a - x)$, x — изменение концентрации А ко времени t , равное концентрации образующегося вещества В, выражение для скорости реакции (7.2) запишется следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)x. \quad (7.3)$$

Однако если продукт В первоначально отсутствует, то $x = 0$ и начальная скорость также равна нулю, т.е. реакция не будет протекать в отсутствие продукта В. Напротив, добавление даже небольшого количества вещества В к исходному веществу А позволяет реакции протекать с возрастающей до некоторого момента скоростью. В этом случае уравнение скорости реакции имеет вид

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b + x), \quad (7.4)$$

где $b = [B]_0$ и $b \ll a$.

Это уравнение для автокатализа впервые было получено В. Оствальдом (1883 г.) при изучении гидролиза уксуснометилового эфира в присутствии добавленной до начала опыта уксусной кислоты.

Разделяя переменные в уравнении (7.4), разлагая дробь на элементарные и интегрируя, получим выражение

$$\int k_1 dt = \int \frac{dx}{(a - x)(b + x)} = \frac{1}{a + b} \left[\int \frac{dx}{a - x} + \int \frac{dx}{b + x} \right], \quad (7.5)$$

которое после простых преобразований сводится к кинетическому уравнению

$$\frac{1}{a + b} \ln \left[\frac{a(b + x)}{b(a - x)} \right] = k_1 t. \quad (7.6)$$

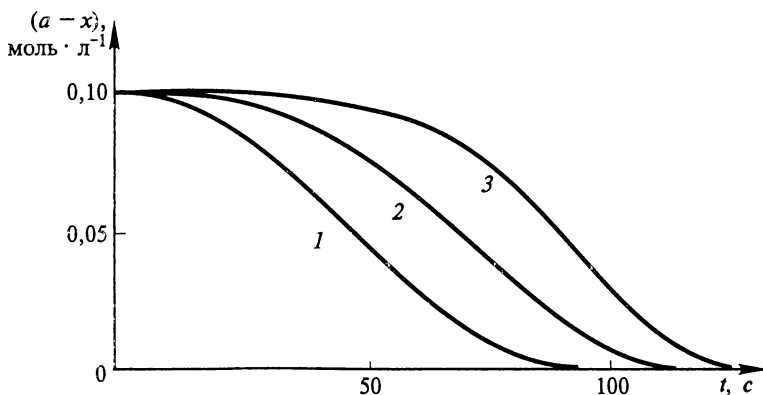


Рис. 7.1. Изменение концентрации А в течение времени согласно механизму (7.1) и уравнению (7.6) для 1: $b = 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$; 2: $b = 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$; 3: $b = 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$, при $a = 10^{-1}$ моль·л $^{-1}$ и $k_1 = 1$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$

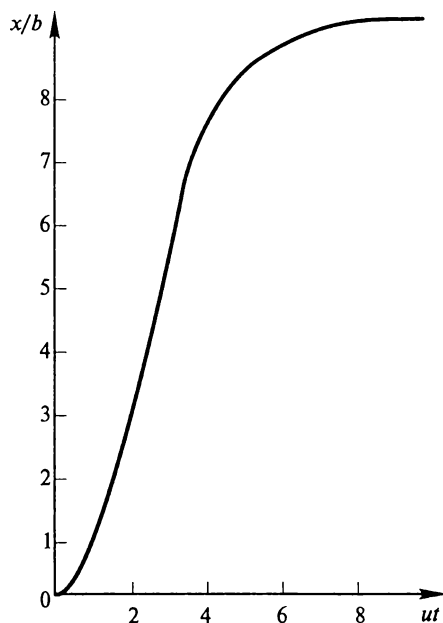


Рис. 7.2. Изменение концентрации продукта автокаталитической реакции (7.2) в координатах $(x/b, ut)$ (для $r=0,1$)

На рис. 7.1 представлены кривые, полученные из (7.6) при заданных значениях a и k_1 , для различных значений b . Из него видно, что выбор значения параметра b заметно влияет на время, необходимое для достижения максимальной скорости, и незначительно изменяет форму сигмоидной кривой.

Из уравнения (7.6) можно получить выражение для x в зависимости от времени

$$x = \frac{b \{ \exp[(a+b)k_1 t] - 1 \}}{1 + \frac{b}{a} \exp[(a+b)k_1 t]}, \quad (7.7)$$

которое удобно представить в виде

$$\frac{x}{b} = \frac{e^{ut} - 1}{1 + r e^{ut}}, \quad (7.8)$$

где $u = (a+b)k_1$; $r = \frac{b}{a}$.

На рис. 7.2 представлена зависимость концентрации образующегося продукта, отнесенной к его начальной концентрации в смеси, от параметра $ut = (a+b)k_1 t$.

Как видно из рис. 7.2, кривая имеет сигмоидный вид с индукционным периодом, выпуклостью вниз, характерной для самоускорения, и точкой перегиба.

Нетрудно убедиться, что в точке перегиба количество прореагировавшего вещества равно максимальному

$$x_{\max} = \frac{a-b}{2} \cong \frac{a}{2} \quad (7.9)$$

при условии, что $b \ll a$.

Скорость реакции достигает максимума

$$v_{\max} = k_1 \left(\frac{a+b}{2} \right)^2 \quad (7.10)$$

или при условии, что $b \ll a$,

$$v_{\max} = k_1 \frac{a^2}{4}.$$

Время достижения максимальной скорости (для $b \ll a$) определяется из (7.8) соотношением

$$t_{\text{пер}} = t_{1/2} = -\frac{1}{ak_1} \ln r. \quad (7.11)$$

Уравнение (7.6) после преобразований запишем в виде

$$\ln \frac{b+x}{a-x} = \ln \frac{b}{a} + (a+b)k_1 t. \quad (7.12)$$

При условии, что $b \ll a$, а количество прореагировавшего вещества x достаточно велико, т.е. $b \ll x < a$, можно допустить, что $b+x \approx x$; $a+b \approx a$.

В этом случае уравнение (7.12) принимает вид

$$\ln \frac{x}{a-x} = \ln \frac{b}{a} + ak_1 t. \quad (7.13)$$

Видно, что, строя график в координатах $(\ln \frac{x}{a-x}, t)$, можно по тангенсу угла наклона прямой при известном значении a рассчитать константу скорости k_1 автокаталитической реакции.

Уравнение (7.13) при условии $x = \frac{a}{2}$, т.е. в точке перегиба ($t_{\text{пер}} = t_{1/2}$) преобразуется и примет вид

$$-\ln \frac{b}{a} = ak_1 t_{1/2}. \quad (7.14)$$

Обозначив через $\alpha = \frac{x}{a}$ долю вещества А, превращенного за время t , путем комбинирования уравнений (7.13) и (7.14), получим

$$\ln\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) = ak_1(t_{1/2} - t), \quad (7.15)$$

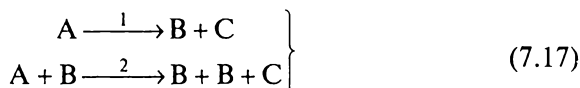
из которого можно рассчитать долю прореагировавшего за время t вещества А.

Время $t_{\text{и}}$, в течение которого автокаталитическая реакция практически не идет, называется периодом индукции. Для определения этой величины удобно преобразовать (7.15) в

$$t_{\text{и}} = t_{1/2} - \frac{1}{ak_1} \ln\left(\frac{1-\alpha_{\text{и}}}{\alpha_{\text{и}}}\right) = t_{1/2} + \frac{1}{ak_1} \ln\left(\frac{\alpha_{\text{и}}}{1-\alpha_{\text{и}}}\right), \quad (7.16)$$

где $\alpha_{\text{и}} = \frac{x_{\text{и}}}{a}$, $t_{\text{и}}$ — период индукции, $x_{\text{и}}$ — количество прореагировавшего вещества А ко времени $t_{\text{и}}$.

2. Другой способ избежать трудностей, связанных с использованием уравнения (7.3), состоит в следующем. Предположим существование двух различных путей реакции: первая реакция — некаталитическая первого порядка и вторая — автокаталитическая.



Уравнение для скорости реакции в этом случае примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2x(a - x) \quad (7.18)$$

при условии $k_1 < k_2$ или

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} + x \right) (a - x). \quad (7.19)$$

Полученное уравнение (7.19) формально совпадает с уравнением Оствальда (7.4), выведенным для случая присутствия небольшого количества катализатора в исходной смеси при условии $\frac{k_1}{k_2} = b$.

Разделяя переменные x и t в (7.18), затем разлагая дробь на элементарные, получим соотношение

$$\frac{1}{k_1 + k_2 a} \int \left\{ \frac{1}{a - x} + \frac{k_2}{k_1 + k_2 x} \right\} dx = \int dt, \quad (7.20)$$

которое после интегрирования, используя начальное условие $x = 0$ при $t = 0$, преобразуется в

$$\ln \frac{(k_1 + k_2 x)a}{(a - x)k_1} = (k_1 + k_2 a)t. \quad (7.21)$$

Если $k_2 \rightarrow 0$, то соотношение (7.21) очевидно переходит в уравнение реакции первого порядка

$$\ln \frac{a}{a - x} = k_1 t. \quad (7.22)$$

В общем случае форма уравнения (7.21) такова, что значения k_1 и k_2 с трудом определяются из экспериментальных данных.

Из соотношения (7.21) получим выражение для зависимости количества прореагировавшего вещества от времени

$$x = a \frac{k_1 [e^{(k_1 + k_2 a)t} - 1]}{k_2 a + k_1 e^{(k_1 + k_2 a)t}}. \quad (7.23)$$

В предельных случаях при $t=0$ $x=0$; при $t \rightarrow \infty$, пренебрегая слагаемыми 1 и $k_2 a$ по сравнению с резко возрастающими показателями функций, $x \approx a$.

В общем случае, согласно формуле (7.23), кривая должна иметь точку перегиба. Время ее достижения находим путем дифференцирования x дважды по времени и приравнявая производную нулю

$$t_{\text{пер}} = \frac{\ln(k_2 a / k_1)}{k_1 + k_2 a}. \quad (7.24)$$

Время $t_{\text{пер}}$ зависит от соотношения констант скоростей и увеличивается при уменьшении константы скорости k_2 каталитической реакции.

Значение величины x в точке перегиба можно найти либо путем подстановки выражения (7.24) в (7.23), либо путем дифференцирования по x непосредственно скорости в уравнении (7.19)

$$x_{\text{пер}} = x_{\text{max}} = \frac{a - k_1 / k_2}{2} \approx \frac{a}{2}, \quad (7.25)$$

поскольку с учетом начального условия введения k_1 ($k_1 \ll k_2$), можно пренебречь членом $\frac{k_1}{2k_2}$.

Полезно отметить общую закономерность автокаталитических реакций: для двух разных механизмов (7.2) и (7.17), несмотря на различие кинетических уравнений (7.3) и (7.19), скорость проходит через максимум при значении $x \approx a/2$.

Зависимость скорости реакции v от времени получают путем дифференцирования x в (7.23) по t

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{\left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{a}\right)(k_1 + k_2 a) \exp[(k_1 + k_2 a)t]}{\left\{\frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{a} \exp[(k_1 + k_2 a)t]\right\}^2}. \quad (7.26)$$

Учитывая, что по условию $k_2 a \gg k_1$, и при $t \rightarrow 0$ можно пренебречь вторым членом в знаменателе, в итоге получим в простой форме зависимость скорости автокаталитической реакции в начальный период от времени

$$v = Ae^{\varphi t}, \quad (7.27)$$

где постоянные величины

$$A = \frac{(k_2 / k_1 + 1 / a)(k_1 + k_2 a)}{(k_2 / k_1)^2} \quad (7.28)$$

и

$$\varphi = k_1 + k_2 a. \quad (7.29)$$

Уравнение (7.27) аналогично полученному для скорости разветвленной цепной реакции без учета расходования исходного вещества, т.е. также для начального периода времени.

Кинетика автокаталитических и цепных разветвленных реакций бывает очень похожей, что затрудняет их идентификацию при исследовании, несмотря на различную природу.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какое явление называется автокатализом? Какой вид имеет кинетическая кривая автокаталитической реакции? Приведите примеры.
2. Какой механизм для объяснения автокатализа предложил В.Оствальд? Какой вид имеет уравнение скорости реакции в этом случае?
3. Получите методом неопределенных коэффициентов уравнение для константы скорости автокаталитической реакции.
4. Из соотношения, полученного в вопросе 3, найдите выражение для x — изменения концентрации вещества А ко времени t .
5. Для точки перегиба автокаталитической реакции определите: а) максимальную концентрацию образующегося вещества x ; б) скорость реакции; в) время достижения максимальной скорости.
6. В чем заключается другой механизм автокатализа? Можно ли получить в этом случае уравнение для скорости реакции, аналогичное уравнению Оствальда?
7. Получите интегральное кинетическое уравнение для второго механизма автокаталитической реакции.
8. Получите аналитическим путем соотношение для времени достижения точки перегиба по механизму, обсуждаемому в вопросе 6.
9. Определите концентрацию образующегося вещества в точке перегиба для автокаталитической реакции, протекающей по второму механизму.

10. В чем сходство и различие между автокаталитическими и разветвленными цепными реакциями?

ГЛАВА 8. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

8.1. Общие определения и понятия

Ферментативные реакции подчиняются общим законам катализа, но вследствие сложности состава и строения ферментов образуют специфическую и весьма обширную область каталитических реакций.

Биологические катализаторы белковой природы, ускоряющие каталитические реакции в живых системах, называют в отечественной литературе ферментами, в англоязычной — энзимами.

Не каждый белок является ферментом, но в составе практически каждого белка находится определенный набор групп, определяющих активность фермента.

Академик И. П. Павлов называл ферменты «возбудителями жизни». Так, при пищеварении ферменты амилазы превращают крахмал в сахар, протеазы расщепляют белки до аминокислот. В природе ферментативные процессы протекают в крупных масштабах. Например, объем мирового промышленного производства связанного азота составляет лишь несколько процентов от количества азота, связываемого в природе с помощью фермента нитрогеназы.

Ферменты представляют собой компактные молекулы с молекулярной массой от 10^4 и диаметром от 20 Å и выше. Входящие в их состав глобулярные белки состоят из расположенных в определенной последовательности α -аминокислотных остатков, соединенных пептидными связями ($-\text{CO}-\text{NH}-$), причем установлено, что в построении большинства ферментных белков участвуют 20 или 21 аминокислот.

Внутреннее строение ферментов обычно характеризуют в биохимии наличием четырех типов структур:

первичная определяется только генетическим кодом и указывает последовательность аминокислот для каждого белка;

вторичная определяет характер свертывания в спираль, или спирализации, цепи;

третичная структура характеризует способ пространственной укладки частично или полностью свернутой в спираль полипептидной цепи;

четвертичная — взаимное расположение и характер объединения структурно независимых глобул в активный олигомерный фермент.

Строго говоря, такие представления являются идеализацией, поскольку не существует независимых вторичной и третичной структур: в процессе пространственной укладки полипептидной цепи происходит как скручивание, обусловленное силами притяжения и отталкивания различных ее элементов, так и их укладка в компактную глобулу фермента.

Тем не менее использование указанных выше терминов, хотя и относится к приближенным способам описания белковых молекул, является полезным при качественном анализе общих структурных проблем в той области, которая соответствует разрешению ферментной глобулы примерно 6—8 Å.

Следует отметить, что именно третичная структура играет большую роль в создании специфических отличий ферментов от остальных катализаторов: при ее возникновении в глобуле фермента образуется в виде «щели» адсорбционный участок активного центра.

Понятие четвертичной структуры приобретает ясный физический смысл, если объединение в глобулу не изменяет строения объединяющихся частей. В действительности отдельные субъединицы ферментов изменяют свои конформации при ассоциации, поэтому понятие четвертичной структуры является еще менее строгим, чем двух предыдущих. По-видимому, речь идет о зависимости пространственного строения белковой глобулы от всех межмолекулярных взаимодействий в системе. В результате на каждом этапе происходят конформационные изменения, что и делает нестрогим понятие вторичной, третичной и четвертичной структур.

Каталитическое действие ферментов обусловлено наличием на их поверхности активных центров, в состав которых входят кислотнo-основные и простетические группы (небелковой природы) при строго определенном их расположении друг относительно друга. Например, в активный центр α-химотрипсина входят три важные группы:

карбоксил-ион —CO₂⁻ аспарагиновой кислоты;

гидроксил-ион серина;

имидазол гистидина, HIS57

Активный центр фермента можно представить (но не всегда) в виде «щели», в которой расположены каталитические и адсорбционные участки. Адсорбционный участок осуществляет образование комплекса субстрата с ферментом и ответственен за селекцию субстрата и специфичность фермента. Каталитический участок представляет собой совокупность функциональных групп, осуществляющих перераспределение электронных плотностей и перенос групп непосредственно в химическом акте катализа.

Основной структурной особенностью активного центра является большая вариация сорбционных участков, благодаря разнообразию способов укладки полипептидных цепей при построении

самой глобулы белка, и высокая консервативность каталитических участков, т. е. однотипное строение их активных групп.

Каталитические участки способны по своей химической природе взаимодействовать с большим числом субстратов, превращая их в продукты. Однако адсорбционные участки, выполняя роль селектора, предоставляют возможность контакта с каталитическим центром только немногим из субстратов.

Оптимальные свойства ферментов достигаются при необходимой для катализа геометрии активного центра и благоприятном расположении адсорбционного участка относительно каталитического.

Такое двухслойное строение активного центра, раздельное нахождение адсорбционных и каталитических участков обеспечивает резкое увеличение эффективности катализа в глобуле фермента и указывает исследователям путь построения серии катализаторов с различными свойствами при одинаковом химическом составе и близком строении.

Протетическая группа, входящая в состав активного центра, может быть каким-либо небелковым органическим соединением или ионом металла в форме комплекса. Часто в ферментах присутствуют соединения железа, цинка, меди, марганца, кальция, кобальта. Например, фермент карбангидраза с молекулярной массой $3 \cdot 10^4$, содержащий один атом цинка на молекулу, находится в красных кровяных тельцах и катализирует дегидратацию бикарбонат-ионов и гидратацию CO_2 . Такие ионы, входящие на постоянной основе в структуру некоторых ферментов, в классической биохимии получили название «кофакторов», хотя с точки зрения химической классификации этот термин является неточным. К кофакторам можно отнести:

катионы металлов, необходимые для протекания ферментативной реакции, но не принимающие непосредственного участия в акте каталитического превращения субстрата. Такую роль играют ионы металла в металлсодержащих пептидазах (концевых аминокислот);

ионы металлов, необходимые для ферментативных реакций переноса фосфорильных групп (например, Mg^{2+}), когда избыточный отрицательный заряд на фосфате препятствует нуклеофильной атаке каталитической группы;

ионы металлов, с помощью которых иногда осуществляется построение необходимой для катализа четвертичной структуры ферментов. Например, четыре иона цинка стабилизируют алкогольдегидрогеназные ассоциаты из четырех субъединиц.

В целом для осуществления функций кофактора может подходить по свойствам большое число ионов, но белковая глобула фермента активируется избирательно лишь немногими ионами.

Во многих случаях функции иона металла-кофактора с достаточной определенностью можно отличить в механизме реакции от функций иона металла-катализатора.

Кофактор может измениться при построении фермент-субстратного комплекса, но он не претерпевает никаких изменений (в отличие от катализатора) в элементарных актах каталитического превращения фермент-субстратного комплекса в комплекс субстрат-продукт.

Принципиальное отличие ферментов от катализаторов других типов связано прежде всего с высокой специфичностью действия, которая является их биологически необходимым свойством, что позволяет проводить ферментативные процессы с выходом целевого продукта, близким к 100 %.

Различают четыре типа специфичности действия ферментов.

1. Абсолютная специфичность, когда фермент ускоряет превращение только одного вещества или одной пары субстратов (для бимолекулярной реакции) в соответствующие продукты. Без абсолютной специфичности большинства ферментов существующая форма жизни оказалась бы невозможной, поскольку в клетке существуют различные функционально близкие субстраты, которые претерпевают совершенно различные типы превращений.

2. Абсолютно-групповая специфичность, когда фермент катализирует превращение определенной группы веществ.

3. Относительная групповая специфичность, когда каталитическое действие фермента проявляется не к группе веществ, а только к ее части. Например, пероксидазы специфичны только к пероксиду водорода, но не очень чувствительны к природе окисляемых субстратов, если они являются ароматическими полифенолами.

4. Стереохимическая активность, когда фермент способен отличать свой субстрат от его оптического изомера. Если название фермента содержит буквы *D*- или *L*-, то всегда речь идет об абсолютной стереоспецифичности. Это означает, что адсорбционный участок такого фермента строго комплементарен избранному субстрату. Важно отметить, что в таких случаях второй изомер либо вообще не способен соединяться с ферментом, либо, если такое связывание происходит, он является конкурентным ингибитором.

Принятая Международным биохимическим союзом в 1961 г. первая систематическая номенклатура ферментов, хотя еще не совершенна, но отвечает современному состоянию дел в этой области. Это связано прежде всего с тем, что большинство изученных ферментативных реакций протекают на активных центрах, состоящих из ограниченного числа каталитических систем, химический состав которых меняется незначительно.

В то же время полученные на основании физико-химических данных сведения о составе и строении активных центров в настоящее время имеются лишь для небольшой группы используемых ферментов (~20 %). Поэтому последовательное физико-химическое описание ферментов, как это принято для гомогенных катализаторов, пока нельзя положить в основу их систематизации.

Учитывая все возрастающее число открываемых ферментов, (в настоящее время их насчитывается более 2000), принято их классифицировать не по типу химического строения, а по характеру осуществляемых ими каталитических реакций и виду субстрата, на шесть больших классов (табл. 8.1).

Т а б л и ц а 8.1

Класс	Катализируемые реакции
Оксидоредуктазы	Окисления — восстановления
Трансферазы	Переноса функциональных радикалов
Гидролазы	Гидролиза
Лиазы	Присоединения к двойным связям
Изомеразы	Изомеризации
Лигазы	Образования связей (конденсации) с использованием АТФ

Например, оксидаза аскорбиновой кислоты (молекулярная масса $1,4 \cdot 10^5$, 8 атомов Cu), широко распространенная в растениях и микроорганизмах, катализирует окисление витамина С до дегидроаскорбиновой кислоты.

В настоящее время встает вопрос о промышленном использовании ферментов, выделенных из биологических систем. В качестве примера можно привести производство сиропов для кондитерской промышленности из крахмала. Благодаря ферментам осуществляется превращение крахмала в глюкозу, затем — изомеризация глюкозы во фруктозу (сладкий сахар).

Однако для большинства ферментов их использование в широкомасштабном производстве сопряжено с решением ряда проблем, к числу которых относится нестабильность ферментов, короткое время их существования. Перспективным путем решения этой проблемы является иммобилизация ферментов, т. е. их закрепление в каких-либо устойчивых и проницаемых для реагирующих веществ матрицах.

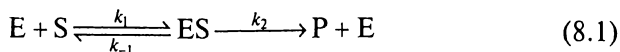
8.2. Кинетика ферментативной реакции с одним субстратом

Рассмотрим самую простую реакцию превращения субстрата (S) в продукт (P) при участии фермента (E): $S \rightarrow P$.

Уже в ранних работах было обнаружено, что начальная скорость ферментативной реакции при фиксированной концентрации фермента и малых концентрациях субстрата изменяется ли-

нейно с концентрацией субстрата, но для высоких концентраций субстрата скорость реакции уже не зависит от его концентрации.

Л. Анри (1903 г.) первым предположил, что фермент образует промежуточное соединение ES с субстратом. Л. Михаэлис предложил для количественного описания кинетики этой реакции механизм, состоящий из двух стадий (первая — обратимая и быстрая, вторая — необратимая и медленная):



Задача не имеет точного аналитического решения, но решается методами квазиравновесных и стационарных концентраций.

Первый метод был использован для получения кинетического уравнения Анри Л. Михаэлисом и М. Ментен (1913 г.)*, второй метод, предложенный Г. Бриггсом и Дж. Холдейном** в 1925 г., стал общепринятым в кинетике ферментативных реакций.

Для данного механизма скорость реакции определяется скоростью образования конечного продукта

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]. \quad (8.2)$$

В свою очередь, скорость образования промежуточного соединения ES, согласно закону действующих масс, можно записать:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]. \quad (8.3)$$

Уравнения материального баланса для фермента и субстрата имеют вид

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (8.4)$$

и

$$[S]_0 = [S] + [ES] + [P], \quad (8.5)$$

где $[E]_0$, $[S]_0$ — начальные концентрации фермента и субстрата; $[E]$, $[S]$ — их текущие концентрации; $[ES]$, $[P]$ — концентрации промежуточного соединения и продукта.

Решение системы из трех уравнений (8.3 — 8.5) находим при выполнении следующих условий:

- 1) для $t \rightarrow 0$, $[P] \rightarrow 0$, следовательно, $[S]_0 = [S] + [ES]$;
- 2) обычно $[S]_0 \gg [E]_0$, поэтому с учетом условия (1) $[S]_0 \approx [S]$;
- 3) концентрация ES стационарна; поэтому принимают в (8.3),

$$\text{что } \frac{d[ES]}{dt} = 0.$$

* Michaelis L., Menten M. L. Biochem. Z., 1913. V. 49. P. 333.

** Briggs G. E., Holdane J. B. S. Biochem. J., 1925. V. 19. P. 338.

Подставляя значение $[E]$ из (8.4) в уравнение (8.3) и решая его относительно $[ES]$, получаем выражение для

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]_0}{k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2}, \quad (8.6)$$

которое после деления числителя и знаменателя на k_1 принимает вид

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}. \quad (8.7)$$

Величину $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ принято называть по решению ИЮПАК

константой Михаэлиса.

Подставляя выражение (8.7) в (8.2), получаем уравнение для скорости образования продукта в начальные моменты времени

$$v_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}. \quad (8.8)$$

Анализ уравнения (8.8) позволяет объяснить наблюдаемые на опыте закономерности.

Если $[S]_0 \ll K_M$, тогда

$$v_0 = \frac{k_2[E]_0}{K_M} [S]_0, \quad (8.9)$$

т.е. начальная скорость линейно зависит от концентрации субстрата, что подтверждает наблюдаемый на опыте первый порядок реакции по субстрату.

Если $[S]_0 \gg K_M$, тогда из уравнения (8.8) получаем

$$v_0 = k_2[E]_0, \quad (8.10)$$

т.е. начальная скорость не зависит (как и в опыте) от концентрации субстрата, следовательно, порядок реакции по субстрату будет нулевой, по ферменту, как и в предыдущем случае, — первый, а сама скорость достигает предельного значения, v_{\max} :

$$v_0 = k_2[E]_0 = v_{\max}. \quad (8.11)$$

При достижении v_0 значения v_{\max} (кроме предельной, ее называют еще максимальной скоростью) концентрация фермент-субстратного комплекса $[ES] \rightarrow [ES]_{\max}$, это означает, что весь фермент переходит в состав промежуточного соединения, т.е. фермент насыщен субстратом. Именно в этих условиях удобно сравнивать скорости различных реакций, поэтому запишем уравнение (8.8) в виде

$$v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad (8.12)$$

где K_M и v_{\max} — параметры ставшего классическим уравнения Михаэлиса — Ментен.

Следует отметить, что уравнение типа (8.12) характерно для кинетики гомогенных, ферментативных и гетерогенных каталитических реакций, в частности, оно идентично (по форме) уравнению Ленгмюра — Хиншельвуда (см. подразд. 10.6).

Физический смысл константы Михаэлиса можно пояснить, исходя из уравнения (8.12): она численно равна концентрации субстрата ($K_M = [S]_0$), при которой активность фермента составляет половину максимальной, т. е. $v_0 = v_{\max}/2$. Это наглядно видно из графика в координатах (v_0 , $[S]_0$), представленного на рис. 8.1.

K_M и $[S]_0$ имеют одинаковую размерность концентрации М (моль \cdot л $^{-1}$). Численные значения K_M обычно лежат в пределах 10^{-2} — 10^{-8} М, легко воспроизводятся и не зависят от концентрации фермента. В то же время K_M является функцией температуры, рН среды, зависит от присутствия других веществ, играющих роль ингибитора или активатора.

Если для рассматриваемого механизма реакции выполняется следующее условие: $k_{-1} \gg k_2$, тогда

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1} = K_S,$$

где K_S — субстратная константа, т. е. константа диссоциации фермент-субстратного комплекса на фермент и субстрат, характеризующая меру связывания фермента с субстратом. В этом случае можно рассматривать K_M как величину, характеризующую сродство фермента к субстрату. В общем случае $K_M \geq K_S$, причем экспериментальное значение K_M представляет собой максимальное значение K_S .

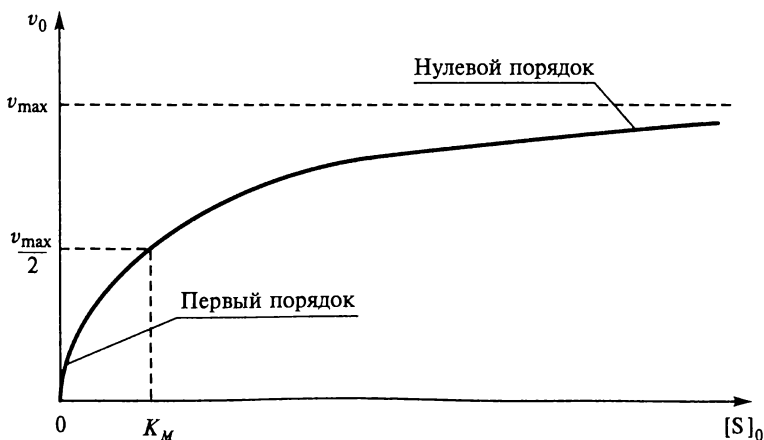


Рис. 8.1. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Иная картина наблюдается только для ферментов разложения пероксида водорода, каталазы и пероксидазы, для которых $k_2 \gg k_{-1}$. В этих случаях константа Михаэлиса, $K_M \approx k_2/k_1$ сильно отличается от субстратной константы K_S .

Величина v_{\max} , определяемая из экспериментальных данных по уравнению (8.12), для ферментов с неизвестной молекулярной массой и неочищенных препаратов является просто кинетическим параметром. Но для ферментов с известной молекулярной массой, т. е. таких, для которых можно рассчитать начальную концентрацию $[E]_0$, эта величина становится фундаментальным параметром, так как позволяет определить из соотношения (8.11) значение константы k_2 :

$$k_2 = \frac{v_{\max}}{[E]_0} = \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{(\text{л} \cdot \text{мин}) \cdot \text{моль}} = \text{мин}^{-1},$$

характеризующей скорость распада фермент-субстратного комплекса на продукт и фермент.

Величину k_2 называют также числом оборотов фермента, так как она указывает на число моль субстрата, превращенных в продукт одним молем фермента в единицу времени.

В некоторых случаях (например, для амилазы) k_2 легче рассчитать по числу моль продукта, образующегося в одну минуту. Однако если фермент содержит не один, а несколько активных центров, определение числа оборотов k_2 приводит к неопределенному результату.

При анализе простых ферментативных реакций полезно использовать соотношение $\frac{k_2}{K_M}$, которое, если выполняется условие $k_2 \gg k_{-1}$, равно константе скорости k_1 прямой реакции первой стадии механизма. Для сложных реакций константу k_2 в уравнении Михаэлиса—Ментен обычно заменяют на $k_{\text{кат}}$ — каталитическую константу с той же размерностью $[t]^{-1}$.

8.3. Способы определения кинетических параметров

Для определения параметров K_M и v_{\max} используют несколько способов линеаризации уравнения Михаэлиса—Ментен, которые позволяют выразить экспериментальные данные в удобной для анализа линейной графической форме.

Первый способ (в литературе носит название способа Лайнуивера—Берка)*.

После записи уравнения (8.12) в виде обратных величин, полученное соотношение

* Lineweaver H., Burk D. J. Am. Chem. Soc., 1934. V. 56. P. 658.

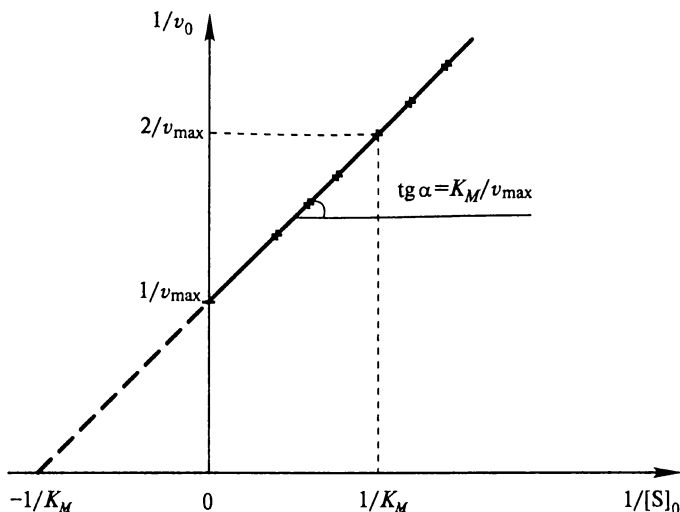


Рис. 8.2. Определение параметров K_M и v_{\max} по способу Лайнуивера — Берка

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0} \quad (8.13)$$

удобно использовать для построения линейного графика в координатах $(\frac{1}{v_0}, \frac{1}{[S]_0})$, который представлен на рис. 8.2.

Отрезок l , отсекаемый прямой на оси ординат, будет равен $\frac{1}{v_{\max}}$, т.е. $v_{\max} = \frac{1}{l}$; тангенс угла наклона прямой равен $\frac{K_M}{v_{\max}}$, т.е. $K_M = v_{\max} \operatorname{tg} \alpha = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{l}$. Константу K_M можно сразу определить по отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс, так как при $\frac{1}{v_0} = 0$

$$\frac{1}{v_{\max}} = -\frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0} \quad \text{и} \quad -\frac{1}{K_M} = \frac{1}{[S]_0}.$$

Второй способ (иногда называют второй формой уравнения Лайнуивера—Берка). При умножении обеих частей соотношения (8.13) на $[S]_0$, получим уравнение

$$\frac{[S]_0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max}} [S]_0. \quad (8.14)$$

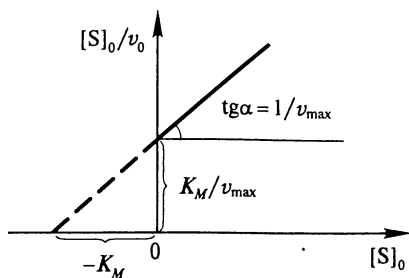


Рис. 8.3. Определение параметров K_M и v_{\max} по второй форме уравнения Лайнуивера — Берка

Графическая зависимость $\frac{[S]_0}{v_0}$ от $[S]_0$ представляет собой, как следует из рис. 8.3, прямую линию.

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\frac{K_M}{v_{\max}}$, а на оси абсцисс равен $-K_M$. Тангенс угла наклона прямой равен $\frac{1}{v_{\max}}$.

Третий способ (в некоторых странах называют способом Эди — Хофсти)*. После умножения обеих частей уравнения (8.13) на $v_{\max} \cdot v_0$ и несложных преобразований получим

$$v_0 = v_{\max} - K_M \frac{v_0}{[S]_0}. \quad (8.15)$$

Построение графика в координатах $(v_0, \frac{v_0}{[S]_0})$, как видно из рис. 8.4, дает прямую линию, тангенс угла наклона которой $\text{tg} \alpha = -K_M$ ($\text{tg} \beta = K_M$), а отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует v_{\max} . Кроме того, отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, дол-

жен быть равен $\frac{v_{\max}}{K_M}$, так как при $v_0 \rightarrow 0$ $v_{\max} \approx K_M \frac{v_0}{[S]_0}$ и $\frac{v_{\max}}{K_M} = \frac{v_0}{[S]_0}$.

Во всех способах обработки результатов, кроме графических, широко используется метод наименьших квадратов.

Указанные способы линеаризации основного уравнения (8.12), учитывая вид используемых линейных соотношений, охватывают различные области концентраций субстрата, в которых возможны отклонения от линейности. Поэтому полезно значения K_M и v_{\max} , полученные разными способами, сравнивать между собой.

Важно помнить, что если обработка опытных данных, например по способу Лайнуивера — Берка в координатах $(v_0^{-1}, [S]_0^{-1})$, указывает на линейную зависимость, это еще не означает, что

* Eadie G. S. J. Biol. Chem. 1942. V. 146. P. 85.

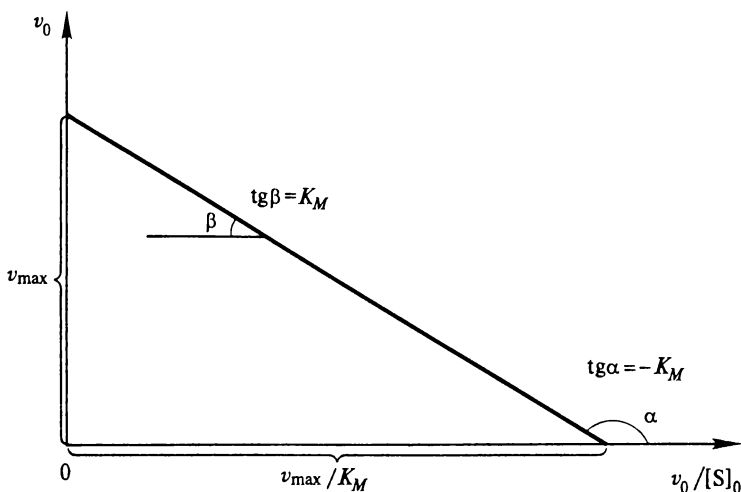
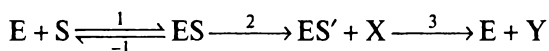


Рис. 8.4. Определение параметров K_M и v_m способом Эди—Ховсти

реакция протекает по простому механизму, предложенному Михаэлисом и Ментен.

Нетрудно показать, что аналогичная (8.12) форма уравнения может быть получена и для более сложных механизмов реакций.

Например, субстрат взаимодействует с ферментом с образованием через два промежуточных соединения двух продуктов X и Y по схеме



Выражение для начальной скорости примет вид

$$v_0 = \frac{k_2 \chi [E]_0 [S]_0}{K_M \chi + [S]_0}, \quad (8.16)$$

где $\chi = \frac{k_3}{k_2 + k_3}$. Это уравнение аналогично по форме уравнению Михаэлиса—Ментен (8.12), оно также легко линеаризуется в координатах $(v_0^{-1}, [S]_0^{-1})$.

Возможно протекание более сложных ферментативных реакций с участием двух субстратов.

8.4. Ингибирование ферментативных реакций

Как сказано выше, вещества, присутствие которых в системе понижает активность фермента, т. е. уменьшает скорость реакции, называются ингибиторами.

Если для ферментативного катализа необходимы предварительная адсорбция субстрата и его строгая ориентация относительно активных групп каталитического центра, то для ингибирования достаточно не только взаимодействия со всем адсорбционным участком, но и простого связывания ингибитора с отдельными участками адсорбционного центра.

Соединения проявляют свойства ингибиторов либо благодаря возможности образовывать с каталитическим центром прочные комплексы (H_2S , цианиды), либо из-за воздействия на карбонильную группу фермента, либо благодаря своей способности денатурировать белки (например, соли Ag , Cu , Hg).

Эффект ингибирования может иметь место по разным причинам, но выяснение природы этого явления часто дает необходимые сведения о строении и свойствах самих ферментов. Среди возможных типов обратимого ингибирования остановимся на трех.

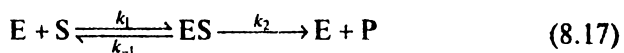
1. Ингибитор I конкурирует с субстратом за активный центр, так как по строению близок к нему и является псевдосубстратом, образуя с ферментом неактивный комплекс (EI). Если при увеличении концентрации субстрата в растворе активность фермента восстанавливается, такое ингибирование называется конкурентным.

2. Ингибитор не конкурирует с субстратом за активный центр, так как присоединяется к другой части молекулы белка с образованием неактивных комплексов (EI и ESI), что приводит к снижению активности фермента, но не изменяет его сродство к субстрату. Если достигается обратимость ингибирования, т.е. восстановление активности фермента под действием отличных от субстрата веществ, такое ингибирование называется неконкурентным.

3. Если при ингибировании по типу 2 образуется только один неактивный комплекс ESI (фермент — субстрат — ингибитор), имеет место бесконкурентное ингибирование.

Необратимое ингибирование, приводящее к полной потере активности фермента, наблюдается при участии в реакции каталитических ядов, например солей ртути, свинца, меди, образующих прочные комплексы на поверхности фермента.

Рассмотрим подробнее реакцию *конкурентного ингибирования*, протекающую по следующему механизму:



Константу

$$K_I = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{[\text{EI}]} \quad (8.18)$$

называют константой ингибирования или константой диссоциации комплекса EI .

Для математического решения задачи используем следующие допущения:

при $t \rightarrow 0$ $[P] \rightarrow 0$, $[S]_0 = [S] + [ES]$;
 $[S]_0 \gg [E]_0$, поэтому $[S]_0 \approx [S]$;

$[ES]$ — стационарна, т. е. $\frac{d[ES]}{dt} \approx 0$;

$[I]_0 \gg [E]_0$, т. е. $[I] \approx [I]_0$ — начальная концентрация ингибитора.

Скорость реакции определяется скоростью образования продукта (8.2)

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES].$$

В присутствии ингибитора уравнение материального баланса для фермента примет вид

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]. \quad (8.19)$$

Заменяя $[EI]$ на K_I из формулы (8.18), откуда $[EI] = \frac{[E][I]_0}{K_I}$, и подставляя в формулу (8.19), получим

$$[E]_0 = [ES] + [E] \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right). \quad (8.20)$$

Для нахождения концентрации $[ES]$ используем принцип стационарных концентраций

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

откуда

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]_0}{k_{-1} + k_2} = \frac{[E][S]_0}{K_M}. \quad (8.21)$$

Из соотношения (8.21) выражаем концентрацию фермента

$$[E] = \frac{[ES]K_M}{[S]_0}, \quad (8.22)$$

полученное выражение подставляем в уравнение (8.20), которое решаем относительно $[ES]$:

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [ES] + \frac{[ES]K_M}{[S]_0} \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) \longrightarrow \\ \longrightarrow [E]_0[S]_0 &= [ES] \left[[S]_0 + K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) \right] \longrightarrow \end{aligned} \quad (8.23)$$

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

Знание концентрации ES позволяет получить на основании формулы (8.2) выражение для начальной скорости реакции, ускоряемой ферментом в присутствии ингибитора

$$v_{0I} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[S]_0 + K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)} = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_{M\text{эф}} + [S]_0}, \quad (8.24)$$

где

$$K_{M\text{эф}} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right), \quad (8.25)$$

эффективная константа, зависящая от $[I]_0$ и K_I .

Сравнение уравнений Михаэлиса — Ментен (3.13) и (3.24) показывает, что начальная скорость реакции в присутствии ингибитора всегда меньше скорости реакции в его отсутствие. Предельные значения скорости в обоих случаях для больших концентраций субстрата одинаковы и равны (8.9)

$$v_{\max} = k_2[E]_0.$$

Если $[I]_0 = K_I$ и $[S]_0 = K_M$, скорость реакции ингибирования будет равна $\frac{v_{\max}}{3}$.

Выражение для константы ингибирования получим из (8.25):

$$K_I = \frac{[I]_0}{K_{M\text{эф}}/K_M - 1}. \quad (8.26)$$

Таким образом, для определения K_I , кроме знания начальной концентрации ингибитора $[I]_0$, необходимо найти эффективную константу реакции в присутствии ингибитора и константу Михаэлиса в его отсутствие.

Графическую обработку результатов опытов в отсутствие ингибитора или в его присутствии удобно проводить одним из указанных ранее способов, например в координатах Лайнуивера—

Берка $\left(\frac{1}{v_0}, \frac{1}{[S]_0} \right)$.

Это позволяет, как видно из рис. 8.5, найти v_{\max} , K_M , $K_{M\text{эф}}$, а также, зная $[I]_0$, K_I .

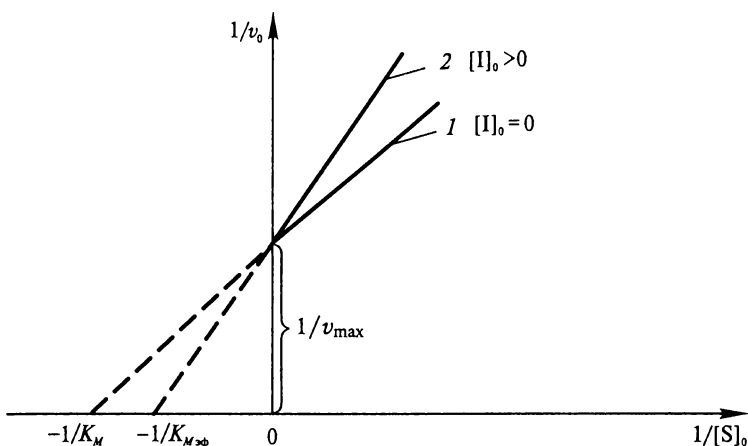
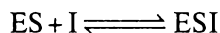


Рис. 8.5. Конкурентное ингибирование:

1 — в отсутствие ингибитора, $[I]_0 = 0$; 2 — в его присутствии, $[I]_0 > 0$

Константу ингибирования K_I можно также найти непосредственно из графика, так как отношение тангенсов угла наклона прямых в точке пересечения с осью ординат равно $\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$.

Для *неконкурентного* ингибирования рассмотрим простейший механизм процесса:



с учетом, что

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]},$$

$$K' = \frac{[ES][I]}{[ESI]}. \quad (8.28)$$

Если оба комплекса неактивны, т.е. не дают продукта, а константы их диссоциации равны между собой: $K_I = K'$, то это равносильно дополнительному условию: ингибитор не мешает взаимодействию субстрата с ферментом, но уменьшает скорость реак-

пии из-за неактивности образующихся комплексов на поверхности фермента.

Решая задачу аналогично предыдущей, получаем выражение для начальной скорости в следующем виде:

$$v_{0I} = \frac{v_{\max \text{эф}} [S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad (8.29)$$

где

$$v_{\max \text{эф}} = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}. \quad (8.30)$$

Из выражения (8.29) видно, что в этом случае изменяется предельная скорость процесса, но константа Михаэлиса остается постоянной. Если $[I]_0 = K_I$ и $K_M = [S]_0$, скорость реакции инги-

бирования будет равна $\frac{v_{\max}}{4}$.

Выражение для константы ингибирования, полученное из формулы (8.30),

$$K_I = \frac{[I]_0}{v_{\max}/v_{\max \text{эф}} - 1}, \quad (8.31)$$

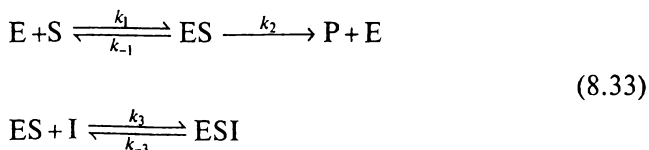
показывает, что K_I легко вычислить при известной $[I]_0$, измеряя скорости реакции в отсутствие и в присутствии ингибитора.

Обработка экспериментальных данных для неконкурентного ингибирования в координатах $\left(\frac{1}{v_0}, \frac{1}{[S]_0}\right)$ позволяет получить уравнение

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max \text{эф}}} + \frac{K_M}{v_{\max \text{эф}}} \frac{1}{[S]_0}, \quad (8.32)$$

которое позволяет определить K_M , v_{\max} , $v_{\max \text{эф}}$ и K_I , зная $[I]_0$, как это показано на рис. 8.6.

При *бесконкурентном ингибировании* механизм реакции имеет вид



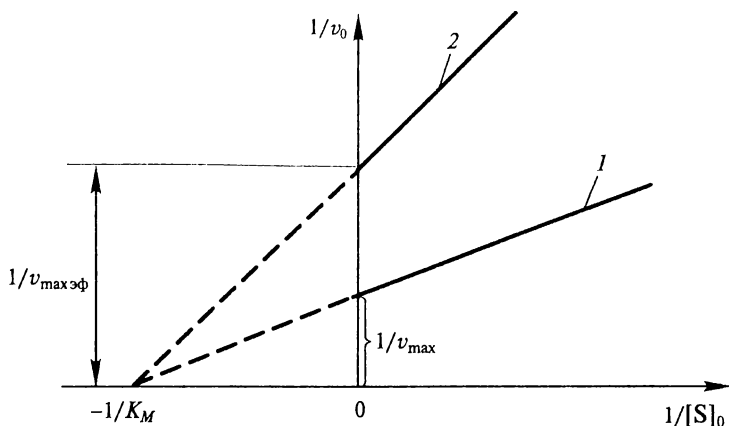


Рис. 8.6. Неконкурентное ингибирование:

1 — в отсутствие ингибитора, $[I]_0 = 0$; 2 — в его присутствии, $[I]_0 > 0$

В этом случае образуется один неактивный комплекс ESI за счет присоединения ингибитора к промежуточному соединению ES с константой равновесия

$$K_I = \frac{[ES][I]}{[ESI]}. \quad (8.34)$$

Решение задачи аналогично разобранным ранее примерам и приводит к следующему выражению скорости реакции в начальный период времени:

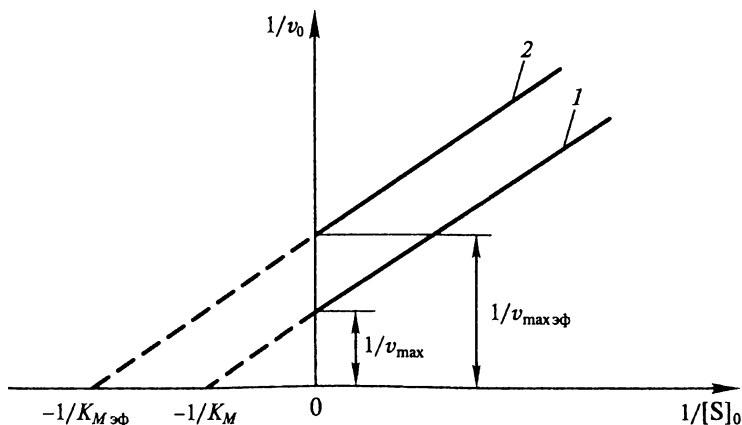


Рис. 8.7. Бесконкурентное ингибирование:

1 — в отсутствие ингибитора, $[I]_0 = 0$; 2 — в его присутствии, $[I]_0 > 0$

$$v_{0I} = \frac{v_{\max \text{эф}} [S]_0}{K_{M \text{эф}} + [S]_0}, \quad (8.35)$$

где

$$K_{M \text{эф}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}. \quad (8.36)$$

В этом случае эффективная константа отличается от значения для конкурентного ингибирования, но эффективная скорость выражается уравнением, аналогичным для неконкурентного ингибирования.

Обработка опытных данных в координатах $\left(\frac{1}{v_0}, \frac{1}{[S]_0} \right)$, представленная на рис. 8.7, позволяет рассчитать значения v_{\max} , K_M , $K_{M \text{эф}}$, $v_{\max \text{эф}}$, и K_I , зная $[I]_0$.

8.5. Активность ферментов

Активность фермента определяется прежде всего химическим строением активного центра, зависит от концентрации, pH среды и температуры.

Зависимость скорости реакции (и, следовательно, активности фермента) от концентрации субстрата определяется уравнением (8.8); в начальный период времени, согласно (8.9), эта зависимость имеет линейный характер.

Установлено, что активные центры ферментов с изученным механизмом действия имеют в своем составе функциональные группы, способные присоединять или отщеплять протон. Константы ионизации этих групп лежат в пределах изменения рК ($= -\lg K$) от 3 до 12.

Причем активность проявляют только кислотно-основные группы фермента в необходимом для катализа состоянии ионизации. Активность фермента сильно зависит от pH раствора, причем для каждого фермента существует свой интервал значений pH, внутри которого активность фермента максимальная. Обычно оптимальные pH лежат в нейтральных или слабощелочных областях, хотя возможны и отклонения (для пепсина оптимум при pH=2, для аргиназы — при pH=10,2). Интервал оптимума активности, как правило, находится в пределах 0,2—0,4 единицы pH, но возможны отклонения, например, глюкозоредуктаза сохраняет высокую активность в интервале pH от 6 до 9.

От pH раствора зависят и кинетические параметры ферментативной реакции: предельная скорость v_{\max} и константа Михаэлиса K_M , причем во втором случае зависимость более сложная.

Появление оптимума рН объясняют разными причинами, но, по-видимому, главная из них связана с прохождением через максимум эффективной скорости распада фермент-субстратного комплекса.

Влияние температуры на скорость ферментативной реакции имеет сложный характер, связанный в том числе с проблемой термоллабильности фермента, поскольку положение максимума рН среды существенно зависит от температуры. Кроме того, при повышении температуры происходит изменение третичной структуры фермента, изменяющее геометрические параметры активного центра.

В результате повышения температуры наблюдается увеличение активности (скорости реакции) фермента до достижения максимального значения, обусловленное тепловой активацией химических процессов и температурной зависимостью концентраций активных форм фермента. При последующем увеличении температуры активность фермента убывает (скорость реакции уменьшается) в результате инактивации фермента, т. е. его тепловой денатурации, что приводит к уменьшению доли реально участвующих в реакции глобул фермента.

Температурный оптимум ферментативных реакций, как правило, имеет значение $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако возможны и отклонения в обе стороны: для α -амилазы он достигает $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как для люциферазы находится при $25-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Эффективные энергии активации для большинства ферментативных процессов не превышают, как правило, значений 50 кДж/моль .

Высокая активность ферментов по сравнению с неорганическими катализаторами объясняется рядом причин, в том числе существенным снижением в их присутствии энергии активации биохимической реакции. Например, реакция гидролиза мочевины ускоряется ферментом уреазы в 10^{14} раз по сравнению с обычным кислотным катализом.

Возникает вопрос, каким образом можно оценить активность фермента, эффективность его действия? Полный ответ на него возможен, если удастся рассчитать константы скоростей и энергии активации всех основных стадий изучаемого процесса. При отсутствии сведений о механизме реакции невозможно оценить константы скоростей элементарных стадий на основании «эффективных» кинетических параметров, определенных из опыта.

Чаще всего ограничиваются сравнением «эффективных» констант, входящих в кинетическое уравнение каталитической реакции. За меру активности фермента принимают значение константы k_2 (или $k_{\text{кат}}$), характеризующей скорость распада фермент-субстратного комплекса.

Однако для многих ферментов молекулярная масса неизвестна, поэтому для них нельзя рассчитать начальную концентрацию и, следовательно, согласно формуле (3.12), невозможно опреде-

лить значение k_2 . Поэтому Комиссия по ферментам ИЮПАК сформулировала следующие рекомендации для характеристики активности ферментов: за единицу количества фермента E принимают такое количество, которое катализирует превращение одного микромоля субстрата за 1 мин в стандартных условиях (298 К, оптимальный pH, субстратное насыщение).

Введены в употребление новые термины:

удельная активность (a): количество фермента в единицах E на 1 мг белка;

молекулярная активность (A): число молекул субстрата, превращаемых в продукты за 1 мин под действием 1 молекулы фермента в условиях субстратного насыщения. Отметим, что величина A равна k_2 .

Обе величины связаны между собой соотношением

$$A = 10^{-3} M a,$$

где a — в ферментных единицах E ; M — молекулярная масса фермента, г/моль.

Вместо термина «число оборотов» теперь предпочитают название «молекулярная активность» фермента. Для иллюстрации приведенных выше понятий рассмотрим следующий пример.

Пример 8.1. Неочищенный препарат содержит 20 мг белка на 1 мл. 10 мкл препарата катализируют превращение субстрата в 3 мкмоль продукта в объеме 0,5 мл за 1 мин при оптимальных условиях (pH, ионной силы, концентрации и температуры). Требуется рассчитать: а) начальную скорость реакции, выраженную в моль·л⁻¹·мин⁻¹; б) концентрацию фермента в условных единицах E , мл⁻¹; в) удельную активность фермента в единицах E на 1 мг белка.

Решение: а) $v = \frac{dn_p}{V dt} = \frac{3 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{0,5 \cdot 1} = 6 \cdot 10^{-3}$ (моль·л⁻¹·мин⁻¹);

б) из определения E и условий примера следует, что 10 мкл фермента позволяют получить три ферментных единицы. Находим концентрацию фермента:

$$C_{\Phi} = \frac{3}{10^{-2}} = 300 \text{ (единиц } E \cdot \text{мл}^{-1}\text{);}$$

в) из определения удельной активности и знания концентрации фермента (см. б) получим искомое значение a :

$$a = \frac{300 \text{ ед. } E \cdot \text{мл}^{-1}}{20 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}} = 15 \text{ (ед. } E \text{ на 1 мг белка).}$$

Сравнительная оценка активности различных ферментов во многих случаях затруднена, поскольку ферментативные реакции могут протекать по более сложным, чем схема Михаэлиса, механизмам. Рассчитываемые на основании опытных значений мак-

симальной скорости константы k_2 в таких случаях являются сложными функциями констант скоростей элементарных стадий реакции.

Использование при сравнительной оценке эффективности ферментов только одного критерия — константы k_2 , характеризующей скорость превращения фермент-субстратного комплекса в продукт, может оказаться недостаточным из-за компенсационного эффекта.

Установлено, что параметры уравнения Аррениуса (1.61)

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

A и E могут изменяться симбатно при переходе от одного катализатора к другому. Например, уменьшение константы скорости k в связи с уменьшением предэкспоненциального множителя может компенсироваться увеличением множителя $\exp[-E/(RT)]$, связанным с уменьшением энергии активации. Поэтому необходимо одновременно учитывать влияние двух параметров: температуры и энергии активации.

Большая осторожность требуется при сравнении активности ферментов и катализаторов других типов, так как каталитические реакции могут осуществляться по совершенно различным механизмам. Перспективным путем исследований представляется сопоставление функций, выполняемых отдельными группами в активных центрах ферментов и в растворе, а также сравнение механизмов ферментативного и гомогенного катализа.

Оказалось, что изомеразы, гидролазы, лиазы, трансферазы являются кислотно-основными катализаторами, и большинство ферментативных реакций протекают по механизмам общего кислотно-основного катализа.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие соединения получили название «ферменты»? Какова их природа?
2. С помощью каких типов структур характеризуют внутреннее устройство ферментов?
3. Какое понятие используют для объяснения каталитического действия ферментов? Охарактеризуйте его с точки зрения состава, строения, размеров.
4. Какой смысл вкладывают в термин «специфичность» фермента? Перечислите различные типы специфичности действия ферментов.
5. Дайте определения следующих величин: единица количества фермента; удельная активность; молекулярная активность фермента.
6. Какие факторы определяют активность фермента?
7. Каким образом рН среды влияет на активность фермента?
8. Зависит ли активность фермента от температуры? Ответ аргументируйте.

9. В чем заключается причина более высокой активности ферментов по сравнению с неорганическими катализаторами?

10. Перечислите основные классы, на которые подразделяют ферменты. Почему их классифицируют не по типу химического строения?

11. Какой механизм был предложен Михаэлисом для объяснения ферментативной реакции с одним субстратом?

12. Приведите аналитический вывод уравнения Михаэлиса—Ментен методом квазиравновесного приближения.

13. Получите это же уравнение, используя принцип стационарных концентраций.

14. Проанализируйте уравнение Михаэлиса—Ментен и объясните наблюдаемую на опыте закономерность перехода порядка реакции по субстрату от единицы до нуля.

15. Поясните физический смысл K_M . Как называется эта константа и при каком условии $K_M = K_S$ — субстратной константе? Характеризует ли K_M сродство фермента к субстрату?

16. В каком случае кинетический параметр v_{\max} играет роль фундаментального параметра?

17. Какую величину называют числом оборотов фермента?

18. Для определения параметров K_M и v_{\max} охарактеризуйте три графических способа:

а) $\frac{1}{v_0}$, $\frac{1}{S_0}$; б) $\frac{[S]_0}{v_0}$, $[S]_0$; в) v_0 , $\frac{v_0}{[S]_0}$.

19. Почему значения K_M и v_{\max} , полученные разными способами, полезно сравнивать между собой?

20. Всегда ли линейная зависимость, например, в координатах $(v_0^{-1}, [S]_0^{-1})$ означает, что реакция протекает по простейшему механизму, предложенному Михаэлисом и Ментен? Ответ поясните.

21. Какие вещества называются ингибиторами? Перечислите возможные типы обратимого ингибирования.

22. В каком случае ингибирование называется конкурентным? Укажите схематически механизм этого процесса, и выведите уравнение для начальной скорости ферментативной реакции в присутствии ингибитора.

23. Для конкурентного ингибирования покажите:

а) каким образом эффективная константа $K_{M\text{эф}}$ связана с K_M ;

б) каким путем можно определить K_I — константу ингибирования;

в) можно ли графически определить величины K_M , v_{\max} , $K_{M\text{эф}}$ и K_I на основании опытных данных в отсутствие и в присутствии ингибитора? Ответ поясните.

24. Какое ингибирование считают неконкурентным? Укажите схематически механизм этого процесса и выведите уравнение для начальной скорости ферментативной реакции в присутствии ингибитора.

25. Для неконкурентного ингибирования покажите:

а) какова связь между v_{\max} и $v_{\max\text{эф}}$ — эффективной скоростью реакции;

б) выражение для определения константы ингибирования, K_I ;

в) графический способ определения K_M , v_{\max} , $v_{\max\text{эф}}$ и K_I .

26. Какое ингибирование называют бесконкурентным? Укажите механизм такого процесса и получите уравнение для начальной скорости ферментативной реакции с участием ингибитора.

27. В случае бесконкурентного ингибирования покажите:

а) какова связь между K_M и $K_{M\text{эф}}$;

б) как связаны между собой v_{\max} и $v_{\max\text{эф}}$;

в) каким путем можно определить K_I ;

г) графический способ определения v_{\max} , $v_{\max\text{эф}}$, K_M , $K_{M\text{эф}}$ и K_I .

28. В каком случае ингибирование называется смешанным? Укажите механизм этого процесса и выведите уравнение для начальной скорости ферментативной реакции с участием ингибитора.

29. Для смешанного ингибирования покажите:

а) какова взаимосвязь между $v_{\max\text{эф}}$ и v_{\max} ;

б) как связаны между собой K_M и $K_{M\text{эф}}$;

в) графический способ определения v_{\max} , $v_{\max\text{эф}}$, K_M .

30. Что представляет собой самоингибирование? Какой вид имеет в этом случае зависимость начальной скорости реакции от концентрации субстрата?

ГЛАВА 9. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

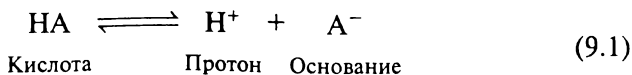
9.1. Теории кислот и оснований

Реакции в растворах часто ускоряются в присутствии веществ, относящихся к различным типам кислот и оснований: Аррениуса, Бренстеда, Льюиса и Усановича.

По определению С.Аррениуса (1884 г.), кислота — это соединение, образующее при диссоциации в водном растворе ионы водорода H^+ ; основание — это соединение, образующее при диссоциации в водном растворе гидроксид-ионы OH^- .

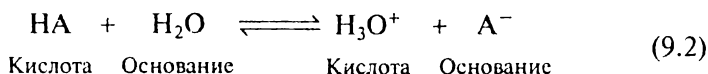
Одним из наиболее важных доказательств соответствия модели Аррениуса опыту оказались каталитические свойства кислот, которые теория электролитической диссоциации связала с концентрацией ионов водорода. К недостаткам теории Аррениуса следует отнести ее ограниченность, поскольку она применима только к водным растворам, исключая реакции, протекающие в органических растворителях и в газовой фазе.

По Дж. Бренстеду и Т. Лоури (1923 г.), кислота — это вещество, являющееся донором протона, а основание — вещество, являющееся акцептором протона. Кислота и основание, связанные уравнением



называются сопряженными. Протон в растворе обычно соединяется с молекулами растворителя, например в воде: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$. Если молекулы растворителя не способны ни присоединять, ни отдавать протоны, то растворенное вещество не проявляет ни кислотных, ни основных свойств, а сам растворитель называется апротонным.

Раствор кислоты в воде — наглядный пример системы, состоящей из двух пар сопряженных кислот и оснований:



первая сопряженная пара — HA и A^- , вторая — H_3O^+ и H_2O ; кислотами и основаниями, как это видно из примера, могут быть не только молекулы, но и ионы.

С позиций протонной теории определение понятия «основание» сильно отличается от определения Аррениуса: не требуется ни особого типа ионов, ни особого растворителя. Основаниями являются не только вещества, содержащие ионы гидроксила, но и такие, как пиридин, аммиак и др.

Отличие протонной концепции кислоты от теории Аррениуса состоит в том, что, по Бренстеду, кислота сохраняет свои свойства и в присутствии, и в отсутствие растворителя. Таким образом, протонная теория Бренстеда существенно расширила область кислотно-основных реакций.

По Г. Льюису (1938 г.), кислота — это акцептор неподеленной пары электронов, а основание — это вещество, являющееся донором электронной пары, которая может быть использована для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома. На примере реакции



видно, что H_2O является основанием, так как обладает свободной парой электронов, а SO_3 — кислотой, поскольку использует эту электронную пару.

Кислотами Льюиса являются такие соединения, как FeCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 ; основаниями — NH_3 , N_2H_4 , NO_3^- , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Было установлено, что кислотно-основные реакции Льюиса такого типа действительно могут быть проведены до конца в присутствии окрашенного индикатора так же, как титрование протонных кислот.

Теория Льюиса гораздо шире, чем предыдущие теории, однако она имеет и ряд недостатков:

неубедительная трактовка протонных кислот, таких как H_2SO_4 и HCl , поскольку они не могут присоединять электронную пару с образованием ковалентных связей;

несостоятельность в решении вопроса о силе кислот, поскольку, по Льюису, это зависит от особенностей реакции.

Примером, в котором кислоты Льюиса являются лучшими катализаторами, чем протонные кислоты, является реакция деполимеризации паральдегида в эфире.

При изучении гетеролитических реакций обычно используют термины: «электрофильность» и «нуклеофильность» для характеристики реакционной способности веществ. Частица, являющаяся донором пары электронов, называется нуклеофилом; другая частица называется электрофилом, так как выступает в качестве акцептора этой пары электронов.

По М. И. Усановичу (1939 г.), кислота — это вещество, способное отдавать катионы, соединяющиеся с анионами или электронами, или нейтрализующее основание с образованием соли. Основание — вещество, способное отдавать анионы или электроны, соединяющиеся с катионами, или нейтрализующее кислоты с образованием соли.

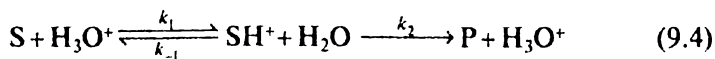
Можно считать, что теория Усановича является самой общей из всех изложенных выше теорий, она включает также и окислительно-восстановительные реакции как особый класс кислотно-основных реакций. Однако объединять кислотно-основные и окислительно-восстановительные процессы на практике мало продуктивно, их лучше разделять.

В теории Усановича обращается большое внимание на степень координационного насыщения центрального атома в соединении, а также учитывается влияние его положения в Периодической таблице Д. И. Менделеева. Например, центральным атомом в диоксиде серы является сера, которая координационно ненасыщена, поэтому способна присоединить анион, например O^{2-} , т. е. проявляет кислотные свойства.

9.2. Типы кислотно-основного катализа

В зависимости от природы катализатора различают несколько типов катализа.

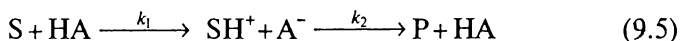
Специфический кислотный катализ. В этом случае катализаторами являются кислоты Аррениуса, т. е. ионы H_3O^+ , реакция протекает по схеме



Первая стадия, связанная с внедрением протона в реагирующую часть молекулы субстрата (S), протекает быстро. Вторая стадия, в которой образовавшийся катион SH^+ отщепляет протон с образованием продукта (P), протекает медленно и является лимитирующей стадией всего процесса.

По этому механизму протекают реакции гидролиза сложных эфиров и ацеталей, гидратации ненасыщенных альдегидов и алкенов, дегидратации третичных спиртов, кето-енольной изомеризации, инверсии сахарозы.

Общий кислотный катализ. Его отличие от специфического кислотного катализа состоит в том, что катализаторами процесса являются кислоты Бренстеда (НА), т.е. донором протона не является ион H_3O^+ ; реакция в этом случае протекает по схеме



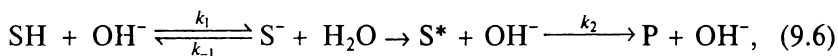
Причем медленной стадией является не распад иона SH^+ , а его образование, т.е. лимитирующей является первая стадия процесса.

По этому механизму протекают реакции переноса протона к атому углерода (разложение эфиров диазоуксусной кислоты, гидратация 4-метокси- α -метилстирола), отрыва протона от атома углерода (кето-енольные переходы), присоединения к карбонильной и карбоксильной группе (образование сложных эфиров и оснований Шиффа).

Электрофильный катализ. В этом случае катализаторами являются кислоты Льюиса. Объяснение роли кислот Льюиса как катализаторов связывают с образованием ими за счет донорно-акцепторной связи промежуточного соединения с одним реагентом, которое более легко вступает в реакцию с молекулами второго реагента благодаря наличию областей с повышенной или пониженной электронной плотностью.

По этому механизму протекают реакции Фриделя—Крафтса (алкилирования ароматического кольца в среде неполярного растворителя в присутствии AlCl_3), алкилирования бензола алкилгалогенами, хлорирования ароматического кольца, гидролиза сложных эфиров аминокислот в присутствии катионов переходных металлов.

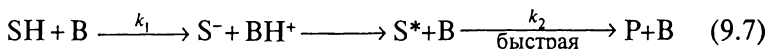
Специфический основной катализ. Катализаторами являются основания Аррениуса, т.е. гидроксид-ионы OH^- . Промежуточное соединение является анионом и образуется либо присоединением иона OH^- , либо путем отрыва протона от молекулы воды или другого реагента. Реакция протекает по схеме



где S^* — новое промежуточное соединение, причем первая стадия является быстрой, но вторая — медленной, т.е. лимитирующей весь процесс.

По этому механизму протекают реакции гидролиза сложных эфиров, гидратации альдегидов, альдольной конденсации, классические органические перегруппировки Кляйзена, Михаэля, Перкина.

Общий основной катализ. Отличие его от специфического основного катализа состоит в том, что катализаторами процесса выступают основания Бренстеда (В), т. е. акцептором протона не является ион OH^- . Другое отличие заключается в том, что медленной стадией процесса является образование промежуточного активного аниона по схеме



По этому механизму протекают реакции гидролиза эфиров, конденсации альдегидов, разложения нитрамида в водном растворе карбоновых кислот.

Нуклеофильный катализ. В этом случае катализаторами являются основания Льюиса, т. е. доноры электронных пар. Классическим примером реакции данного типа является гидролиз сложного эфира в присутствии имидазола. К нуклеофильным катализаторам относятся также анионы CN^- , ClO^- , NO_2^- , амины R_3N , R_2NH , RNH_2 .

Принято обозначать нуклеофильное бимолекулярное замещение символом $\text{S}_{\text{N}}2$, а нуклеофильное замещение, протекающее по типу мономолекулярной реакции, символом $\text{S}_{\text{N}}1$

Если в каталитической реакции одновременно участвуют:

кислота и основание Аррениуса, ее называют реакцией кислотно-основного катализа;

кислота и основание Бренстеда — это реакция общего кислотно-основного катализа;

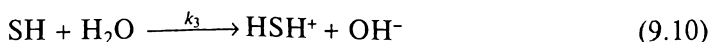
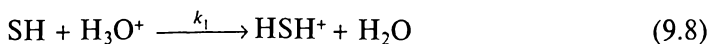
кислота и основание Льюиса — в этом случае имеем пример реакции электрофильно-нуклеофильного катализа.

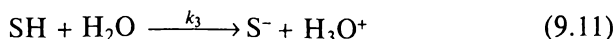
В особом случае, когда общий кислотно-основной или электрофильно-нуклеофильный катализ осуществляется одновременно путем тримолекулярного столкновения, речь идет о механизме, называемом пуш-пульным.

9.3. Кинетика реакций кислотно-основного катализа

Рассмотрим наиболее общий случай, когда реакция катализируется одновременно кислотами и основаниями Аррениуса (H_3O^+ , OH^-) и Бренстеда (H_2O).

Механизм такой реакции, состоящий из нескольких стадий, можно представить следующим образом:





Реагент SH участвует одновременно в четырех реакциях, отвечающих разным типам катализа. Скорость расходования реагента SH запишется так:

$$v_{\text{SH}} = v_1 + v_2 + v_3 + v_4 \quad (9.12)$$

или

$$\begin{aligned} v_{\text{SH}} &= -\frac{d[\text{SH}]}{dt} = k_{\text{каж}} [\text{SH}] = \\ &= (k_3 + k_4)[\text{H}_2\text{O}][\text{SH}] + k_1[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SH}] + k_2[\text{OH}^-][\text{SH}]. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Положим, что:

$(k_3 + k_4)[\text{H}_2\text{O}] = k_0$, где k_0 — константа скорости реакции взаимодействия реагента с водой (эту стадию часто рассматривают как некаталитическую);

$k_1[\text{H}_3\text{O}^+] = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$, где k_{H^+} — константа скорости реакции, катализируемой ионами водорода;

$k_2[\text{OH}^-] = k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$, где k_{OH^-} — константа скорости реакции, катализируемой ионами гидроксидов.

Кажущаяся константа скорости каталитической реакции в итоге примет вид

$$k_{\text{каж}} = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]. \quad (9.14)$$

С учетом ионного произведения воды, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ предыдущее соотношение можно представить следующим образом:

$$k_{\text{каж}} = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \frac{k'_{\text{OH}^-}}{[\text{H}^+]}, \quad (9.15)$$

где $k'_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-} K_{\text{H}_2\text{O}} (C^0)^2$; C^0 — стандартная концентрация.

Это общее уравнение позволяет рассмотреть все случаи катализа ионами водорода и гидроксидов. Различные возможности данного типа реакций были подробно изучены давно (А. Скрабал, 1927 г.) и представлены на рис. 9.1.

Наиболее общий случай (а) представлен линией, указывающей на три различные области рН, характеризующиеся прямыми отрезками, наклон которых соответственно равен -1 , 0 и 1 . В зависимости от значения рН наблюдается преобладание либо специфического кислотного, либо основного катализа, в промежуточной области преобладает каталитическое действие воды. По данному типу катализа протекает реакция мутаротации глюкозы.

В случае (б) каталитическое действие воды происходит очень медленно по сравнению с реакциями, катализируемыми ионами

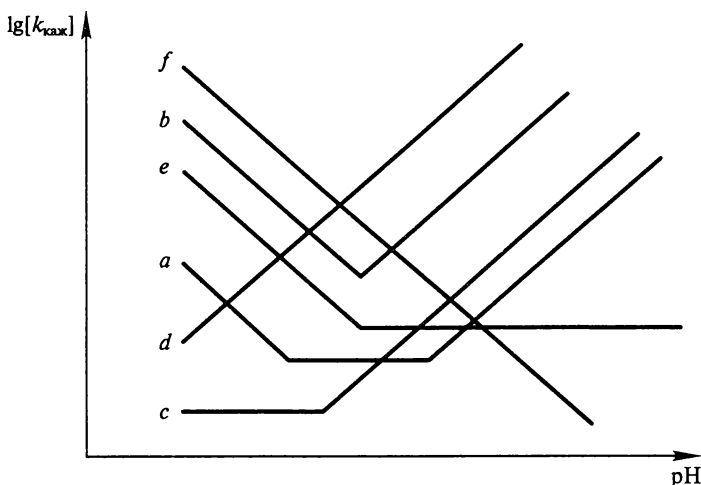


Рис. 9.1. Зависимость от рН логарифма кажущейся константы скорости реакций ($a-f$), катализируемых кислотой и/или основанием

H^+ и OH^- , горизонтальный участок кривой исчезает: существуют только два отрезка прямой (кривая b), которые пересекаются в точке, соответствующей минимальному значению кажущейся константы скорости. Точке минимума отвечают значения

$$[H^+]_{\min} = \left[\frac{k_{OH^-} K_{H_2O}}{k_{H^+}} \right]^{1/2} \quad \text{и} \quad pH = \frac{1}{2} \lg \left(\frac{k_{H^+}}{k_{OH^-} K_{H_2O}} \right). \quad (9.16)$$

Этому типу катализа отвечает реакция галогенирования ацетона.

Кривая (c) относится к реакции, катализируемой только ионами OH^- в растворах, когда рН имеет повышенные (> 7) значения.

Кривая (d) представляет случай, когда реакция всегда катализируется ионами гидроксила (OH^-).

Кривая (e) описывает случай реакции, катализируемой ионами водорода в растворах, когда рН имеет достаточно малые значения.

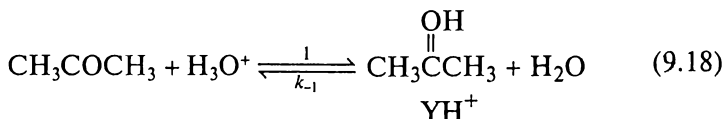
Кривая (f) представляет случай, когда реакция всегда катализируется ионами водорода.

Рассмотрим классический пример реакции галогенирования ацетона, детально исследованной В. Оствальдом в 80-х гг. XIX в.:



Реакция в кислой среде. Экспериментально установлено, что скорость реакции в этом случае пропорциональна концентрации ацетона и ионов гидроксония, но не зависит от концентрации галогена X_2 , поэтому был сделан вывод: X_2 не участвует в промежуточных стадиях процесса, в том числе и в самой медленной,

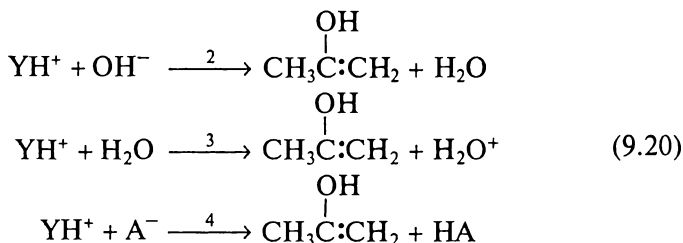
определяющей скорость реакции в целом. Ацетон существует в кетонной и енольной формах, причем первая является преобладающей. Процесс перехода кетонной формы в енольную, с которой быстро взаимодействует X_2 , осуществляется в два этапа. На первой стадии происходит быстрое и обратимое присоединение протона к карбонильному кислороду с образованием промежуточного соединения (YH^+) по схеме



Запишем выражение для константы равновесия

$$K_1 = \frac{[YH^+]}{[\text{кетон}][H_3O^+]}. \quad (9.19)$$

На последующих стадиях образуется енольная форма путем отрыва протона от одной из метильных групп промежуточного соединения YH^+ с помощью различных форм оснований, выступающих в качестве катализатора:



Скорость медленного этапа образования енола определяется суммой скоростей трех стадий

$$\frac{d[\text{енол}]}{dt} = k_2[YH^+][OH^-] + k_3[YH^+] + k_4[YH^+][A^-]. \quad (9.21)$$

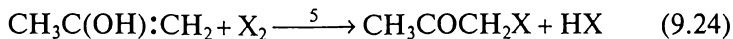
Подставляя в это соотношение концентрацию соединения YH^+ , выраженную через K_1 (см. 9.19), получим

$$\frac{d[\text{енол}]}{dt} = K_1[\text{кетон}][H_3O^+]\{k_2[OH^-] + k_3 + k_4[A^-]\}. \quad (9.22)$$

Обозначив $K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-]$ и $K_a[HA] = [H_3O^+][A^-]$, приходим к конечному уравнению скорости для медленного этапа образования енольной формы

$$\frac{d[\text{енол}]}{dt} = K_1[\text{кетон}]\{k_2 K_{H_2O} + k_3[H_3O^+] + k_4 K_a[HA]\}. \quad (9.23)$$

Последний этап реакции — взаимодействие X_2 с енольной формой



протекает очень быстро для $X_2 = Br_2$ и I_2 , поэтому общая скорость реакции галогенирования определяется лимитирующей стадией образования енольной формы, т.е. уравнением (9.23)

$$\frac{d[CH_3COCH_2X]}{dt} = [CH_3COCH_3] \{k_0 + k_H + [H_3O^+] + k_{HA}[HA]\} \quad (9.25)$$

где [кетон] = [ацетон], $k_0 = k_2 K_1 K_{H_2O}$, $k_H = k_3 K_1$ и $k_{HA} = k_4 K_1 K_a$.

Проанализируем полученное уравнение. Константа k_0 относится к некаталитической реакции, более точно она представляет вклад растворителя в реакцию катализа, так как стадии 1 и 2 могут протекать даже при $pH = 7$. Образование енола по стадии 2 не зависит от pH , как это следует из уравнения (9.20).

Слагаемое $k_H [H_3O^+]$ представляет вклад стадии 3 механизма образования енола и относится к специфическому кислотному катализу, в то время как $k_{HA}[HA]$ характеризует общий кислотный катализ и вклад стадии 4 с участием сопряженного основания A^- .

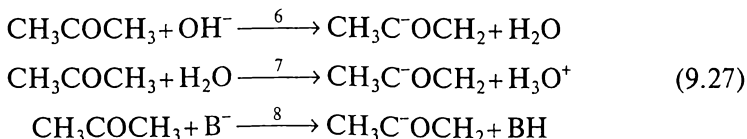
Опытное определение констант скорости k_0 , k_H и k_{HA} осложнено наличием среди продуктов реакции сильной кислоты HX . При отсутствии слабой кислоты, HA , кажущаяся константа скорости из (9.25) принимает вид

$$k_{\text{каж}} = k_0 + k_H [H_3O^+]. \quad (9.26)$$

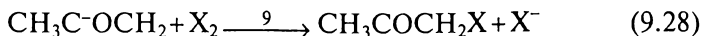
Строя график в координатах ($k_{\text{каж}}$, $[H_3O^+]$), по отрезку, отсекаемому на оси ординат, находят k_0 и по наклону прямой, k_H .

Если полагают, что катализатором является слабая кислота, опыты проводят с буферными растворами HA/A^- различной концентрации при постоянном значении pH . Зависимость опытной (кажущейся) константы скорости от концентрации будет иметь вид либо прямой, параллельной оси абсцисс, указывая этим на отсутствие катализа, либо прямой, положительный наклон которой равен k_{HA} .

Реакция катализируется основаниями. Механизм катализа будет иным, чем в кислотном катализе. Определяющим для скорости, т.е. самым медленным, является этап отрыва протона от молекулы ацетона с участием различных форм оснований:



На втором этапе галоген быстро реагирует с образовавшимся анионом



Выражение для скорости процесса примет вид

$$v = [\text{CH}_3\text{COCH}_3] \{k_7 + k_6[\text{OH}^-] + k_8[\text{B}^-]\}, \quad (9.29)$$

где константы k_7 , k_6 , k_8 оцениваются способом, аналогичным описанному выше для идентификации констант скорости реакции, катализируемой кислотами.

Кисотно-основной катализ. Если реакция катализируется только ионами H^+ и OH^- , используя уравнения (9.25) и (9.29), получим единое выражение для кажущейся константы скорости каталитической реакции

$$\begin{aligned} k_{\text{каж}} &= k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = \\ &= k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1}. \end{aligned} \quad (9.30)$$

Зависимость $\lg k_{\text{каж}}$ от pH на рис. 9.2 представляет собой кривую, аналогичную линии *a* на рис. 9.1.

При малых значениях pH в уравнении (9.30) преобладает второй член, наклон участка прямой равен минус единице; при больших pH, преобладает третий член, наклон прямолинейного участка

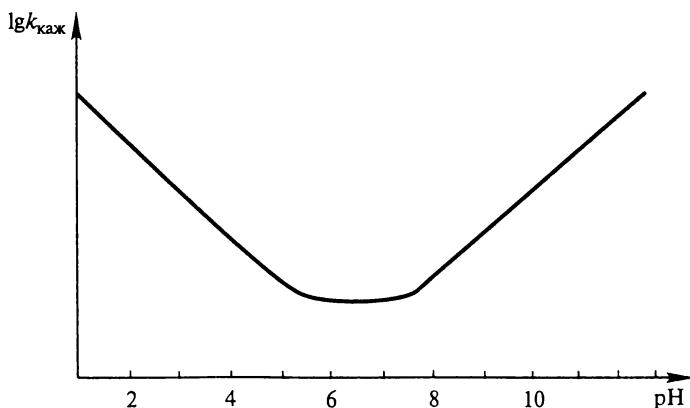


Рис. 9.2. Зависимость от pH логарифма кажущейся константы скорости.

Линейные участки соответствуют (слева направо) преобладанию каталитических механизмов под действием кислот, растворителя и оснований

равен 1, между этими значениями рН доминирующим будет первый член, в этом случае наклон прямой равен нулю, образуется плато.

9.4. Солевые эффекты в катализе

Правило Оствальда (1884 г.): сила каталитического действия кислот прямо пропорциональна их электропроводности. Этот вывод был сделан на основании установленной им корреляции между возрастанием константы скорости реакции и увеличением константы диссоциации слабой кислоты K_a . При этом все полностью диссоциирующие сильные кислоты обуславливали приблизительно одинаковое возрастание константы скорости катализируемой реакции.

С. Аррениус открыл два новых эффекта.

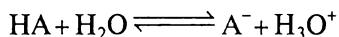
Первичный солевой эффект: каталитическое действие кислоты увеличивается при добавлении в раствор соли, не имеющей общего иона с этой кислотой.

Например, скорость инверсии тростникового сахара в присутствии уксусной кислоты существенно возрастает при добавлении 10 % (молярная доля) хлорида натрия.

Объяснение этого явления заключается в том, что при добавлении нейтральной соли увеличивается ионная сила раствора, соответственно и степень диссоциации электролита. Это приводит к увеличению концентрации ионов гидроксония и константы скорости каталитической реакции.

Вторичный солевой эффект: каталитическое действие слабой кислоты также увеличивается при добавлении в раствор ее соли (содержащей одноименный ион).

Первоначально считалось, что для слабой кислоты в качестве катализатора прибавление соли с одноименным анионом должно смещать равновесие реакции



с константой равновесия

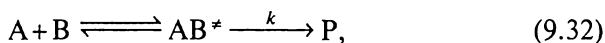
$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (9.31)$$

в сторону образования недиссоциированной кислоты и уменьшать каталитическое действие.

Однако С. Аррениус (1893 г.) показал, что это уменьшение существенно меньше ожидаемого по закону действующих масс. Объяснение этого эффекта связано также с увеличением ионной силы раствора при введении одноименного иона, что приводит к росту скорости кислотного катализа.

Количественное объяснение солевых эффектов и зависимости константы скорости реакции от ионной силы раствора связано с использованием уравнений Бренстеда — Бьеррума и различных приближений теории Дебая — Хюккеля.

Рассмотрим реакцию в растворе между ионами, которая может быть записана следующим образом:



где A , B — ионы, AB^* — активированный комплекс, P — продукт.

Константа скорости этой реакции, согласно теории активированного комплекса, выражается уравнением

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K_c^* = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B}. \quad (9.33)$$

В то же время термодинамическая константа равновесия активированного комплекса и исходных веществ для неидеальных систем выражается через активности и имеет вид

$$K^* = \frac{a_{AB^*}}{a_A a_B} = \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B} \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B} = K_c^* \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B}, \quad (9.34)$$

где a_i — активность соответствующих частиц; C_i — концентрации; γ_i — коэффициент активности.

Подставляя в формулу (9.33) выражение для K_c^* из формулы (9.34), получаем искомое уравнение Бренстеда — Бьеррума, которое в наиболее общей форме показывает причины отличия реакций в газе и растворе:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K_c^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^*}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^*}}, \quad (9.35)$$

где k_0 — константа скорости при бесконечном разбавлении, когда отношение коэффициентов активности равно единице.

Прямые количественные расчеты по уравнению (9.34) проводить нельзя, так как из-за отсутствия сведений о структуре и свойствах активированного комплекса в растворах нет данных о его коэффициенте активности. Однако уравнение (9.34) позволяет установить зависимость скорости реакции от различных свойств среды, влияющих на коэффициенты активности (химической природы частиц, их заряда, размеров и диэлектрической проницаемости).

Согласно первому приближению теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля, уравнение для определения среднего коэффициента активности γ_{\pm} имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -z_A z_B h \sqrt{I}, \quad (9.36)$$

где z_A, z_B — заряды ионов; $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ — ионная сила раствора;

C_i — концентрации ионов; h — постоянная, равная $\frac{1,826 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$;

ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Для реакции (9.32) при взаимодействии между ионом А с зарядом z_A и ионом В с зарядом z_B образуется активированный комплекс с зарядом $z_A + z_B$.

После логарифмирования уравнения (9.35) и подстановки в него значений коэффициентов активности из (9.36), получим

$$\begin{aligned} \lg \left(\frac{k}{k_0} \right) &= \lg \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^*}} = -h \left[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right] \sqrt{I} = \\ &= 2hz_A z_B \sqrt{I}. \end{aligned} \quad (9.37)$$

Для водного раствора при 25 °С постоянная h равна 0,51, следовательно, выражение (9.37) примет вид

$$\lg \left(\frac{k}{k_0} \right) = 1,02 z_A z_B \sqrt{I}. \quad (9.38)$$

Таким образом, при реакции между ионами в разбавленных растворах логарифм константы скорости является линейной фун-

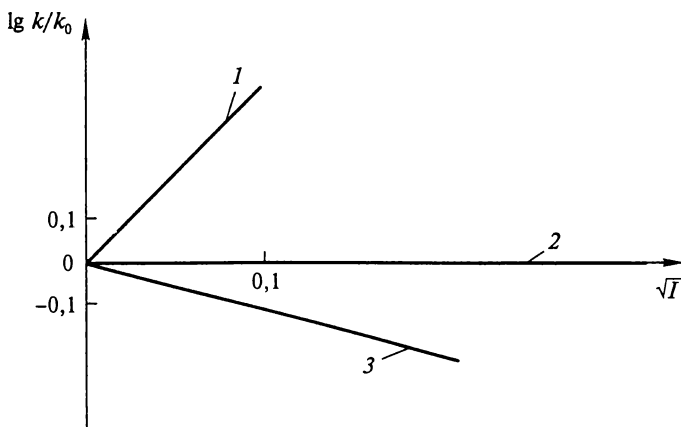


Рис. 9.3. Влияние заряда ионов на константу скорости:

1 — при $z_A z_B = 4$; 2 — при $z_A z_B = 0$; 3 — при $z_A z_B = -1$

кцией квадратного корня из ионной силы, как это показано на рис. 9.3.

Сущность вторичного солевого эффекта заключается в том, что посторонние электролиты, уменьшая коэффициенты активности ионов, увеличивают степень диссоциации слабого электролита, что приводит к росту концентрации иона, принимающего участие в реакции.

При увеличении ионной силы, особенно в присутствии многозарядных ионов, линейная зависимость $\lg(k/k_0)$ от \sqrt{I} нарушается, поэтому полезно использовать при расчетах второе и третье приближения теории Дебая — Хюккеля.

9.5. Корреляционные соотношения в катализе

Уравнение Бренстеда. Для реакций общего кислотно-основного катализа, катализируемых кислотами или основаниями одного гомологического ряда, Дж. Бренстед и Л. Педерсон (1925 г.) первыми предложили корреляционные уравнения между константами скорости и константами ионизации и основности соответствующих кислот и оснований в растворе.

$$k_{\text{НА}} = C_a K_a^\alpha \quad (9.39)$$

$$k_b = C_b K_b^\beta, \quad (9.40)$$

где $k_{\text{НА}}$ и k_b — константы скорости кислотного и основного катализа; C_a и α — константы, α обычно < 1 , для гомологического ряда кислот; C_b и β — константы, β обычно < 1 , для гомологической серии оснований; K_a и K_b — константы ионизации кислот и основности оснований.

Соотношения (9.39, 9.40) могут быть представлены в логарифмической форме:

$$\ln k_{\text{НА}} = \ln C_a + \alpha \ln K_a, \quad (9.41)$$

$$\ln k_b = \ln C_b + \beta \ln K_b. \quad (9.42)$$

Чтобы исключить из рассмотрения величину постоянной C , обычно проводят сравнительный анализ, используя эталонное или «отсчетное» состояние катализирующих процесс с одним субстратом кислот или оснований.

Для серии различных кислот и оснований получим

$$\frac{k_i}{k_1} = \left(\frac{K_i}{K_1} \right)^\alpha \quad (9.43)$$

или

$$\ln \frac{k_i}{k_1} = \alpha \ln \left(\frac{K_i}{K_1} \right). \quad (9.44)$$

Таким образом, зная pK_a для данной кислоты и используя уравнения (9.43) и (9.44), можно рассчитать константу скорости и скорость каталитической реакции без проведения эксперимента. Важная роль, которую уравнение Бренстеда сыграло в кинетике и катализе, обусловлена следующими причинами:

это уравнение позволяет (хотя и приближенно) перейти к анализу взаимосвязи энергий активации и теплот реакций, что является важной проблемой теории элементарных актов химических превращений;

по аналогии с этим уравнением, на его основе или независимо от него предложены другие корреляционные соотношения в физической органической химии (например, уравнение Гаммета).

Используя аппарат термодинамики и теории активированного комплекса, нетрудно показать, что константа скорости и константа ионизации кислоты связаны с соответствующей энергией Гельмгольца (поскольку речь идет только о реакциях в конденсированных фазах, когда ΔG совпадает с ΔF):

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta F^0}{RT} \right) \quad (9.45)$$

и

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^* = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{\Delta F^*}{RT} \right), \quad (9.46)$$

где ΔF^* — энергия Гельмгольца активации; ΔF^0 — энергия Гельмгольца диссоциации кислоты НА.

После последовательного логарифмирования уравнений (9.45), (9.46), подстановки полученных выражений в (9.41) и выделения постоянных величин в отдельное слагаемое получаем корреляционное соотношение

$$\Delta F^* = \text{const} + \alpha \Delta F^0; \quad (9.47)$$

т.е. уравнение связи между энергией Гельмгольца активации реакции (ΔF^*) и энергией Гельмгольца (ΔF^0), $0 < \alpha < 1$.

Уравнение (9.47) является достаточно точным и иногда выполняется при изменении K_i на 10 порядков в реакциях общего кислотного и общего основного катализа.

Существенно менее точным является корреляционное соотношение между энергиями активации и тепловыми эффектами реакций общего кислотно-основного катализа, хотя первоначально именно этот тип энергетических соотношений считался наиболее

важным. При постоянной энтропийной составляющей это уравнение связи имеет вид ($\alpha < 1$)

$$E_a = \text{const} + \alpha \Delta H; \quad (9.48)$$

Аналогичные уравнению (9.48) корреляционные соотношения были предложены и для других типов реакции. Д. Хориути и М. Поляни (1932 г.) при изучении замедленного разряда H_3O^+ на разных катодах получили уравнение

$$E = 0,5F\Delta\phi = 0,5Q, \quad (9.49)$$

где F — число Фарадея; $\Delta\phi$ — потенциал электрода; Q — теплота процесса.

Н. Н. Семенов (1955 г.) после обобщения большой экспериментальной базы данных по взаимодействию радикалов, атомов с валентно-насыщенными молекулами для реакций типа $A + BC \rightarrow AB + C$ предложил следующие приближенные соотношения между энергией активации E и теплотой реакции Q :

$$E = 48,1 - 0,25Q \quad (9.50)$$

для экзотермической реакции, E и Q в кДж/моль, и

$$E = 48,1 + 0,75Q \quad (9.51)$$

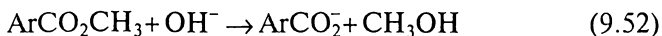
для эндотермической реакции.

Следует отметить, что сама форма записи соотношения (9.50) указывает на ограниченность области его применения: при $Q \geq 192,5$ кДж энергия активации становится отрицательной, что не имеет физического смысла. Н. Н. Семенов подчеркивал фундаментальное значение для химической кинетики соотношений Бренстеда и Поляни.

Несмотря на указанную выше ограниченность корреляционных соотношений, справедливых лишь в пределах отдельных групп реакций, соотношение Бренстеда имеет большое значение для явлений катализа, поскольку служит пока основным средством предвидения изменения скорости реакции при вариации состава и природы катализатора.

По Г. К. Борескову, это соотношение позволяет найти связь между скоростью каталитической реакции и энергией промежуточного взаимодействия при катализе и свести задачу предвидения каталитического действия к поискам зависимости энергии промежуточного взаимодействия от химического состава катализатора.

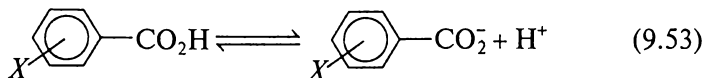
Уравнение Гаммета. Для многих реакций, например, для реакции гидролиза



возможно замещение отдельных атомных групп доноров или акцепторов электронов в различных участках ароматического коль-

ца без нарушения реакционного процесса. Объяснение изменений константы скорости в этих случаях связывают с эффектом влияния заместителей на изменение энергии активации реакции, которое зависит от природы и положения атомов заместителей.

Обычно равновесные измерения проводят быстрее и более точно, чем кинетические. Поэтому более удобно оценить эффект влияния различных заместителей на константу диссоциации для реакции (9.52):



Л. Гаммет в 1935 г. сформулировал правило: эффект влияния заместителя X на изменение энергии Гиббса реакции (9.53) линейно связан с его эффектом влияния на энергию активации реакции (9.52); следовательно существует корреляция между pK_a диссоциации кислоты и константой скорости реакции гидролиза.

Выразим параметр замещения следующим образом:

$$\delta_X = \lg K_a^x - \lg K_a^0 = pK_a^0 - pK_a^x, \quad (9.54)$$

где K_a^0 и K_a^x — константы ионизации незамещенной бензойной кислоты и X -замещенной кислоты.

В этом случае уравнение Гаммета примет вид

$$\lg(k_x/k_0) = \rho\delta_X \quad (9.55)$$

или

$$\lg k_X = \lg k_0 + \rho\delta_X, \quad (9.56)$$

где k_0 — константа скорости реакции, протекающей с незамещенным соединением; k_X — константа скорости реакции с X -замещенным соединением; ρ — постоянная, параметр реакции, который находят по наклону прямой, строя график зависимости $\lg k_X$ от δ_X . Смысл параметра ρ реакции можно лучше понять, комбинируя уравнения (9.54) и (9.55):

$$\rho = \frac{\lg(k_X/k_0)}{\lg(K_a^x/K_a^0)}. \quad (9.57)$$

Таким образом, ρ — это отношение эффекта влияния X на уменьшение энергии активации реакции (9.52) к эффекту, производимому в реакции (9.53) на понижение энергии Гиббса.

Значение и знак констант δ_X и ρ характеризуют тип реакционного превращения, позволяют оценить скорость протекания реакции. Например, рассчитав на основе известных для бензойных кислот значений параметров замещения δ_X постоянную ρ для конкретной реакции, можно затем использовать это значение для нахождения других δ_X констант. Уравнение Гаммета применимо только к ароматическим системам.

Уравнение Тафта. Корреляционное соотношение, внешне аналогичное уравнению Гаммета, было предложено Р. Тафтом для расчета констант скоростей реакций превращения алифатических соединений в зависимости от индуктивного эффекта заместителя:

$$\lg(k_X/k_0) = \rho^* \delta_X^*, \quad (9.58)$$

где k_0 — константа скорости для стандартного соединения, содержащего CH_3 — группу; k_X — константа скорости для X -замещенного соединения; ρ^* — константа реакции; δ_X^* — полярная константа заместителя.

Зная величину δ_X^* , которая является мерой электроноакцепторной способности заместителя, т. е. характеризует индуктивный эффект, можно найти величину ρ^* для различных серий реакций по наклону прямой, построенной в координатах ($\lg k_X$, δ_X^*).

Для нахождения значений δ_X^* использовалась реакция основного и кислотного гидролиза эфиров карбоновых кислот, так как оказалось, что разница между отношениями $\lg(k_X/k_0)$ для этих типов гидролиза пропорциональна индуктивному эффекту, т. е. δ_X^* . Тафт для расчета константы δ_X^* использовал соотношение

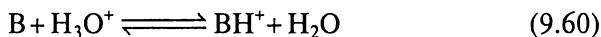
$$\delta_X^* = \frac{1}{2,5} \left[\lg \left(\frac{k_X}{k_0} \right)_{\text{осн}} - \lg \left(\frac{k_X}{k_0} \right)_{\text{кисл}} \right]. \quad (9.59)$$

На основании полученных значений δ_X^* и ρ^* и уравнения (9.59) можно сравнивать скорости реакций для X -замещенного соединения реакционной серии и стандартного соединения.

9.6. Функция кислотности Гаммета

Л. Гаммет предложил и разработал метод сравнения сильных протонных кислот в водных и неводных средах с помощью индикаторной шкалы кислотности.

Запишем реакцию ионизации индикатора — основания В:



для которой константа основности субстрата имеет вид

$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}. \quad (9.61)$$

Выразим отношение концентраций протонированной и непротонированной форм субстрата, используя соотношение (9.61):

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = K_b \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+}} = K_b h_0, \quad (9.62)$$

где множитель

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+}} = h_0, \quad (9.63)$$

где h_0 — это кислотность среды, которая характеризует ее способность передавать протон реагенту В.

Величина

$$H_0 = -\lg h_0 \quad (9.64)$$

называется функцией кислотности Гаммета. Обычно используют следующую форму записи этой функции:

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}, \quad (9.65)$$

где В — индикаторное основание, BH^+ — его протонированная форма; $pK_{\text{BH}^+} = -\lg K$ для диссоциации BH^+ .

Соотношение $\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$ можно измерить спектрофотометрически.

Если применять основания с очень низкой основностью (отрицательные значения pK), то можно расширить шкалу H_0 в область отрицательных значений.

В разбавленных растворах, когда $\gamma_{\text{B}} = \gamma_{\text{BH}^+} = 1$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ и $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{H}_3\text{O}^+}$, из соотношений (9.63) и (9.64) следует, что

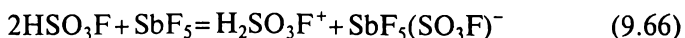
$$h_0 = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ и } H_0 = \text{pH}.$$

Функция Гаммета является аналогом pH в области значений 0—14 и за пределами этого интервала характеризует протонирующую способность среды. В концентрированных растворах кислот значения H_0 могут существенно отличаться от pH, о чем свидетельствуют следующие примеры:

кислота ...	$\text{H}_2\text{SO}_4(50\%)$	$\text{H}_2\text{SO}_4(97\%)$	HF(жидк.)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	HSO_3F
H_0	-3,4	-9,0	-11,0	-14,1	-15,0

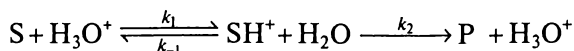
Смесь HSO_3F и SbF_5 в молярном соотношении 1:1 называют магической кислотой. Самое высокое значение H_0 получено для HSO_3F при содержании 7% SbF_5 : $H_0 = -19,4$.

Способность SbF_5 повышать кислотность HSO_3F в основном обусловлена равновесием



Сверхкислоты используют для разных целей, чаще всего для протонирования молекул, которые в обычных условиях не являются основаниями, например алифатических углеводов, алканов.

Функция кислотности Гаммета H_0 и соответственно h_0 могут быть использованы при описании кинетики специфического кислотного катализа. В этом случае реакция протекает по схеме (9.4)



Скорость реакции определяем по скорости образования продукта

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[SH^+]. \quad (9.67)$$

Для нахождения концентрации промежуточного соединения SH^+ используем соотношение (9.62) в виде $[SH^+] = K_b h_0 [S]$ и уравнение материального баланса по субстрату

$$[S]_0 = [S] + [SH^+]. \quad (9.68)$$

После подстановки $[S] = [S]_0 - [SH^+]$ в (9.62) и несложных преобразований получим

$$[SH^+] = \frac{K_b h_0 [S]_0}{1 + K_b h_0}. \quad (9.69)$$

Выражение для скорости реакции (9.67) с учетом (9.69) принимает вид

$$v = \frac{k_2 K_b h_0 [S]_0}{1 + K_b h_0} = k_{\text{каж}} [S]_0, \quad (9.70)$$

где

$$k_{\text{каж}} = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0} = \frac{k_2}{1 + (K_b h_0)^{-1}} \quad (9.71)$$

кажущаяся (опытная) константа скорости реакции.

Для определения констант k_2 и K_b удобно использовать графический способ: соотношение (9.71) запишем в обратных величинах

$$\frac{1}{k_{\text{каж}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_b} \frac{1}{h_0}. \quad (9.72)$$

Строя зависимость (9.72) в координатах $(\frac{1}{k_{\text{каж}}}, \frac{1}{h_0})$, находим по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, значение $\frac{1}{k_2}$, а по тангенсу угла наклона прямой — значение $\frac{1}{k_2 K_b}$, затем — численные значения каждой из констант k_2 и K_b .

Рассмотрим два предельных случая для соотношения (9.71).

Если $K_b h_0 \ll 1$, тогда $k_{\text{каж}} = k_2 K_b h_0$ и, логарифмируя последнее выражение, получим

$$\lg k_{\text{каж}} = \lg(k_2 K_b) + \lg h_0 = \lg(k_2 K_b) - H_0. \quad (9.73)$$

Графическое представление зависимости (9.73) в координатах ($\lg k_{\text{каж}}$, H_0) позволяет по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, найти только произведение величин $k_2 K_b$, но не каждую из констант в отдельности.

Если $K_b h_0 \gg 1$, в этом случае

$$k_{\text{каж}} = k_2. \quad (9.74)$$

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие соединения называются кислотами и основаниями Аррениуса? Приведите примеры. Перечислите недостатки теории электролитической диссоциации.

2. Дайте определения кислот и оснований по Бренстеду. Какие соединения называют сопряженными? В чем заключается отличие протонной теории от теории Аррениуса?

3. Дайте определение и приведите примеры кислот и оснований Льюиса. Каковы недостатки этой теории?

4. Сформулируйте определения кислот и оснований по Усановичу. Приведите примеры.

5. Какой принцип классификации используют в кислотно-основном катализе? Приведите механизмы катализа, характеризующие его различные типы.

6. Какой вид имеет уравнение для кажущейся константы скорости реакции кислотно-основного катализа? Проанализируйте различные случаи катализа ионами гидроксония и гидроксила.

7. Представьте графически зависимость от pH логарифма кажущейся константы скорости для различных реакций, катализируемых кислотой и/или основанием.

8. Укажите механизм процесса и выведите уравнение для общей скорости реакции галогенирования ацетона в кислой среде.

9. Укажите механизм процесса и выведите уравнение для общей скорости реакции иодирования ацетона, катализируемой основаниями.

10. В чем заключается правило Оствальда? На основании каких наблюдений оно было установлено?

11. Дайте определение первичного солевого эффекта и его объяснение.

12. В чем заключается вторичный солевой эффект и объяснение этого эффекта?

13. Выведите уравнение, описывающее зависимость константы скорости реакции от ионной силы раствора, используя уравнение Бренстеда — Бьеррума и первое приближение теории Дебая — Хюккеля.

14. Приведите корреляционное уравнение Бренстеда и поясните смысл входящих в него величин.

15. Покажите, используя теорию активированного комплекса и аппарат термодинамики, возможность получения различных «энергетических» корреляционных соотношений.

16. Приведите корреляционное уравнение Гаммета и поясните смысл каждого из его членов.

17. Какой вид имеет уравнение Тафта? Поясните смысл каждой из входящих в него величин и покажите, каким путем можно найти значения константы реакции ρ^* ?

18. Дайте определения терминов: «кислотность среды» h_0 , «функция кислотности Гаммета» H_0 . Как связаны между собой h_0 и $[H_3O^+]$, H_0 и pH ? Какие значения может принимать величина H_0 ?

19. Выведите уравнение для описания кинетики специфического кислотного катализа, проанализируйте его и покажите, каким образом можно определить значения входящих в это уравнение констант k_2 и K_b .

20. Выведите уравнение для описания кинетики специфического основного катализа, проанализируйте его и покажите, каким путем можно найти значения констант, входящих в это уравнение.

ГЛАВА 10. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

10.1. Общие положения

Гетерогенными называются реакции, участники которых и катализатор находятся в разных фазах.

В качестве катализаторов обычно используют твердые вещества (металлы, оксиды, соли и т.п.) и изучают в основном системы «газ—твердое тело» и «жидкость—твердое тело». Реже применяются жидкие катализаторы, которые представляют собой кислоты (H_2SO_4 или H_3PO_4), иногда растворы активных веществ в воде или органических растворителях. Например, при синтезе SO_3 из SO_2 и O_2 в производстве серной кислоты используют в качестве катализатора жидкий сульфованадат на поверхности носителя при температуре 450—550 °С.

Каталитическое действие в гетерогенном катализе связывают с наличием на поверхности твердых тел так называемых активных центров, природа и число которых часто неизвестны.

Впервые этот термин ввел Х.Тейлор (1925 г.), который, анализируя явления отравления, указал, что не вся поверхность катализатора однородна и каталитическая реакция протекает лишь на определенных участках поверхности, названных им активными центрами.

По Х.Тейлору, активные центры образуются на тех местах поверхности, где атомы слабее всего связаны с кристаллической решеткой металла, т.е. обладают большей или меньшей степенью координационной ненасыщенности.

В ряде случаев активные центры, в пересчете на единицу площади, могут составлять только незначительную долю поверхности катализатора, например, 4 % для некоторых алюмосиликатов. Однако, как показано в работах Г. К. Борескова по каталитической активности платины в реакции окисления SO_2 и силикагеля в реакции гидролиза хлорбензола, каталитическое действие может быть присуще и всем атомам поверхности.

Понятие активного центра не относят к жидким катализаторам, поскольку поверхность жидкости однородна и сами катализаторы не столь чувствительны к действию ядов.

Согласно химическому подходу к сущности каталитического действия, Г. К. Боресков называет катализатором вещество, изменяющее скорость химической реакции своим участием в образовании активированного комплекса одной или нескольких стадий химического превращения и не входящее в состав конечных продуктов.

При гетерогенном катализе механизм действия катализатора аналогичен по своей сути его действию в гомогенной системе: катализатор, благодаря промежуточному химическому взаимодействию с реагирующими веществами, открывает новый энергетически выгодный реакционный путь с минимальным активационным барьером. В отличие от гомогенного катализа при химическом взаимодействии на поверхности твердого катализатора происходит в силу ряда причин образование более сложных, часто многоатомных, промежуточных соединений. К этим причинам относятся:

физическая природа твердых катализаторов (они представляют собой либо совокупность кристаллов — металлы, оксиды и т. д., либо макромолекулы — силикагель или органический полимер, содержащие большое число атомов);

характер химического взаимодействия с реагирующими веществами в результате которого не происходит полного разрыва связей поверхностных атомов с остальными атомами катализатора;

неоднородность энергий связи при поверхностном взаимодействии, обусловленная нарушениями регулярности в строении поверхности, которые связаны с содержанием примесей или отклонениями от стехиометрии основного состава катализатора.

Наблюдаемые на опыте изменения гетерогенных катализаторов (их структуры и даже состава) вызваны взаимодействием с примесями или с основными компонентами реагирующих веществ и представляют собой побочные явления.

Очевидно, что эффективность гетерогенного катализатора определяется структурой и химическим составом поверхностного слоя, соответствием между химическими свойствами катализатора и реагирующих веществ.

Отметим, что в первой половине XX в. наблюдалось отрицательное отношение к химическому подходу в катализе. В 20 — 30-е гг.

были предприняты попытки объяснить явления гетерогенного катализа без учета химических свойств катализатора, главная роль отводилась его различным физическим свойствам.

К числу этих представлений следует отнести так называемую радиационную теорию катализа, электронную теорию, предложенную Л. В. Писаржевским, взгляды Х. Тейлора и Ф. Констебля на неоднородность поверхности. Их работы получили широкое, но одностороннее развитие, в результате чего появление каталитических свойств стали связывать исключительно со структурными нарушениями катализаторов.

Все эти взгляды, как и цепная теория катализа, предложенная в 50-е гг. Н. Н. Семеновым и В. В. Воеводским, представляют в настоящий момент лишь исторический интерес. Подробнее их изложение и анализ различных теорий катализа приведены в монографии Г. К. Борескова*.

В гетерогенном катализе за меру каталитической активности системы A принимают изменение скорости химической реакции при участии катализатора

$$A = v_{\text{кат}} - v_0(1 - \varphi), \quad (10.1)$$

где $v_{\text{кат}}$ и v_0 — скорости реакции соответственно в присутствии катализатора и в его отсутствие; φ — доля объема системы, приходящаяся на катализатор и недоступная для реагирующих веществ.

В случаях, когда вторым слагаемым в (10.1) можно пренебречь, получаем

$$A \approx v_{\text{кат}}. \quad (10.2)$$

Удельную активность гетерогенного катализатора a характеризуют скоростью, отнесенной к единице его поверхности, S

$$a = \frac{A}{S} \approx \frac{v_{\text{кат}}}{S}. \quad (10.3)$$

Впервые на это было указано в работах Г. М. Панченкова и К. В. Топчиевой, посвященных алюмосиликатным катализаторам.

Отметим, что активность связана прежде всего с величиной удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) катализатора, но не с массой или объемной концентрацией и возрастает, часто прямо пропорционально поверхности, с его измельчением.

Для однотипных катализаторов при одинаковом механизме процессов отношение удельных активностей катализаторов конкретной реакции можно принять равным отношению констант скоростей реакции.

В приближении равенства предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса для однотипных реакций это отношение принимает вид

* Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986.

$$\frac{a_2}{a_1} \approx \frac{k_2}{k_1} \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right). \quad (10.4)$$

Важное место в теории и практике гетерогенного катализа занимает «правило Борескова» о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности веществ. Исследования последних десятилетий показали, что удельная каталитическая активность (для ряда однокомпонентных оксидных и металлических катализаторов) не зависит от дисперсности активного компонента, степени его кристалличности и способа приготовления при неизменном составе катализатора.

Правило Борескова, выполняющееся, как правило, для стадийного механизма при повышенных температурах, базируется на представлениях о катализаторе и реагирующих веществах как единой каталитической системе, в которой химические превращения претерпевают не только реагенты под влиянием катализатора, но и катализатор изменяет свой состав и свойства в результате взаимодействия с реагентами. В результате под воздействием реакционной смеси устанавливается стационарный состав, определяющий удельную каталитическую активность, которая не зависит от исходного состояния поверхности катализатора, т.е. от условий его приготовления и предварительной обработки. Так для ряда металлов удельная каталитическая активность не изменяется вплоть до размеров кристаллов больше 3 нм.

В случае многокомпонентных катализаторов каталитические свойства часто обусловлены возникновением нового химического соединения, поэтому правило постоянства удельной каталитической активности следует относить к поверхности этого вещества, если оно образует отдельную фазу.

В последние десятилетия растет число исследований, связанных с созданием устойчивых каталитически активных соединений путем закрепления на поверхности носителей комплексов определенного состава, образования кластеров из нескольких одинаковых или различных атомов переходных металлов. В связи с этим представляет теоретический и практический интерес установление зависимости атомной каталитической активности компонентов этих соединений от их состава, строения и координационной насыщенности.

Хотя сущность гетерогенного катализа, химическая природа каталитического действия в основном определена и установлена, задача предвидения каталитической активности остается актуальной и наиболее сложной в теории катализа.

Перспективным для решения указанной задачи представляется путь использования корреляционных соотношений Бренстеда — Поляни (для однотипных катализаторов со сходным механизмом каталитических реакций) между изменением энергии акти-

вации и энергии определенных связей, характеризующих взаимодействие катализатора и реагентов. Речь идет прежде всего о связях, образующихся или разрывающихся при превращении активированного комплекса.

Следует отметить, что часто используемые в корреляционных соотношениях термодинамические характеристики катализатора и реагирующих веществ служат лишь средством приближенной оценки энергии этих связей.

10.2. Катализаторы в промышленных процессах

Промышленные катализаторы применяют обычно в форме гранул или цилиндров диаметром $\sim 10^{-3}$ м, которые должны обладать механической прочностью, пористостью и высокими значениями удельной поверхности.

1. Переходные металлы (особенно VIII группы) способны катализировать многие химические реакции гидрирования, дегидрирования, окисления важнейших промышленных процессов, например:

окисление NH_3 до NO на Pt в сплаве с Rh , Rd ;

гидрирование CO до CH_4 (Ni на Cr_2O_3 , Al_2O_3);

получение водорода конверсией метана с водяным паром и кислородом (Ni на носителях).

Ниже приведена принятая в литературе классификация переходных металлов по каталитическим свойствам.

A				B			C	D
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		Au

В группу А входят металлы, которые сильно хемосорбируют в диссоциативной форме органические молекулы, а также такие газы как N_2 и CO , обладающие высокой энергией связи. Скорости десорбции молекул с этих металлов малы, вследствие чего они обычно являются плохими катализаторами.

Металлы группы В являются, в частности, катализаторами реакции Фишера—Тропша ($\text{CO} + \text{H}_2$) и синтеза аммиака.

Металлы группы С катализуют скелетные реакции углеводородов, а также гидрогенизационные процессы. Так, медь обладает способностью гидрировать альдегиды, кетоны, органические кислоты.

Серебро является катализатором эпоксидирования этилена и окисления метанола в формальдегид.

Однако ни один из металлов группы D не способен катализировать химические реакции, требующие разрыва связей C—C или более прочных.

Условность приведенной классификации связана с тем, что, во-первых, границы между классами могут смещаться в зависимости от природы реагентов и условий проведения реакции; во-вторых, каталитические свойства металлов сильно зависят от способа приготовления катализаторов, влияющего на степень структурной неоднородности поверхности. Поэтому для металлических катализаторов влияние неоднородности поверхности на каталитические свойства исследовано наиболее подробно.

Укажем несколько путей приготовления катализаторов. Многие из них получают нанесением растворов солей металлов (например, Pt, Pd, Ni, Co) на пористые носители с высокоразвитой поверхностью (например, силикагель, алюмогель, уголь, оксид хрома(III) и т.п.), которые затем высушивают и обрабатывают водородом при 250—500 °C. Восстанавливаемый металл покрывает поверхность и поры носителя.

Аналогичным образом получают катализаторы, являющиеся по своей природе органометаллическими комплексами — металл-фталоцианины, которые используют в ряде реакций окисления в жидкой и газовой фазах.

Широко используемые в жидкофазных процессах гидрирования и дегидрирования олефинов катализаторы получают из сплавов Ni, Co, Fe, Cu с алюминием в соотношениях 1 : 1. Затем сплав металла с алюминием измельчают до частиц размером до 10^{-6} м и обрабатывают раствором щелочи. Остающийся после растворения Al металлический «скелет» обладает высокой механической прочностью.

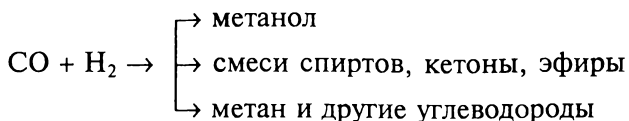
Ряд катализаторов в форме оксидов Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO получают осаждением растворимых солей в виде гидроксидов с последующим высушиванием и термической обработкой.

Рассмотрим подробнее несколько примеров промышленных каталитических процессов.

Синтез аммиака из азота и водорода в течение многих десятилетий осуществлялся на катализаторе Митташа — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 450—550 °C и давлении 200—500 атм. В этом режиме катализатор работает несколько лет, но при переходе к более высоким давлениям (до 1000 атм) — только 5—6 месяцев.

Современные достижения в этом процессе связаны не с химией синтеза, а главным образом с механикой — созданием турбокомпрессоров, которые позволяют уменьшить затраты на сжатие исходной смеси.

Реакция Фишера — Тропша



позволяет осуществлять синтез по разным направлениям в зависимости от выбора катализатора и скорости осуществления процесса. Процесс синтеза метанола проводят в аналогичной по типу аппаратуре, как и синтез аммиака, но изготовленной из нержавеющей стали, поскольку железо взаимодействует с монооксидом углерода(II), образуя $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Условия синтеза CH_3OH : 300—400 °С, 100—600 атм на катализаторах сложного «патентного» состава соединений меди, хрома и цинка. Синтез углеводородов осуществляют на сложных Co- и Ni-катализаторах.

Общий недостаток процесса заключается в невысокой селективности, что снижает его привлекательность по соображениям экологии.

2. Широкое применение в реакциях гидратации, дегидратации, изомеризации находят катализаторы кислотно-основного типа. К твердым кислым катализаторам относятся:

нелетучие минеральные кислоты (H_3PO_4 , H_3BO_3) на инертных носителях — силикагеле, угле, кизельгуре и т.д.;

натуральные минералы (монтмориллонит, каолинит, бентонит);

смешанные оксиды ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и т.п.);

соли сильных кислот (AlCl_3 , CuSO_4 , NiSO_4 , TiCl_4 и др.).

Примером является гетеролитический процесс гидратации олефинов в присутствии H_3PO_4 на носителе.

К твердым основным катализаторам относятся:

неорганические основания и амиды (NaOH , KOH , KNH_2 и т.п.), нанесенные на инертные носители;

неорганические соли и оксиды основного характера (BaO , CaO , MgO , K_2CO_3 , CaCO_3 и т.д.).

Существенное отличие каталитических реакций с твердыми кислотами и основаниями от аналогичных в растворах состоит в том, что если в растворе реакция протекает при одном значении функции кислотности Гаммета H_0 , то на поверхности твердых кислот и оснований существуют центры с различными значениями H_0 . Поэтому активность катализатора по целевому продукту будет пропорциональна концентрации активных центров некоторой оптимальной кислотности, как это наблюдается, например для реакции олигомеризации пропилена. В гетерогенном катализе, как и при гомогенном кислотном, имеют место реакции, специфически ускоряемые бренстедовскими или льюисовскими кислотами.

Некоторые реакции могут протекать по механизму бифункционального катализа, если на твердой поверхности существуют вбли-

зи друг друга кислотные и основные центры. Такой механизм предложил Д. Хориути для синтеза HCN из CO и NH₃ с катализатором на основе Al₂O₃ · ThO₂.

К гетерогенным кислотно-основным катализаторам следует отнести ионообменные смолы (иониты). Иониты — это сшитые полимеры, имеющие в своем составе функциональные ионогенные группы, которые могут генерировать катионы и анионы. Различают соответственно твердые кислоты — катиониты и основания — аниониты. Ионы H⁺ и OH⁻, нейтрализующие заряд ионогенных групп, называют противоионами, они подвижны и сольватированы. Реакции, катализируемые ионитами, аналогичны реакциям, ускоряемым растворимыми кислотами и основаниями. К недостаткам большинства ионитных катализаторов следует отнести их относительно низкую термическую стабильность, порядка 150—180 °С.

Особое место среди гетерогенных кислотных катализаторов занимают цеолиты, широко применяемые в процессах крекинга углеводородов и гидрокрекинга и многих других кислотно-основных процессах. Природные цеолиты — алюмосиликаты (их около 40), содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор. Общая химическая формула цеолитов Me_{2/n}O · Al₂O₃ · xSiO₂ · yH₂O, где Me — катион металла, *n* — его валентность.

Обычно в состав цеолитов в качестве катионов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами SiO₄ и AlO₄. Катионы компенсируют избыточный отрицательный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита. Пространственная решетка цеолитов является пористой, причем адсорбционные полости соединяются друг с другом входами — «окнами» строго определенного размера (от 0,3 до 1,0 нм). Этим объясняется наличие у цеолитов молекулярно-ситовых свойств, т. е. их способность взаимодействовать только с проникающими через «окна» в глубь полостей молекулами. Кислотостойкие природные цеолиты, в первую очередь высококремнистые формы типа морденита (отношение SiO₂:Al₂O₃ колеблется в интервале 8,3—10,7) и клиноптилолита нашли широкое применение в процессах очистки отходящих промышленных газов от NO_x, SO₂, NH₃, удаления соединений аммония из сточных вод, извлечения цезия из радиоактивных отходов. Наряду с адсорбционными свойствами клиноптилолит обладает высокой каталитической активностью в процессах нефтепереработки и органического синтеза, например, при гидрировании бензола в циклогексан, окислении этилена, деалкилировании толуола, гидрокрекинге.

Последние 50 лет широкое применение в адсорбции и катализе получили синтетические цеолиты. Большая заслуга в решении этой

проблемы принадлежит английскому физико-химику Р. Барреру, который осуществил синтез морденита, шабазита, фожазита и других цеолитов. Кислотные формы цеолитов впервые были получены Р. Баррером (1949 г.) путем окисления их аммонийных форм. Позже их стали получать термическим разложением аммонийных форм (после замещения катионов на группу NH_4^+) в вакууме. Например, для получения Н-формы морденита достаточно прогреть цеолит в течение одного часа при температуре 350°C . «Ультрастабильные» цеолиты способны выдерживать температуру до 1000°C , их получают деалюминированием каркаса гидротермальной обработкой при повышенной температуре ($\sim 400^\circ\text{C}$) исходных алюмо- и силикагелей.

Цеолиты в протонизированной форме и при замещении протона металлом функционируют как кислотные катализаторы, в декатионированной форме они являются льеисовскими кислотами.

Ангидридные формы кислотных форм цеолитов получают дегидратацией поверхностных гидроксильных групп алюмокремниевых кислот при их нагревании (различном для разных видов цеолитов и для достижения определенной степени дегидратации). В настоящее время цеолиты являются наиболее удобной для катализа формой алюмосиликатов, на основе которых создано большинство твердых кислотных катализаторов.

Например, одной из первых стадий переработки нефти является каталитический крекинг, при котором происходит разрыв $\text{C}—\text{C}$ связей в тяжелых углеводородах, их изомеризация, а также разрушение N- и S-содержащих соединений, что позволяет увеличить выход низкокипящих фракций нефти.

В этом процессе долгое время использовался катализатор Гудри (патент), в последние годы его заменили на современные катализаторы (синтетический цеолит + аморфный алюмосиликат + ионы PZn), что позволило повысить выход полезных продуктов на 30%.

Крекинг осуществляют при $450—500^\circ\text{C}$ в крайне неблагоприятных для катализатора условиях, препятствующих его длительному использованию. Современные катализаторы выдерживают до 1000 циклов.

Гидрокрекинг — это одновременно протекающие процессы крекинга, гидроочистки, изомеризации, осуществляемые на сульфиды ($\text{W}—\text{Ni}$) и ($\text{Co}—\text{Mo}$), нанесенных на твердые кислоты. Раньше использовали в качестве носителей кислотные формы монтмориллонитов, сейчас — катализаторы на основе цеолитов с добавками Pt , Pd , Ni , Co .

3. В промышленности катализаторы представляют собой, как правило, многокомпонентные и многофазные системы. Например, при получении водорода из CO и H_2O , а также при синтезе спиртов из CO и H_2 , используют оксидный медьцинкхромовый катализатор ($\text{CuO}—\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{ZnO}$).

Добавление к катализатору в небольших количествах веществ, называемых промоторами, повышает его активность за счет увеличения поверхности, избирательности и срока действия. Различают структурообразующие и модифицирующие промоторы. Первые препятствуют увеличению размеров кристаллов катализатора, стабилизируя его активную фазу от различных воздействий (Т, Р и др.). Например, добавка 1 % Al_2O_3 к катализатору синтеза аммиака увеличивает поверхность активного железа с 0,5 до 10 м^2 и препятствует ее уменьшению за счет спекания, которое приводит к уменьшению удельной активности.

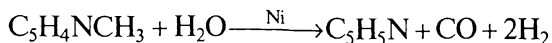
Модифицирующие промоторы влияют на строение и химический состав активной фазы катализатора. На примере реакции окисления метилпиридинов на ванадий-молибденовых оксидных катализаторах были изучены различные механизмы действия промоторов. Установлено, что оксиды Ag, Ni, Cu перестраивают решетку катализатора — твердого раствора основных компонентов; оксид кадмия за счет иона металла вызывает появление акцепторного дефекта; оксиды титана и никеля снижают прочность связи V—O и стабилизируют соотношение ионов $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$.

Среди многофазных катализаторов особый интерес представляют полифункциональные катализаторы, на которых можно проводить превращения, неосуществимые на исходных компонентах. Например, в последние годы большую роль в процессе риформинга бензиновых фракций играют бифункциональные Pt-катализаторы, нанесенные на γ - или η - Al_2O_3 . Механизм реакции дегидроциклизации парафинов заключается в том, что олефины, образующиеся по реакции дегидрирования на платине, затем циклизуются на кислотном катализаторе — оксиде алюминия. Добавляемый к катализаторам риформинга рений играет роль промотора.

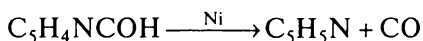
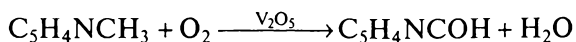
Провести грань между катализаторами на носителях и многофазными катализаторами непросто, так как носители, как правило, не являются полностью инертными. Примером чисто инертного носителя является пемза в серебряном катализаторе окисления метанола в формальдегид.

Определенный интерес представляют каталитические системы, получаемые путем механического смешения различных катализаторов. Например, смесь Al_2O_3 и силикагеля при условиях, когда взаимодействие между ними отсутствует, многократно увеличивает скорость реакции изомеризации окиси этилена по сравнению с действием каждого из компонентов.

Каталитические системы целесообразно применять к процессам, стадиями которых могут быть реакции, протекающие самостоятельно. Так, процесс деалкилирования пиридинов водяным паром на Ni-катализаторе протекает в одну брутто-стадию:



При использовании каталитической системы $V_2O_5—MoO_3—TiO_2 + Ni$ в присутствии воздуха протекает двухстадийный процесс, существенно более селективный:



Катализаторы очень чувствительны к действию ядов — некоторых веществ, присутствующих даже в малых количествах, которые необратимо сорбируются на поверхности катализатора и затрудняют доступ к ней реагирующих веществ. Это явление называют отравлением катализаторов.

К типичным каталитическим ядам относятся соединения H_2S , CS_2 , тиофен, тиоспирты, синильная кислота, оксид углерода(II), соединения фосфора, мышьяка и др.

Каждый катализатор имеет свой набор ядов. Например, даже малое содержание серы (0,01 %) в железе заметно снижает его каталитическую активность в синтезе аммиака, а увеличение количества серы до 0,1 % приводит к полной потере железом каталитических свойств.

Для оценки степени отравления катализатора обычно используют кривые отравления, точнее их начальные участки, аппроксимируемые по линейному закону, согласно эмпирическому уравнению

$$A_{отр.к}/A_0 = 1 - \alpha C, \quad (10.5)$$

где $A_{отр.к}$ — активность отравленного катализатора; A_0 — активность катализатора до отравления; α — коэффициент отравления, C — концентрация яда.

Снижение активности катализатора может происходить не только в результате действия ядов, но и из-за «старения» самого катализатора, которое связано с рядом процессов: перекристаллизации в поверхностном слое, наблюдаемой при высоких температурах; появления на поверхности катализатора других продуктов за счет протекания побочных реакций; изменения структуры или химического состава носителя и т. п.

Применение носителей в гетерогенном катализе способствует улучшению характеристик процессов, так как позволяет уменьшить расходование дорогостоящих катализаторов (Pt, Pd, Au, Ag, Os, Ir); увеличить в некоторой степени активность и избирательность катализатора (небольшой промотирующий эффект); повысить устойчивость адсорбционных или нанесенных катализаторов к температурным воздействиям (спекание) и к отравлению ядами по сравнению с массивными металлическими катализаторами.

10.3. Физическая адсорбция и хемосорбция

Исследования гетерогенного катализа показали, что каталитическая реакция протекает на поверхности катализатора, поэтому для объяснения существа вопроса необходимо прежде всего понимание процесса адсорбции. Напомним, что адсорбция — это процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на границе раздела фаз, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса, $\Delta G < 0$.

В гетерогенном катализе адсорбентом является катализатор, адсорбатом — молекула реагирующего вещества. Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию, хотя между ними нет четкой границы. Физическая адсорбция протекает уже при низких температурах достаточно быстро с малой энергией активации. По сути она аналогична конденсации при сжижении газа, т.е. в этом случае силы межмолекулярного взаимодействия слабы и аналогичны силам Ван дер Ваальса.

Величина физической адсорбции слабо зависит от химической природы адсорбата, но существенно возрастает при температурах, близких к температуре сжижения (или конденсации) адсорбата. Однако температурная область протекания физической адсорбции не может существенно превышать температуру конденсации адсорбата.

Физическая адсорбция, как правило, обратима, так как стандартная энтальпия адсорбции хотя и экзотермична, но невелика и лежит в пределах -10 , -50 кДж·моль $^{-1}$, только в некоторых случаях достигая -70 кДж·моль $^{-1}$. Однако невысокие значения теплоты адсорбции не являются достаточным основанием, чтобы считать адсорбцию физической, поскольку и для хемосорбции в редких случаях наблюдаются малые величины теплоты адсорбции.

Необходимо пояснить, почему физическая адсорбция всегда экзотермична, т.е. $\Delta H < 0$. Это объясняется тем, что энтропия в этом процессе уменьшается ($\Delta S < 0$), так как возрастает упорядоченность молекул в адсорбционном слое по сравнению с газовой или жидкой фазами. Очевидно, что для уменьшения энергии Гиббса адсорбции: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при отрицательных значениях ΔS величины ΔH должны быть экзотермичны, т.е. меньше 0 или термодинамические теплоты адсорбции, $Q > 0$.

В подтверждение сказанного выше приведем термодинамические характеристики физической адсорбции ряда веществ на саже:

для Ag при $T = 140$ К $\Delta S^0 = -79,4$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $\Delta H^0 = -8,9$ кДж·моль $^{-1}$;

для C₆H₆ при $T = 291$ К $\Delta S^0 = -97$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $\Delta H^0 = -36,2$ кДж·моль $^{-1}$.

Физическая адсорбция характеризуется невысокой специфичностью, так как ее величина слабо зависит от химического состава

поверхности катализатора. По этой причине удобно использовать физическую адсорбцию, например азота или аргона, для определения общей поверхности катализатора, формы и размера его частиц.

Температурная зависимость скорости физической адсорбции проявляется слабо, но количество адсорбированного вещества с ростом температуры быстро уменьшается (для $p = \text{const}$) в соответствии с принципом подвижного равновесия.

Хемосорбция представляет собой поверхностную химическую реакцию, которую можно рассматривать как химическое взаимодействие газа или растворенного вещества с поверхностью твердого катализатора, не сопровождающееся образованием объемной фазы.

В этом случае силы, удерживающие молекулы адсорбата на поверхности адсорбента, аналогичны химическим связям между атомами в молекуле, в результате чего происходит существенное перераспределение электронной плотности в адсорбированном комплексе, приводящее к ослаблению или разрыву некоторых связей в хемосорбированной молекуле.

Значения энтальпии хемосорбции, как и любой химической реакции, лежат в широком интервале, они превышают в большинстве случаев по абсолютной величине $100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, достигая, например, для хемосорбции O_2 на молибдене значения $\Delta H^0 = -720 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако при хемосорбции энтропия адсорбции не всегда меньше нуля, поэтому принципиально возможна хемосорбция с поглощением тепла ($\Delta H > 0$). Подтверждением этого служат надежные измерения для хемосорбции молекулы H_2 на пористом стекле: $\Delta H^0 \approx 30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Хемосорбция в отличие от физической адсорбции высоко специфична по отношению к химическому составу адсорбента, поэтому очень чувствительна к чистоте поверхности катализатора.

Хемосорбция может протекать не только при соприкосновении молекул реактива из газовой фазы с поверхностью катализатора, но и через промежуточную стадию физической адсорбции. В любом случае хемосорбция осуществляется через образование промежуточного активированного комплекса, энергия которого может существенно превышать энергию исходных веществ на величину энергии активации.

Температурная область протекания хемосорбции не имеет ограничений, она может происходить как при низких, так и при высоких температурах. С ростом температуры количество хемосорбированного вещества уменьшается, а скорость процесса возрастает согласно уравнению Аррениуса. В связи с высокой экзотермичностью большинства процессов хемосорбции десорбция может иметь место только при повышенных температурах.

Хемосорбция является обратимой, если при десорбции адсорбат переходит в газовую фазу в той же форме, какую он имел до

адсорбции. В ряде случаев хемосорбция необратима, поскольку при десорбции может происходить разрыв прочных хемосорбционных связей и переход в газовую фазу атомов твердого тела, связанных с адсорбатом. Например, кислород, хемосорбированный на вольфраме или молибдене, десорбируется при высоких температурах в виде оксидов в результате реакции сублимации. Адсорбция водорода на платине при 200 К (с образованием разных связей $\text{Pt}-\text{H}$) частично обратима, а частично — необратима.

В ряде случаев можно наблюдать оба типа адсорбции для одного и того же адсорбата: при пониженных температурах происходит физическая адсорбция, при высоких — хемосорбция. Промежуточная область характеризует процесс перехода от физической адсорбции к хемосорбции, который обычно сопровождается ростом количества адсорбированного вещества с повышением температуры. Например, величина адсорбции водорода на меди уменьшается в интервале температур 70—100 К, затем увеличивается с ростом температуры до 450 К, выше этой температуры снова уменьшается.

Из вышесказанного следует, что отличие физической адсорбции от хемосорбции можно установить с помощью ряда критериев, проводя сравнение энергий и энтальпий активации, температурных интервалов процессов, зависимости скорости адсорбции от температуры. Однако более однозначным критерием является сравнение температурных зависимостей скорости десорбции для обоих процессов. Поскольку энергия активации десорбции равна сумме энергии активации адсорбции и теплоты адсорбции, очевидно, что слабая зависимость скорости десорбции от температуры наблюдается только при небольших величинах энергии активации и теплоты адсорбции. Это характерно для физической адсорбции.

Из двух процессов адсорбции только хемосорбция приводит к заметному изменению энергетического состояния адсорбированной молекулы и существенному увеличению ее реакционной способности за счет снижения энергии активации, что и объясняет каталитический эффект. Однако физическая адсорбция может предшествовать хемосорбции и являться стадией каталитического процесса.

10.4. Адсорбционная теория Лэнгмюра

Для количественного рассмотрения процесса хемосорбции удобно использовать модель адсорбционного слоя, впервые предложенную Лэнгмюром. Основные ее допущения:

поверхность адсорбента состоит из определенного числа одинаковых адсорбционных центров, вероятность адсорбции на всех

центрах одинакова (энергетически однородная поверхность и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности);

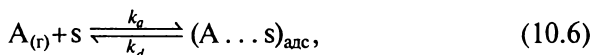
каждый адсорбционный центр может удерживать только одну частицу (молекулу или атом), поэтому процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности раздела фаз слоя толщиной в одну молекулу (мономолекулярный адсорбционный слой);

силами притяжения и отталкивания между молекулами или атомами, адсорбированными на соседних центрах, можно пренебречь.

На основании этих допущений должен выполняться следующий кинетический закон действующих поверхностей: скорость адсорбции пропорциональна числу столкновений молекул адсорбата со свободными адсорбционными центрами на поверхности адсорбента; скорость десорбции пропорциональна числу занятых мест на поверхности; скорость реакции между адсорбированными молекулами пропорциональна произведению величин адсорбции каждого из веществ.

Рассмотрим несколько механизмов адсорбции.

1. Процесс хемосорбции вещества А из газовой фазы схематически можно представить следующим образом:



где s — свободный адсорбционный центр поверхности адсорбента; $(A \dots s)_{\text{адс}}$ — адсорбированная частица А или «заполненный» центр адсорбции; k_a — константа скорости адсорбции частицы А; k_d — константа скорости десорбции.

Для вывода кинетического уравнения этой реакции введем понятие степени заполнения поверхности или доли занятых адсорбированными молекулами центров

$$\Theta = \frac{a}{a_m}, \quad (10.7)$$

где a — величина адсорбции при заданном давлении; a_m — предельная величина адсорбции, равная емкости монослоя.

Согласно закону действующих поверхностей скорость адсорбции v_a пропорциональна доле свободной поверхности и давлению газа

$$v_a = k_a p (1 - \Theta), \quad (10.8)$$

где $(1 - \Theta)$ — доля свободной поверхности.

Скорость десорбции пропорциональна степени заполнения

$$v_d = k_d \Theta. \quad (10.9)$$

В целом адсорбция протекает со скоростью

$$v = v_a - v_d = k_a p (1 - \Theta) - k_d \Theta \quad (10.10)$$

После установления равновесия между газовой и адсорбционной фазами $\nu=0$, следовательно,

$$k_a p(1 - \Theta) = k_d \Theta. \quad (10.11)$$

Решая соотношение (10.11) относительно Θ и вводя константу адсорбционного равновесия

$$K = \frac{k_a}{k_d}, \quad (10.12)$$

получаем известное уравнение изотермы Лэнгмюра:

$$\Theta = \frac{a}{a_m} = \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (10.13)$$

Часто вместо K используют введенную автором теории величину b , которую называют адсорбционным коэффициентом вещества А. Для обратимой адсорбции b имеет физический смысл константы равновесия между веществом на поверхности и в газовой фазе

$$K = b = e^{\frac{-\Delta G_{\text{адс}}^0}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_{\text{адс}}^0}{R}} e^{\frac{-\Delta H_{\text{адс}}^0}{RT}} = b_0 e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (10.14)$$

где b_0 — коэффициент, связанный с энтропией адсорбции; $\Delta G_{\text{адс}}^0$ — энергия Гиббса адсорбции; $\Delta H_{\text{адс}}^0$ — энтальпия адсорбции; Q — теплота адсорбции.

И.Лэнгмюр получил свое уравнение в 1918 г. кинетическим путем, изложенным выше. Покажем, что оно может быть легко выведено термодинамически.

Для реакции (10.6) условие адсорбционного равновесия выразим через химические потенциалы исходных и конечных компонентов

$$\mu_A + \mu_S = \mu_{AS}.$$

Значения химических потенциалов имеют следующий вид:

для газовой фазы $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$, где p — давление компонента А в газовой фазе; p^0 — стандартное давление, его можно опустить, если давление измеряется в бар или атм; $p^0=1$:

для свободных адсорбционных центров $\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln(1 - \Theta)$

для занятых адсорбционных центров $\mu_{AS} = \mu_{AS}^0 + RT \ln \Theta$.

Из условия адсорбционного равновесия получаем

$$\mu_A^0 + RT \ln p + \mu_S^0 + RT \ln(1 - \Theta) = \mu_{AS}^0 + RT \ln \Theta,$$

откуда путем перегруппировки слагаемых находим

$$RT \ln \frac{\Theta}{(1-\Theta)p} = \mu_A^0 + \mu_S^0 - \mu_{AS}^0 = -\Delta G_{\text{алс}}^0,$$

где $\Delta G_{\text{алс}}^0$ — изменение энергии Гиббса при адсорбции.

Очевидно, что выражение под логарифмом в полученном уравнении $\frac{\Theta}{(1-\Theta)p}$ имеет физический смысл адсорбционной константы равновесия (достаточно вспомнить, что $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$). Следовательно,

$$\frac{\Theta}{(1-\Theta)p} = K.$$

Решая полученное уравнение относительно величины θ , которую нельзя непосредственно измерить, приходим к уравнению Лэнгмюра

$$\Theta = \frac{a}{a_m} = \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Если равновесное давление остается достаточно малым, т.е. выполняется условие $Kp \ll 1$, тогда (10.13) переходит в

$$\Theta = Kp. \quad (10.15)$$

В этом случае Θ растет пропорционально давлению и по наклонной касательной к начальному участку прямой в координатах (Θ, p) находят величину K .

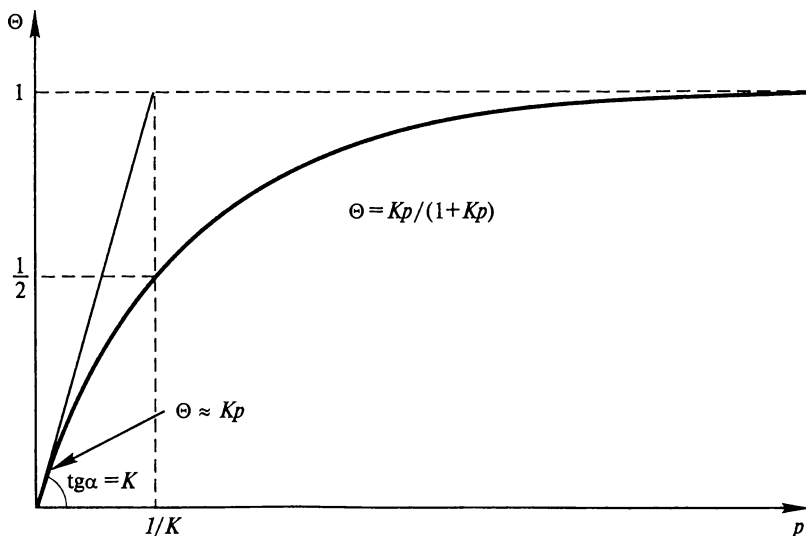


Рис. 10.1. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Если равновесное давление достаточно велико, чтобы выполнялось условие $Kp \gg 1$, получаем

$$\Theta = 1. \quad (10.16)$$

Величина Θ перестает зависеть от давления, это означает, что поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем, наступает состояние насыщения.

Как видно из рис. 10.1, при значении $p = \frac{1}{K}$, $Kp = 1$ и степень заполнения Θ равна $\frac{1}{2}$; причем касательная достигает значения

$$\Theta = 1 \text{ именно в точке } p = \frac{1}{K}.$$

Для нахождения параметров уравнения Лэнгмюра — величин a_m и K , обработку экспериментальных данных по зависимости адсорбции a от давления p можно проводить тремя способами:

а) записав уравнение (10.13) в обратных величинах $\frac{1}{a}$ и $\frac{1}{p}$, получим

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{Ka_m} \frac{1}{p}. \quad (10.17)$$

Из графика, построенного в координатах $(\frac{1}{a}, \frac{1}{p})$, легко находим a_m по отрезку l , отсекаемому прямой на оси ординат $a_m = \frac{1}{l}$, и K — по тангенсу угла наклона прямой и указанному значению a_m

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{Ka_m} \text{ и } K = \frac{l}{\operatorname{tg} \alpha};$$

б) преобразуем уравнение (10.15), умножая обе его части на p ,

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{Ka_m} + \frac{1}{a_m} p. \quad (10.18)$$

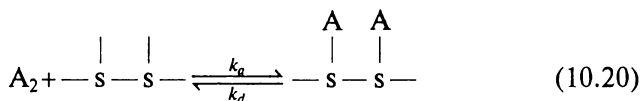
Строя линейную зависимость $\frac{p}{a} = f(p)$, находим a_m по тангенсу угла наклона прямой $a_m = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}$ и рассчитываем K , используя полученное значение a_m и величину отрезка l , отсекаемого прямой на ординате $\frac{1}{Ka_m} = l$ и $K = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{l}$;

в) уравнение Лэнгмюра, умножив обе части уравнения (10.17) на $a_m a$, можно представить в виде

$$a = a_m - \frac{1}{K} \frac{a}{p}. \quad (10.19)$$

Строя график в координатах $(a, \frac{a}{p})$, находим a_m по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, $a_m = l$ и K по тангенсу угла наклона прямой $K = -\frac{1}{\text{tg}\alpha}$.

2. Рассмотрим случай, когда адсорбция молекулы A_2 сопровождается ее диссоциацией на атомы. Схема этого процесса выглядит так:



Запишем выражения для скорости адсорбции

$$v_a = k_a p(1 - \Theta_A)^2 \quad (10.21)$$

и скорости десорбции

$$v_d = k_d \Theta_A^2. \quad (10.22)$$

При равновесии $k_a p(1 - \Theta_A)^2 = k_d \Theta_A^2$. Решая это соотношение относительно Θ_A , полагая $K = \frac{k_a}{k_d}$, получим

$$\frac{\Theta_A}{1 - \Theta_A} = (Kp)^{1/2} \quad (10.23)$$

или

$$\Theta_A = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}}. \quad (10.24)$$

В начальный момент времени, $Kp \ll 1$, следовательно $\Theta_A \sim p^{1/2}$. В дальнейшем для нахождения параметров уравнения (10.24), удобно использовать линейную зависимость в виде

$$\Theta_A^{-1} = 1 + (Kp)^{-1/2} \quad (10.25)$$

3. Рассмотрим случай, когда при одновременной адсорбции двух газов происходит их конкуренция за адсорбционные центры. Пусть Θ_A и Θ_B — степени заполнения поверхности соответственно молекулами А и В (без их диссоциации), p_A и p_B — парциальные давле-

ния этих газов. Выражения для скоростей адсорбции и десорбции примут вид:

$$v_{a,A} = k_{a,A} p_A (1 - \Theta_A - \Theta_B); \quad (10.26)$$

$$v_{a,B} = k_{a,B} p_B (1 - \Theta_A - \Theta_B); \quad (10.27)$$

$$v_{d,A} = k_{d,A} \Theta_A; \quad (10.28)$$

$$v_{d,B} = k_{d,B} \Theta_B. \quad (10.29)$$

В условиях равновесия ($v_a = v_d$), обозначив через $K_A = \left(\frac{v_a}{v_d} \right)_A$ и $K_B = \left(\frac{v_a}{v_d} \right)_B$ и решая систему уравнений относительно Θ_A и Θ_B , получим

$$\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}; \quad (10.30)$$

$$\Theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}. \quad (10.31)$$

Если $K_A p_A$ и $K_B p_B \ll 1$, тогда $\Theta_A \sim p_A$ и $\Theta_B \sim p_B$.

Если один из газов сильно адсорбируется, например $K_A p_A \gg 1 + K_B p_B$, тогда $\Theta_A = 1$ и $\Theta_B \sim \frac{p_B}{p_A}$, т.е. адсорбция вещества В замедляется адсорбцией А.

10.5. Нелэнгмюровские изотермы адсорбции

Эксперимент показывает, что во многих случаях реальные изотермы не описываются уравнением Лэнгмюра. По-видимому, модель «идеального адсорбированного слоя», в котором поверхность адсорбента уподобляется шахматной доске, оказывается заметно упрощенной.

Причинами, объясняющими эти отклонения в рамках модели Лэнгмюра, являются энергетическая неоднородность поверхности реальных катализаторов, что приводит к зависимости теплот адсорбции от степени заполнения поверхности адсорбента: уменьшению теплоты адсорбции по мере увеличения степени заполнения; наличие сил притяжения и отталкивания между адсорбированными молекулами.

Рассмотрение моделей адсорбции, учитывающих указанные выше причины, выходит за рамки данного пособия, поэтому ограничимся упоминанием ряда полезных уравнений для описания реальных изотерм адсорбции.

Изотерма Генри

$$\Theta = Kp \quad (10.32)$$

в ряде случаев представляет собой начальный участок изотермы Лэнгмюра и выполняется в небольшом интервале степеней заполнения.

Изотерма Фрейндлиха

$$\Theta = C_1 p^{1/C_2}, \quad (10.33)$$

где C_1 и C_2 — постоянные, $C_2 > 1$; часто используется для описания хемосорбции газов на металлах в области средних заполнений ($0,3 \leq \Theta \leq 0,7$).

Логарифмическая изотерма, получившая в иностранной литературе название изотермы Темкина:

$$\Theta = c_1 \ln(c'p) \quad (10.34)$$

или

$$\Theta = C_1 + C_2 \ln p, \quad (10.35)$$

где c_1 , c' и C_1 , C_2 — постоянные.

Полезно отметить, что эмпирические уравнения (10.33) и (10.34) можно получить как в предположении неоднородности поверхности, так и при учете сил межмолекулярного взаимодействия.

Несмотря на то что соотношения (10.33 и 10.34) являются только экстраполяционными формулами, так как $a_i \rightarrow \infty$ при $p \rightarrow \infty$, они часто используются в некотором интервале заполнения вблизи $\Theta_A \sim 0,5$ для описания медленного роста адсорбции при изменении парциального давления на несколько порядков.

При физической адсорбции, если энергии межмолекулярных связей соизмеримы, после насыщения первого адсорбционного слоя наступает полимолекулярная адсорбция с образованием второго и последующих адсорбционных слоев. Полимолекулярная адсорбция имеет место во многих процессах с участием органических соединений при повышенных давлениях.

Удобную модель для описания полимолекулярной адсорбции паров на мезо- и макропористых адсорбентах предложили С. Бруннауэр, П. Эммет и Э. Теллер. Ее основные допущения состоят в следующем: учитывается только минимальная совокупность парных взаимодействий молекул, которая может привести к возникновению полимолекулярного слоя;

при значительной разнице в теплотах адсорбции первого и последующих адсорбционных слоев принимается, что

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_{\text{конд}} = p_s^{-1}, \quad (10.36)$$

где K_i — константа равновесного взаимодействия пары частиц во втором и далее слое; $K_{\text{конд}}$ — константа равновесия процесса конденсации; p_s — давление насыщенного пара сорбата при температуре опыта;

полагают, что $K_i \gg K_{\text{конд}}$, считая, что взаимодействие адсорбент — адсорбат сильнее, чем взаимодействие адсорбат — адсорбат. Здесь K_1 — константа адсорбционного равновесия в первом «ленгмюровском» слое. Для удобства математического решения задачи в качестве ее параметра используют соотношение

$$K_1/K_{\text{конд}} = K_1 p_s = C \gg 1. \quad (10.37)$$

Некорректность предложенной авторами модели привела к термодинамически некорректному уравнению, которое описывает опытные данные в узком интервале изменения относительного давления. Однако несмотря на эти недостатки, уравнение полимолекулярной адсорбции (БЭТ), предложенное авторами, в течение полувека было единственным уравнением, позволяющим количественно описывать полимолекулярную адсорбцию паров и оценивать площадь поверхности адсорбентов. Обратим внимание на то, что это уравнение относится к случаю, когда экспериментально измеряемая избыточная адсорбция может быть приравнена к абсолютной.

Уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ, полученное путем несложных математических операций, имеет следующий вид:

$$a = \frac{a_m C (p/p_s)}{(1 - p/p_s) [1 + (C - 1)(p/p_s)]}. \quad (10.38)$$

Для определения параметров a_m и C уравнение БЭТ приводят к линейному виду

$$y = \frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \frac{p}{p_s}. \quad (10.39)$$

Строя графическую зависимость в координатах $(y, \frac{p}{p_s})$, находят величину отрезка, отсекаемого на оси ординат, $l = \frac{1}{a_m C}$, и тангенс угла наклона прямой

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{C - 1}{a_m C} = (C - 1)l.$$

С помощью этих данных легко найти искомые параметры

$$a_m = (l + \operatorname{tg} \alpha)^{-1} \quad \text{и} \quad C = 1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha}{l}.$$

Знание a_m , что является целью расчета, позволяет рассчитать доступную поверхность адсорбента S , если известна эффективная

площадка s , занимаемая молекулой адсорбата в плотном слое: $S = a_m s N_A$.

Принято считать, что уравнение БЭТ можно применять для определения поверхности с точностью 5—10 %, если $C > 40$. В этих условиях описание полимолекулярной адсорбции до значений $p/p_s < 0,3—0,4$ с помощью уравнения БЭТ является достаточно точным.

Использование уравнения БЭТ оказало большое влияние на развитие теории и практики катализа, позволило установить количественную связь между скоростью каталитических процессов и величиной поверхности катализаторов.

На макропористых адсорбентах, например в цеолитных катализаторах (кристаллических алюмосиликатах), молекулы адсорбата проникают в глубь кристаллической решетки, характеризующейся наличием полостей. Поэтому понятие поверхностной адсорбции здесь неприменимо. Оценку величины адсорбции проводят с помощью уравнения из теории объемного заполнения микропор М. М. Дубинина

$$\lg W = \lg \left(\frac{W_0}{V} \right) - BT^2 \left[\lg \left(\frac{p_s}{p} \right) \right]^2, \quad (10.40)$$

где W — адсорбированный объем (в жидком состоянии); W_0 — объем пор; V — молярный объем жидкого адсорбата; B — константа; p — равновесное давление адсорбата при температуре T ; p_s — давление насыщенных паров адсорбата при той же температуре.

Однако использование уравнения (10.40) в катализе ограничено достаточно низкими значениями $\frac{p_s}{p}$. Поэтому для описания адсорбции на цеолитах часто пользуются эмпирическими формулами типа

$$a = \frac{Ap}{1 + Bp^m}, \quad (10.41)$$

где A , B , m — константы для данного типа адсорбата, $0 < m < 1$.

10.6. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций

Гетерогенно-каталитическая реакция представляет собой сложный процесс, состоящий из следующих стадий:

- 1) диффузия исходных веществ из объема газовой или жидкой фазы к внешней и внутренней поверхностям катализатора;
- 2) адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора;

- 3) химическая реакция на поверхности катализатора;
- 4) десорбция продуктов реакции;
- 5) диффузия продуктов реакции от внутренней и внешней поверхностей катализатора в объем.

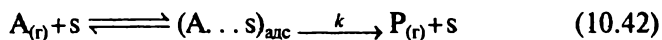
Общая скорость такого сложного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии, часто называемой лимитирующей стадией.

Обычно условия эксперимента выбирают таким образом, чтобы процессы транспорта (стадии 1 и 5) не являлись лимитирующими. Однако этого не всегда можно добиться, так как диффузия в адсорбционные центры катализатора, которые могут находиться в микропорах молекулярных размеров, осуществляется очень медленно.

Ограничимся далее рассмотрением процессов, для которых скорости адсорбции и десорбции велики по сравнению со скоростью стадии 3: можно считать, что в любой момент времени каждая частица находится в равновесии между адсорбированной и газовой фазами, т. е. адсорбционное равновесие не нарушается химической реакцией, протекающей на поверхности катализатора. В этом случае скорость химической реакции является лимитирующей стадией для всего процесса.

О сходстве механизмов гетерогенного и гомогенного катализа можно судить по тому, что стадия хемосорбции в первом аналогична стадии образования промежуточного соединения во втором. Различие их состоит в том, что на поверхности гетерогенного катализатора, благодаря наличию нескольких типов активных центров, могут образовываться различные типы активированных комплексов, приводящих к появлению разных продуктов реакции. В результате гетерогенные катализаторы характеризуются более низкой селективностью, чем катализаторы в гомогенном катализе.

1. Рассмотрим *мономолекулярную каталитическую реакцию*, когда вещество А хемосорбируется на поверхности катализатора и продукт Р выделяется по схеме



По определению скорость гетерогенной химической реакции равна количеству вещества, реагирующего в единицу времени на единице площади поверхности катализатора:

$$v = \frac{dn}{Sdt}, \quad (10.43)$$

где n — количество реагирующего вещества в момент времени t ; S — общая площадь поверхности катализатора, на которой идет процесс.

С другой стороны, согласно основному постулату химической кинетики, скорость этой реакции прямо пропорциональна поверхностной концентрации веществ, которая, в свою очередь, пропорциональна доле поверхности Θ_A , занятой молекулами адсорбированного вещества А, поэтому можно записать

$$v = \frac{dn}{Sdt} = k'\Theta_A. \quad (10.44)$$

Поскольку поверхность катализатора, как правило, постоянна, величину общей поверхности катализатора можно ввести в константу скорости $k'S=k$. Уравнение для скорости запишется в более простом виде:

$$v = k\Theta_A. \quad (10.45)$$

Используя уравнение Лэнгмюра для нахождения Θ_A , получим уравнение скорости для данной реакции

$$v = k\Theta_A = \frac{kKp_A}{1 + Kp_A}, \quad (10.46)$$

где k — константа скорости химической реакции; K — константа адсорбционного равновесия.

Анализ полученного уравнения (10.46) показывает, что для достаточно высоких давлений, когда $Kp \gg 1$, получаем $v \sim k$, т.е. реакция имеет нулевой порядок по веществу А.

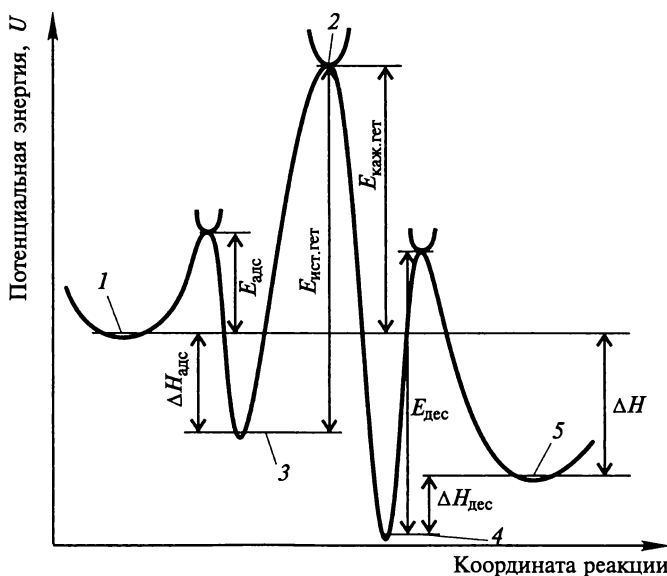


Рис. 10.2. Потенциальная кривая для гетерогенной каталитической реакции:

1 — реагенты; 2 — адсорбированный комплекс; 3 — адсорбированные реагенты; 4 — адсорбированные продукты реакции; 5 — конечные продукты

В этом случае константа скорости общей реакции фактически равна константе скорости поверхностной химической реакции, и кажущаяся энергия активации реакции $E_{\text{каж}}$ равна энергии активации поверхностной химической реакции $E_{a,k}$, как показано на рис. 10.2.

Напротив, при достаточно низких давлениях, если $Kp \ll 1$, уравнение (10.46) примет вид $v = kKp_A$, т.е. реакция имеет первый порядок по веществу А.

В этих условиях кажущаяся константа скорости: $k_{\text{каж}} = kK$. Используя уравнения Вант-Гоффа (для нахождения энтальпии адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}^0$) и Аррениуса (для определения $E_{a,k}$), находят кажущуюся энергию активации каталитической реакции

$$E_{\text{каж}} = E_{a,k} + \Delta H_{\text{адс}}^0. \quad (10.47)$$

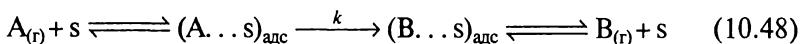
Учитывая, что адсорбция является экзотермическим процессом ($\Delta H_{\text{адс}}^0 < 0$), выясняется, что кажущаяся энергия активации имеет меньшее значение, чем энергия активации стадии, на которой происходит поверхностная химическая реакция.

Примерами гетерогенно-каталитических процессов, для которых характерно существенное снижение кажущейся энергии активации по сравнению с энергией аналогичных гомогенных некаталитических реакций ($\Delta E = E_{\text{гом}} - E_{\text{каж.гет}}$) являются:

- реакция окисления SO_2 в присутствии Pt ($\Delta E = 160$ кДж/моль);
- реакция синтеза аммиака: на W-катализаторе ($\Delta E = 163$ кДж/моль), на Fe-катализаторе ($\Delta E \approx 200$ кДж/моль).

Обычно понижение энергии активации в гетерогенном катализе приводит к значительному росту скорости реакций в $10^6 - 10^{16}$ раз.

В некоторых случаях продукты реакции могут также адсорбироваться, уменьшая поверхность катализатора, доступную для исходного вещества А, как показано на схеме:



где k — константа скорости лимитирующей стадии.

Если обозначить через Θ_B — долю поверхности, покрытую продуктом В при парциальном давлении p_B , доля поверхности, покрытая А, имеет вид согласно формуле (10.30):

$$\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}.$$

Скорость реакции запишется так:

$$v = k\Theta_A = \frac{kK_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}. \quad (10.49)$$

Продукт В играет в этом случае роль ингибитора. Если вещество А очень сильно адсорбируется, т.е. выполняется соотношение: $K_A p_A \gg 1 + K_B p_B$, тогда

$$v \approx k, \quad (10.50)$$

т.е. реакция имеет нулевой порядок по веществу А и скорость ее достигает максимального значения, так как вся поверхность катализатора занята молекулами А.

Если напротив, оба вещества А и В слабо адсорбируются, т.е. $K_A p_A + K_B p_B \ll 1$, реакция имеет первый порядок по А:

$$v \approx k K_A p_A. \quad (10.51)$$

Если давление исходного вещества достаточно низкое, т.е. выполняется условие $K_A p_A \ll 1 + K_B p_B$, и если к тому же продукт В очень сильно адсорбируется (выполняется соотношение $K_B p_B > 1$), выражение для скорости (10.49) упрощается:

$$v = \frac{k K_A p_A}{K_B p_B} = k_{\text{каж}} \frac{p_A}{p_B}, \quad (10.52)$$

где $k_{\text{каж}} = k \frac{K_A}{K_B}$ — кажущаяся константа скорости.

Реакция в этом случае имеет первый порядок по веществу А и минус первый по веществу В, которое выступает в качестве ингибитора. Обозначив через $\Delta H_{\text{адс(В)}}$ энтальпию адсорбции продукта В, аналогичным путем, как описано ранее, получают выражение для кажущейся энергии активации каталитической реакции

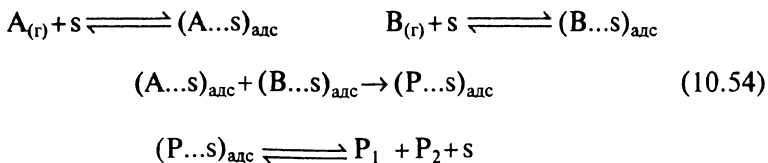
$$E_{\text{каж}} = E_{a,k} + \Delta H_{\text{адс(А)}} - \Delta H_{\text{адс(В)}}. \quad (10.53)$$

Энергия активации суммарной реакции возрастает по сравнению с реакцией (10.47), так как для десорбции продукта В с поверхности катализатора требуются дополнительные затраты энергии ($-\Delta H_{\text{адс(В)}} > 0$).

Все разобранные случаи наблюдаются в процессе разложения аммиака, катализируемого металлами. Например, реакция, катализируемая вольфрамом, имеет нулевой порядок при достаточно высоких давлениях аммиака и первый порядок при очень низких.

2. В случае протекания *бимолекулярных реакций* $A + B \rightarrow P_1 + P_2$ обычно ограничиваются рассмотрением двух механизмов процесса.

Механизм Ленгмюра — Хиншельвуда: реакция протекает между двумя адсорбированными веществами на соседних центрах по схеме



Если допустить, что оба вещества адсорбируются на одинаковых центрах, т.е. конкурируют между собой, степени заполнения поверхности А и В имеют вид согласно формулам (10.30) и (10.31):

$$\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B};$$

$$\Theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}.$$

При условии, что продукты реакции адсорбируются слабо, уравнение для скорости реакции запишется в следующем виде:

$$v = k\Theta_A\Theta_B = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}. \quad (10.55)$$

Выражение для скорости реакции упрощается при слабой адсорбции газов, т.е. при малых значениях p_A и p_B , если $K_A p_A \ll 1$, $K_B p_B \ll 1$:

$$v = kK_A K_B p_A p_B. \quad (10.56)$$

Видно, что скорость пропорциональна p_A и p_B , реакция имеет первый порядок по каждому веществу, общий порядок равен двум. Такая зависимость наблюдается, например, при гидрировании этилена на поверхности меди.

Если вещество А адсорбируется сильно, В — слабо и выполняется условие $K_A p_A \gg 1 + K_B p_B$, тогда выражение для скорости примет вид

$$v = \frac{kK_B}{K_A} \frac{p_B}{p_A} = k_{\text{каж}} p_B p_A^{-1}. \quad (10.57)$$

Реакция имеет первый порядок по веществу В и минус первый — по А, скорость ее уменьшается при увеличении p_A за счет вытеснения вещества В с поверхности.

Если вещество В адсорбируется сильно, А — слабо, при выполнении условия $K_B p_B \gg 1 + K_A p_A$, получаем

$$v = \frac{kK_A}{K_B} \frac{p_A}{p_B} = k_{\text{каж}} p_A p_B^{-1}. \quad (10.58)$$

Реакция в этом случае имеет первый порядок по веществу А и минус первый по В, т.е. В замедляет адсорбцию А, необходимую для протекания реакции.

Скорость реакции, протекающей по данному механизму, согласно (10.55), проходит через максимум при значении

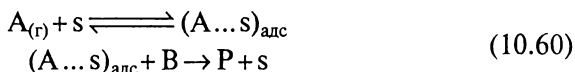
$$p_{A(\text{max})} = \frac{1 + K_B p_B}{K_A} \quad (10.59)$$

и постоянном давлении p_B , затем медленно убывает (приблизительно на 10 % при увеличении вдвое указанного значения p_A).

Примером реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра—Хиншельвуда, является окисление оксида углерода(II) молекулярным кислородом на кварце или платине. Скорость этой реакции выражается аналогичным (10.58) уравнением

$$v = k_{\text{каж}} p_{\text{O}_2} p_{\text{CO}}^{-1}.$$

Механизм Или—Ридиела. Реакция осуществляется между адсорбированной молекулой и молекулой в газовой фазе по схеме:



В общем случае В может адсорбироваться, даже если никакой роли не отводится его адсорбированному соединению. Уравнение для скорости реакции в этом случае запишется так:

$$v = k_{\Theta} p_B = \frac{k K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}. \quad (10.61)$$

Это уравнение показывает, что при постоянном p_B скорость монотонно возрастает с ростом p_A . Наличие или отсутствие максимума для скорости в зависимости от давления одного из исходных веществ при сохранении постоянным давления второго компонента позволило в ряде случаев найти различие между механизмами Лэнгмюра—Хиншельвуда и Или—Ридиела. В некоторых случаях реакция гидрирования этилена, катализируемая металлами, может быть интерпретирована механизмом Или—Ридиела.

3. Большинство исследований гетерогенного катализа посвящено газофазным реакциям, поэтому следует обратить внимание на *специфику жидкофазных процессов*.

Наблюдаемые на опыте отличия гетерогенно-каталитических реакций, которые протекают в жидкой фазе от аналогичных в газовой фазе: разные скорости протекания конкретной реакции на идентичном катализаторе; различный состав получаемых продуктов; большая вероятность объемного продолжения реакции.

Для объяснения указанных отличий следует учитывать, во-первых, различное термодинамическое состояние системы; во-вторых, наличие сольватационного слоя над поверхностью катализатора для жидкофазных реакций; наконец, возможность возникновения электрохимических механизмов при использовании даже слабых электролитов.

Первый фактор, термодинамический, имеет в основном энтропийную природу. Изменение энтропии реакции происходит по

разным причинам. С одной стороны, тепловой эффект реакции в жидкой фазе может существенно отличаться от теплового эффекта в газовой фазе за счет разности теплот испарения и растворения реагентов и продуктов, это приводит соответственно к заметному изменению энтропии реакции.

С другой стороны, в жидкости существует ближний порядок в расположении молекул, т.е. определенная их ориентация и взаимное влияние. Поэтому при образовании активированного комплекса исходных веществ с катализатором происходит существенное уменьшение энтропии, что приводит к изменению скорости реакции в целом.

Кроме того, образование сольватационного комплекса из молекул может сопровождаться понижением энергии активации процесса, как это имеет место при интермолекулярных превращениях, что ускоряет реакцию в жидкой фазе.

Например, скорость восстановления ароматических нитросоединений на близких по составу катализаторах в жидкой фазе может быть на 3—5 порядков выше скорости реакции в газовой фазе.

Примером получения различного состава продуктов реакции при ее переносе из газовой в жидкую фазу служат результаты газофазного и жидкофазного окисления парафинов нормального строения на оксидных катализаторах.

На V—W-м катализаторе при газофазном окислении н-гептана не удастся получить, кроме формальдегида, продукты неполного окисления. Для той же реакции и катализатора в жидкой фазе образуется с почти количественным выходом сумма кислот, альдегидов и кетонов $C_3—C_7$ с заметным содержанием энантовой кислоты.

Особенность жидкофазных реакций проявляется в процессах, связанных с передачей электронов (окисление, восстановление, гидрирование и т.д.), так как в проводящей среде возникает электрохимический механизм катализа. Твердый катализатор, помещенный в электропроводящую жидкость, можно рассматривать как электрод, на котором возникает электрохимический потенциал. Благодаря последнему увеличивается адсорбция реагента (окислителя или восстановителя), который принимает электроны от катализатора или отдает их ему. Образующиеся в этом процессе ионы обладают повышенной реакционной способностью.

В качестве иллюстрации электрохимического механизма катализа можно привести сравнение результатов окисления на Pt-черни водных растворов спиртов и абсолютного изопропилового спирта. В первом случае реакция полностью гетерогенна с доказанным механизмом электронного переноса через ионы OH^- воды, во втором случае доля гетерогенной реакции составляет только 30%.

10.7. Макрокинетика гетерогенно-каталитических процессов

Предмет макрокинетики в курсе физической химии включает в себя математический анализ одновременного протекания химической реакции и процессов переноса вещества на поверхности и в зерне катализатора (без учета закономерностей теплопереноса).

Как показано в подразд. 10.6, гетерогенно-каталитический процесс осуществляется в несколько стадий, каждая из которых, являясь в определенных условиях лимитирующей, может определять общую скорость всего процесса. В зависимости от условий проведения процесса различают четыре основные макрокинетические области в гетерогенном катализе.

Внешнекинетическая область: наиболее медленной стадией является химическая реакция на внешней поверхности зерна катализатора. Подробное описание кинетики процесса в этой области рассмотрено в подразд. 10.6. К отличительным особенностям гетерогенно-каталитических реакций во внешнекинетической области относятся отсутствие зависимости скорости процесса от размеров зерен катализатора и его пористости, линейной скорости газового потока, условий перемешивания и быстрое увеличение скорости процесса с ростом температуры.

Внешнедиффузионная область: скорость процесса лимитируется диффузией реагентов из объема к внешней поверхности катализатора или переносом продуктов реакции в обратном направлении.

Внутридиффузионная область: наиболее медленной стадией является диффузия реагентов от внешней поверхности зерна катализатора к его внутренней поверхности пор или диффузия продуктов реакции в обратном направлении. Отметим, что скорость процесса в этой области, как будет показано ниже, контролируется не только диффузией, но и кинетикой химической реакции.

Внутрикинетическая область: наиболее медленной стадией является химическая реакция, протекающая на внутренней поверхности пор зерна катализатора. На практике четкой границы между указанными выше областями действия катализатора не существует, поэтому проводят анализ поведения реакционной каталитической системы и в промежуточных (переходных) областях.

Внешняя диффузия. Рассмотрим гетерогенно-каталитическую реакцию, наиболее медленной стадией которой является перенос реагента из объема к внешней поверхности зерна катализатора или перенос продуктов в обратном направлении. Согласно теории стационарной конвективной диффузии Нернста, вблизи поверхности твердого тела (в данном случае, зерна катализатора) образуется диффузионный слой, толщина которого δ существенно зависит от скорости движения газового (или жидкого) потока от-

носителем твердой поверхности. Полагают, что внутри диффузионного слоя конвекция отсутствует и происходит основное изменение концентрации между объемом и поверхностью.

В рамках так называемой одномерной задачи считают (полагая зерна катализатора непористыми и линейные размеры поверхности существенно превосходящими длину пути диффузии), что концентрация переносимых к/от поверхности реагентов или продуктов изменяется в одном направлении — по нормали к поверхности. Излагаемый ниже подход к решению задачи был предложен Д.А. Франк-Каменецким и получил название метода равнодоступной поверхности*.

При стационарном режиме (условием стационарности при диффузии является соотношение $\frac{dC}{dt} = \text{const}$) концентрация реагента внутри диффузионного слоя меняется линейно с расстоянием до поверхности катализатора, поэтому градиент концентрации равен

$$\frac{dC}{dx} \approx \frac{\Delta C}{\delta} = \frac{C_S - C_V}{\delta}, \quad (10.62)$$

где C_S — концентрация вещества у внешней поверхности катализатора; C_V — концентрация в объеме газовой (жидкой) фазы.

Согласно первому закону Фика скорость диффузии, отнесенная к единице площади поверхности катализатора, пропорциональна градиенту концентрации

$$v_{\text{диф}} = \frac{dn}{Sdt} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (10.63)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; S — площадь поверхности катализатора, на которой осуществляется диффузия, м^2 ; C — концентрация, $\text{моль}/\text{м}^3$. После подстановки соотношения (10.62) в (10.63) получим

$$v_{\text{диф}} = \frac{-D}{\delta} (C_S - C_V) = \beta (C_V - C_S). \quad (10.64)$$

Здесь $\beta = \frac{D}{\delta}$ — коэффициент массопередачи или константа массообмена между объемом газовой или жидкой фазы и внешней поверхностью катализатора; β зависит от размера зерен и толщины диффузионного слоя, возрастая с их уменьшением.

Диффузия реагента к поверхности катализатора сопровождается протеканием каталитической реакции, скорость которой для

* Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987. — 492 с.

реакции первого порядка прямо пропорциональна поверхностной концентрации вещества

$$v_{x,p} = \frac{dn}{Sdt} = kC_S. \quad (10.65)$$

При достижении стационарного состояния скорости диффузии и поверхностной химической реакции равны, следовательно

$$kC_S = \beta(C_V - C_S). \quad (10.66)$$

Выразив из формулы (10.66) поверхностную концентрацию вещества через объемную

$$C_S = \frac{\beta}{k + \beta} C_V \quad (10.67)$$

и подставив выражение (10.67) в (10.65), получим общее выражение для гетерогенно-каталитического процесса, отвечающее кинетике первого порядка

$$v = \frac{k\beta}{k + \beta} C_V = k_{эф} C_V. \quad (10.68)$$

Соотношение $k_{эф} = \frac{k\beta}{k + \beta}$ для анализа удобно представить в виде

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}. \quad (10.69)$$

Таким образом, обратная величина $k_{эф}$ (общего коэффициента массопередачи) равна сумме обратных величин β и k , характеризующих соответственно процессы диффузии и химической реакции.

Рассмотрим предельные случаи уравнения (10.68). Если $k \ll \beta$ (диффузия к поверхности осуществляется быстрее химической реакции), то величиной k в знаменателе уравнения (10.68) можно пренебречь, после чего оно переходит в уравнение первого порядка относительно C_V

$$v_{x,p} = kC_V. \quad (10.70)$$

Сравнивая уравнения (10.70), (10.68) и (10.65), получаем $k_{эф} \approx k$ и $C_S \approx C_V$. Эту область протекания каталитического процесса называют внешнекинетической, ее отличительные особенности указаны выше.

Если $\beta \ll k$ (химическая реакция протекает заметно быстрее диффузии), то уравнение (10.68) принимает вид

$$v_{диф} = \beta C_V. \quad (10.71)$$

Сравнивая уравнения (10.71), (10.68) и (10.64), получаем $k_{эф} \approx \beta$ и $C_S \approx \frac{\beta}{k} C_V \rightarrow 0$. В этом случае процесс происходит во внешнедиффузионной области. Учитывая, что скорость диффузии пропорциональна концентрации в первой степени, в указанной области химическая реакция любого кинетического порядка будет протекать как реакция первого порядка и подчиняться уравнению (10.71). Отличительными признаками протекания процесса во внешнедиффузионной области являются зависимость скорости диффузии от скорости газового потока и интенсивности перемешивания жидкой фазы, размера зерен катализатора; слабая зависимость скорости процесса от температуры; отсутствие зависимости скорости диффузии от пористости катализатора и диффузионного сопротивления от времени. Кроме того, если процесс прервать и возобновить через определенный период при первоначальных условиях, то его кинетика будет характеризоваться теми же параметрами, что и до перерыва.

Если оба коэффициента β и k величины одного порядка, обе стадии оказывают влияние на скорость процесса (т. е. лимитирующей стадии нет) и необходимо использовать уравнение (10.68). В этом случае считают, что процесс протекает в промежуточной области.

Отметим, что для работы катализатора в трех указанных выше областях (внешнедиффузионной, промежуточной и внешнекинетической) важное значение имеет величина внешней поверхности катализатора, но не пористость его зерна, поэтому в этих областях используют в качестве катализаторов непористые вещества.

Для процессов, протекающих во внешнедиффузионной (и промежуточной) областях, увеличение линейной скорости газового потока и интенсивности перемешивания, а также уменьшение размера зерен вызывают рост скорости диффузии и переход процесса во внешнекинетическую область.

Рассмотрим влияние температуры на скорость процесса в разных областях. Увеличение температуры приводит к резкому увеличению скорости во внешнекинетической области, так как зависимость константы скорости реакции k от температуры выражается уравнением Аррениуса (1.61). Напомним, что энергия активации E_a для поверхностных химических реакций может достигать сотен кДж/моль. Напротив, во внешнедиффузионной области коэффициент массообмена β зависит от температуры в существенно меньшей степени, чем константа скорости химической реакции. Причина этого заключается в следующем. Коэффициент диффузии D (пропорциональный β) изменяется с температурой по уравнению, аналогичному уравнению Аррениуса

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}, \quad (10.72)$$

где $D_0 = \frac{RT}{6\pi\eta_0 N_a}$; r — радиус зерна; η_0 — коэффициент вязкости,

очень слабо зависящий от температуры; E_d — энергия активации диффузионного процесса. Для газов и жидкостей эта величина существенно меньше энергии активации химической реакции и составляет 4—16 кДж/моль, поэтому температурный коэффициент скорости диффузии близок к единице. При значительном повышении температуры, когда $k \gg \beta$, процесс переходит из внешнекинетической во внешнедиффузионную область.

Внутренняя диффузия. Для большинства пористых катализаторов, используемых в промышленности, суммарная площадь внутренней поверхности пор на несколько порядков больше площади внешней поверхности катализатора. Поэтому гетерогенно-каталитический процесс при определенных условиях может характеризоваться равенством концентраций реагента на внешней поверхности (у входа в пору) катализатора и в объеме газовой (или жидкой) фазы, $C_v = C_s$, а также наличием внутренней диффузии исходного вещества за счет разности концентраций на внешней поверхности и внутри пор.

Характер массопереноса внутри пор отличается от внешней (молекулярной) диффузии и зависит во многом от соотношения длины свободного пробега молекул \bar{l} и диаметра поры $d = 2r$.

Для узких пор, если $\bar{l} > d$, существенно возрастает возможность столкновения молекулы со стенкой поры, в этих условиях эффективный коэффициент диффузии пропорционален диаметру поры (речь идет о кнудсеновском течении). Для широких пор, если $\bar{l} < d$, принимают, что массоперенос подчиняется закону Фика для молекулярной диффузии в объеме, в этом случае коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул l . Если внутри пор протекает гетерогенно-каталитическая реакция, необходимо учитывать дополнительный поток вещества внутри поры за счет разности давлений, внешнего и внутреннего, в поре.

Кинетическая задача Зельдовича. Л. Д. Зельдович предложил рассматривать модель пористого зерна катализатора как сплошную однородную неподвижную среду, в которую линейным массопереносом доставляется с поверхности реагент, вступающий затем на стенках поры в химическую реакцию, а продукты реакции диффундируют к поверхности.

Фактически речь идет о модельной поре, направленной вдоль максимального градиента концентрации реагента от внешней поверхности к центру зерна. Для сферического зерна модельная пора является конической.

Адсорбция реагента на поверхности катализатора для упрощения не учитывается. В случае протекания внутри зерна каталити-

ческой реакции первого порядка ($B \rightarrow P$) второй закон Фика при стационарной линейной диффузии запишется так:

$$\frac{dC}{dt} = D_{\text{эф}} \frac{d^2C}{dx^2} - k_{\text{эф}}C = 0. \quad (10.73)$$

Здесь первое слагаемое указывает на изменение количества вещества B в процессе диффузии, второе — за счет каталитической реакции (знак — показывает на расходование вещества B). $D_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент диффузии вещества B в поре зерна; $k_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости реакции. Эти величины должны учитывать особенности массопереноса в порах и отличие упрощенной модели от реального зерна катализатора.

Уравнение (10.73) решается при различных краевых условиях, выберем следующие:

а) $C = C_s$ при $x = 0$ (x — расстояние от поверхности зерна), где C_s — концентрация C_B на поверхности зерна;

б) $\frac{dC}{dx} = 0$ при $x = \frac{d}{2}$; d — диаметр зерна.

Смысл второго условия заключается в том, что диффузия от поверхности поры для $x=0$ и $x=d$ к ее центру симметрична, поэтому касательная к кривой в координатах (C, x) при $x = \frac{d}{2}$ горизонтальна.

Вначале запишем решение (10.73) в форме $C = e^{x/\lambda}$, где λ — некоторый коэффициент. Взятие второй производной от C , подстановка полученного выражения в (10.73) после сокращения на $e^{-x/\lambda}$ позволяет получить уравнение

$$\frac{D_{\text{эф}}}{\lambda^2} - k_{\text{эф}} = 0, \quad (10.74)$$

откуда путем извлечения квадратного корня находим выражения для двух коэффициентов

$$\lambda_1 = \left(\frac{D_{\text{эф}}}{k_{\text{эф}}} \right)^{1/2} = L \text{ и } \lambda_2 = - \left(\frac{D_{\text{эф}}}{k_{\text{эф}}} \right)^{1/2} = -L. \quad (10.75)$$

Следовательно, имеем два частных решения уравнения (10.73)

$$C_1 = e^{x/L} \text{ и } C_2 = e^{-x/L} \quad (10.76)$$

и общее решение принимает вид

$$C = A_1 e^{x/L} + A_2 e^{-x/L}, \quad (10.77)$$

где A_1 и A_2 — коэффициенты.

Для нахождения коэффициентов A_1 и A_2 используем краевые условия. При первом условии из (10.77) находим $C = C_S$,

$$C_S = A_1 + A_2 \text{ и } A_2 = C_S - A_1. \quad (10.78)$$

При втором краевом условии из выражения (10.77) получим

$$\frac{2A_1}{d} e^{d/(2L)} - \frac{2A_2}{d} e^{-d/(2L)} = 0 \text{ или } A_2 = A_1 e^{d/L}. \quad (10.79)$$

Решая совместно уравнения (10.78) и (10.79), определяем A_1 и A_2

$$A_1 = \frac{C_S}{1 + e^{d/L}}; \quad A_2 = \frac{C_S e^{d/L}}{1 + e^{d/L}}. \quad (10.80)$$

После подстановки значений A_1 и A_2 из уравнения (10.80) в формулу (10.77) приходим к искомой зависимости концентрации реагента от параметра x в интервале от входа в пору ($x=0$) до ее центра ($x = \frac{d}{2} = r$)

$$C = \frac{C_S}{1 + e^{d/L}} e^{x/L} + \frac{C_S e^{d/L}}{1 + e^{d/L}} e^{-x/L}. \quad (10.81)$$

Отметим, что, согласно выражению (10.75), L — параметр, зависящий от эффективных значений коэффициента диффузии и константы скорости химической реакции внутри поры, $L = \sqrt{D_{\text{эф}} / k_{\text{эф}}}$.

Оценим из соотношения (10.81) отношение концентраций реагента B в центре ($x=d/2$) и на поверхности зерна, у входа в пору. Эта величина характеризует степень использования внутренней поверхности поры, обозначим ее через $f_{1/2}$:

$$f_{1/2} = \left(\frac{C}{C_S} \right)_{x=d/2} = \frac{2e^{d/(2L)}}{1 + e^{d/L}}. \quad (10.82)$$

Рассмотрим предельные случаи. Если выполняется соотношение $1 > f_{1/2} \geq 0,99$ или $1 - f_{1/2} \leq 0,01$, концентрация реагента в центре зерна фактически не отличается от его поверхностной концентрации, поэтому скорость процесса лимитируется не массопереносом, а скоростью химической реакции на внутренней поверхности зерна. Считают, что катализатор работает во внутрикинетической области. В этом случае параметр L превосходит диаметр зерна в несколько раз. Действительно, преобразуя уравнение (10.82) с учетом замены $e^{d/(2L)} = y$, получим квадратное уравнение

$$1 - f_{1/2} = \frac{1 + y^2 - 2y}{1 + y^2} = 0,01.$$

Поскольку d и L всегда > 0 , искомое значение $y = 1,15$, $d/(2L) = \ln y = 0,14$, откуда $L \geq 3,6d$.

Во внутренней кинетической области скорость процесса не зависит от размера зерен катализатора, но в реальных процессах удобнее использовать крупные зерна для уменьшения гидравлического сопротивления потоку газа или жидкости через слой катализатора.

Во втором случае положим $f_{1/2} \leq 0,01$, т.е. концентрация в центре зерна близка к нулю, что очевидно связано с трудностями внутреннего массопереноса. Считают, что катализатор работает во внутридиффузионной области. В этих условиях параметр L существенно меньше диаметра зерна, поэтому, полагая $\exp(d/L) \gg 1$, уравнение (10.82) можно упростить и выразить через него L

$$f_{1/2} = 2e^{-d/(2L)} \text{ или } L = \frac{d}{2 \ln \left(\frac{2}{f_{1/2}} \right)}. \quad (10.83)$$

Для $f_{1/2} \leq 0,01$ из (10.83) $L \leq 0,1d$. Поэтому действительно $e^{d/L} \gg 1$.

На основании полученных выше математических соотношений выделим отличительные признаки протекания процесса во внутридиффузионной области.

Количество вещества В, доставляемое на внутреннюю поверхность зерна, равно тому количеству, которое поступает за счет внешней (линейной) диффузии на поверхность зерна у устья поры, поэтому для определения скорости массопереноса внутрь зерна используем первый закон Фика

$$v_{\text{вн.диф}} = -SD_{\text{эф}} \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0}. \quad (10.84)$$

Для нахождения производной в правой части соотношения (10.84) воспользуемся уравнением (10.81), которое при малых L после несложных операций приходит к виду

$$C_B = C_S e^{-x/L}. \quad (10.85)$$

Производная равна

$$\left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{C_S}{L} e^{-x/L} \Big|_{x=0} = -\frac{C_S}{L}. \quad (10.86)$$

Выражение (10.84) для скорости внутренней диффузии с учетом (10.86) и (10.75) запишется так:

$$v_{\text{вн.диф}} = \frac{D_{\text{эф}}}{L} SC_S = S \sqrt{D_{\text{эф}} k_{\text{эф}}} C_S. \quad (10.87)$$

Если отнести $v_{\text{вн.диф}}$ к единице объема пористого катализатора (для сферической формы зерна $S = 4\pi r^2$ $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ и $S/V = \frac{6}{d}$), уравнение (10.87) примет окончательный вид

$$v_{\text{вн.диф}} = \frac{6}{d} \sqrt{D_{\text{эф}} k_{\text{эф}}} C_S. \quad (10.88)$$

Выясняется, что скорость процесса в этой области пропорциональна $\sqrt{D_{\text{эф}} k_{\text{эф}}}$, т.е. контролируется не только диффузией (через $D_{\text{эф}}$), но и химической реакцией (через $k_{\text{эф}}$). В отличие от внешнедиффузионной области здесь отсутствует лимитирующая стадия.

Параметр L , как видно из выражений (10.85) и (10.87), оказывает существенное влияние на процесс в целом. Уменьшение L приводит к уменьшению толщины работающего слоя зерна. При значительном уменьшении L процесс может перейти во внешнекинетическую область, поскольку сама каталитическая реакция успевает осуществиться на внешней поверхности зерна. Объемная скорость процесса, согласно уравнению (10.88), возрастает с уменьшением диаметра зерна, т.е. с измельчением катализатора.

Анализируя уравнение (10.88) и учитывая слабую зависимость $D_{\text{эф}}$ от температуры (см. формулу (10.72)), можно сделать вывод, что наблюдаемая энергия активации во внутридиффузионной области примерно равна половине энергии активации реакции во внутрикинетической области

$$E_{\text{вн.диф}} = \frac{E_{\text{вн.кин}} + E_d}{2} \approx \frac{E_{\text{вн.кин}}}{2}. \quad (10.89)$$

Отметим, что в предложенной модели зерна влияние размера пор на скорость внутридиффузионного процесса не рассматривается.

Кинетическая задача и параметр Тиле. Е. Тиле рассматривал в качестве модели цилиндрическую пору диаметром $2r$ и длиной $2l$, направленную вдоль максимального градиента концентраций вещества от внешней поверхности зерна к середине плоской пластины.

Запишем уравнение материального баланса для бесконечно малого элемента поры dx . Скорость диффузионного накопления вещества, определяемая по разности диффузионных потоков через сечение поры (πr^2) внутрь ее и обратно, согласно закону Фика, равна

$$dv_{\text{вн.диф}} = \pi r^2 D \frac{d^2 C}{dx^2} dx, \quad (10.90)$$

где D — истинный коэффициент диффузии реагента в порах.

Скорость химической реакции характеризует убыль вещества на внутренней поверхности поры площадью $2\pi r dx$ и для реакции первого порядка (выбор порядка реакции связан с удобством получения аналитического решения задачи) равна

$$dv_{x,p} = -2\pi r k C dx. \quad (10.91)$$

Из условия стационарного течения процесса ($\frac{dC}{dt} = 0$), используя формулы (10.90) и (10.91), получим

$$\pi r^2 D \frac{d^2 C}{dx^2} dx = 2\pi r k C dx \quad (10.92)$$

или

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{2k}{rD} C. \quad (10.93)$$

Для решения уравнения (10.89) выбраны следующие краевые условия: $C = C_S$ при $x=0$ и $\frac{dC}{dx} = 0$ при $x=l$ (по условию симметрии), где l — половина толщины пластины. Вначале осуществим переход к безразмерным переменным. Вводя безразмерную концентрацию $\xi = C/C_S$, преобразуем уравнение (10.93) к виду

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{2k}{rD} \xi. \quad (10.94)$$

Обозначив через ψ характерную длину поры, равную

$$\psi = \left(\frac{rD}{2k} \right)^{1/2}, \quad (10.95)$$

введем безразмерную координату $\eta = \frac{x}{\psi}$

$$\eta = \sqrt{\frac{2k}{rD}} x. \quad (10.96)$$

Теперь уравнение (10.94) в безразмерных координатах примет вид

$$\frac{d^2 \xi}{d\eta^2} = \xi. \quad (10.97)$$

Решение уравнения (10.97) находим с учетом новых краевых условий $\xi = 1$ при $\eta=0$ и $\frac{d\xi}{d\eta} = 0$ при максимальном значении η ,

$$\eta = \sqrt{\frac{2k}{rD}}l = h, \quad (10.98)$$

где h — безразмерная величина, называемая параметром Тиле. Аналитическое решение уравнения (10.97) имеет вид

$$\xi = \frac{C}{C_s} = \frac{\text{ch}(h - \eta)}{\text{ch}(h)}, \quad (10.99)$$

где гиперболический косинус

$$\text{ch}(h) = \frac{e^h + e^{-h}}{2} \quad (10.100)$$

и η изменяется в пределах $0 \leq \eta \leq h$.

Параметр h оказался удачным критерием для определения внутридиффузионной и внутрикинетической областей протекания процесса. Как видно из формулы (10.98), h зависит от отношения константы скорости реакции к коэффициенту диффузии, а также радиуса, размера пор и (через D) от температуры. Анализ режима работы гетерогенного катализатора удобно проводить с помощью величины f , равной отношению опытной скорости реакции (с учетом внутридиффузионного торможения) к максимальной, когда отсутствует градиент концентрации вещества по длине поры.

$$f = \frac{v_{\text{оп}}}{v_{\text{max}}} = \frac{v_{\text{вн.диф}}}{v_{\text{вн.х.п}}}. \quad (10.101)$$

Величину f в литературе называют по-разному: фактором диффузионного торможения, фактором эффективности, относительной глубиной протекания реакции, степенью использования поверхности.

Для нахождения скорости внутренней диффузии воспользуемся первым законом Фика, поскольку эта скорость должна быть равна скорости переноса реагента через внешнюю поверхность поры (для $x=0$)

$$v_{\text{вн.диф}} = -\pi r^2 D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0}. \quad (10.102)$$

Дифференцируя ξ из (10.95) по η , получим

$$\left(\frac{d\xi}{d\eta} \right)_{\eta=0} = -\text{th}(h). \quad (10.103)$$

Находим теперь значение производной в формуле (10.102)

$$-\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = -C_s \frac{d\xi}{d\eta} \frac{d\eta}{dx} = C_s \frac{h}{l} \text{th}(h). \quad (10.104)$$

Подставляя выражение (10.104) в формулу (10.102), приходим к искомому выражению для скорости гетерогенного процесса с учетом внутренней диффузии

$$v_{\text{вн.диф}} = \pi r^2 D C_S \frac{h}{l} \text{th}(h). \quad (10.105)$$

Для химической реакции внутри поры в отсутствие диффузионного торможения (реакция протекает по всей внутренней поверхности поры) скорость для половины длины поры равна

$$v_{\text{вн.х.р}} = 2\pi r l k C_S. \quad (10.106)$$

Получим теперь выражения для фактора диффузионного торможения с учетом (10.105) и (10.106)

$$f = \frac{h \text{th}(h)}{(2k/rD)l^2} = \frac{\text{th}(h)}{h} = \frac{1}{h} \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}}. \quad (10.107)$$

Для небольших значений h ($\leq 0,2$), как видно из (10.107),

$$\text{th}(h) \approx h \text{ и } f \approx 1. \quad (10.108)$$

В отсутствие внутридиффузионного торможения процесс переходит во внутреннюю кинетическую область, его скорость контролируется скоростью химической реакции на внутренней поверхности пор с энергией активации $E_{\text{вн.кин}}$, определяемой по уравнению Аррениуса (1.61).

Для больших значений h (≥ 2), пренебрегая в числителе и знаменателе выражения (10.103) $\exp(-h)$, получим

$$\text{th}(h) \approx 1 \text{ и } f \approx \frac{1}{h}. \quad (10.109)$$

В этом случае фактор эффективности $f \leq 0,5$ указывает на существенное уменьшение концентрации вещества внутри поры, т.е. уменьшение степени использования поверхности и переход каталитического процесса во внутридиффузионную область. Скорость реакции, согласно выражениям (10.105) и (10.109) будет равна

$$v_{\text{вн.диф}} = \pi r^2 D C_S \left(\frac{2k}{rD} \right)^{1/2} = \pi 2^{1/2} r^{3/2} (kD)^{1/2} C_S = k_{\text{эф}} C_S, \quad (10.110)$$

где

$$k_{\text{эф}} = \text{const} \sqrt{kD}, \quad (10.111)$$

т.е. эффективная константа опытной скорости реакции пропорциональна среднему геометрическому из константы скорости каталитической реакции и коэффициента диффузии.

Учитывая слабую зависимость коэффициента диффузии в газовой фазе от температуры

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} = \text{const } T^{1/2}, \quad (10.112)$$

где \bar{v} — средняя арифметическая скорость (5.7); \bar{l} — средняя длина свободного пробега (5.27); можно считать, что определяемая во внутридиффузионной области энергия активации примерно равна половине $E_{\text{вн.кин}}$ для внутренней кинетической области, как показано в (10.89).

Отличительными признаками протекания процесса во внутридиффузионной области служат: зависимость скорости от диаметра зерна, радиуса и извилистости пор катализатора; рост диффузионного сопротивления со временем и независимость скорости каталитического процесса от скорости движения газа и интенсивности перемешивания жидкой фазы.

При очень больших значениях h уравнение (10.99) можно записать иначе:

$$\xi = e^{-\eta}, \quad 0 \leq \eta \leq \infty. \quad (10.113)$$

Появляется новое граничное условие для $x=l$: кроме $\frac{dC}{dx} = 0$ оказывается и $C = 0$, что позволяет получить аналитические решения для реакций n -порядка во внутридиффузионной области.

При значениях h в интервале $0,2 < h < 2$ каталитический процесс смещается в промежуточную область, для которой характерно изменение опытной энергии активации от $E_{\text{вн.кин}}$ до $\frac{1}{2} E_{\text{вн.кин}}$.

При решении задачи с учетом протекания химической реакции n -го порядка, полученные выше уравнения и соотношения примут следующий вид:

$$(10.89) \rightarrow \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{2k}{rD} C^n \quad (10.114)$$

$$(10.90) \rightarrow \frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{2k}{rD} C_s^{n-1} \xi^n \quad (10.115)$$

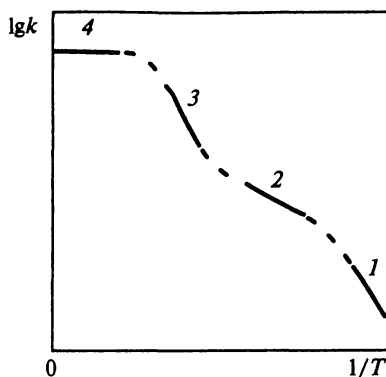
$$(10.91) \rightarrow \psi = \sqrt{\frac{rD}{2kC_s^{n-1}}} \quad (10.116)$$

$$(10.92) \rightarrow \eta = \sqrt{\frac{2k}{rD} C_s^{n-1}} x \quad (10.117)$$

$$(10.93) \rightarrow \frac{d^2 \xi}{d\eta^2} = \xi^n \quad (10.118)$$

$$(10.94) \rightarrow h = \sqrt{\frac{2k}{rD} C_s^{n-1}} l \quad (10.119)$$

Рис. 10.3. Зависимость константы скорости гетерогенно-каталитической реакции от температуры в координатах Аррениуса для крупнопористых катализаторов: 1 — внутрикинетическая; 2 — внутридиффузионная; 3 — внешнекинетическая; 4 — внешнедиффузионная; ----- — промежуточная область



Во внутридиффузионной области скорость процесса выражается соотношением

$$v_{\text{вн.диф}} = \pi \cdot 2^{1/2} r^{3/2} (kD)^{1/2} C_S^{(n+1)/2}. \quad (10.120)$$

Как видно из формулы (10.120) наблюдаемый на опыте порядок реакции равен среднему арифметическому между порядком ее во внутрикинетической области и единицей, отвечающей порядку в диффузионной области.

Для реакций, протекающих на внутренней поверхности пор с «лэнгмюровской» кинетикой, при определенных допущениях А. Я. Розовским получены аналитические решения, имеющие довольно сложный вид*. Поэтому ограничимся математическими соотношениями, полученными в рамках приближенного решения, для фактора эффективности

$$f = \frac{1}{\sqrt{2l}} \sqrt{\frac{rD}{k} \frac{(1 + Kp)^2}{1 + Kp/2}} \quad (10.121)$$

и определяемой на опыте скорости реакции во внутридиффузионной области

$$v_{\text{вн.диф}} = \pi \cdot 2^{1/2} r^{3/2} p \sqrt{\frac{kD}{1 + Kp/2}}. \quad (10.122)$$

Как и в предыдущих случаях, скорость реакции $\sim \sqrt{kD}$, следовательно, наблюдаемая энергия активации равна $\frac{1}{2} E_{\text{вн.кин}}$.

В заключение рассмотрим зависимость протекания каталитического процесса в различных макрокинетических областях от температуры на примере кривой Зельдовича, представленной на рис. 10.3.

* Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. — М.: Наука, 1980. — 323 с.

При достаточно низких температурах в отсутствие диффузионного торможения ($E_d \ll E_{x.p.}$) каталитическая реакция протекает во внутренней кинетической области (участок 1). При повышении температуры процесс последовательно переходит, как показано на рис. 10.3, во внутридиффузионную (участок 2), внешнекинетическую (участок 3) и внешнедиффузионную (участок 4) области. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка можно оценить энергию активации процесса в каждой из рассмотренных областей. Из рис. 10.3 видно, что наименьшая энергия активации отвечает внешнедиффузионной области, она составляет, как указывалось ранее, 4—16 кДж/моль. Таким образом, варьирование температуры может служить «ключом» для перехода в ту или иную макрокинетическую область каталитического процесса.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие реакции называются гетерогенными? Приведите примеры.
2. Какое понятие используют для объяснения каталитического действия в гетерогенном катализе? Охарактеризуйте его.
3. В чем заключается основа каталитического действия?
4. Какие факторы определяют активность гетерогенного катализатора?
5. Сформулируйте «правило Борескова» о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности веществ.
6. По какому принципу классифицируют гетерогенные катализаторы? Какие реакции относятся к процессам: а) окисления — восстановления; б) кислотнo-основного типа? Какие катализаторы используются в этих процессах?
7. В чем заключается отличие каталитических реакций с твердыми кислотами от аналогичных реакций в растворе?
8. Дайте определение цеолитов и характеристику их свойств. Приведите примеры их использования в катализе.
9. Приведите примеры промышленных процессов с использованием многокомпонентных и многофазных катализаторов.
10. Объясните механизм действия бифункционального катализатора в процессе риформинга бензиновых фракций.
11. Какие вещества называют промоторами? Каким образом они оказывают влияние на каталитический процесс?
12. Какие вещества называются в катализе ядами? Приведите конкретные примеры воздействия ядов на каталитические процессы.
13. Каким образом проводят оценку степени отравления катализатора?
14. В чем заключается позитивная роль использования носителя в гетерогенном катализе?
15. В чем сходство и различие между физической адсорбцией и хемосорбцией? Какой процесс приводит к каталитическому эффекту?
16. Сформулируйте основные положения адсорбционной теории Лэнгмюра. В чем заключается кинетический закон действующих поверхностей?
17. Приведите кинетический вывод уравнения изотермы Лэнгмюра и проанализируйте его.

18. Приведите термодинамический вывод уравнения Лэнгмюра.

19. При каком значении давления p степень заполнения поверхности Θ равна $1/2$, а касательная к начальному участку кривой Лэнгмюра достигает значения $\Theta = 1$?

20. Покажите, что для определения параметров уравнения Лэнгмюра удобно использовать графические способы в следующих координатах:

а) $\left(\frac{1}{a}, \frac{1}{p}\right)$; б) $\left(\frac{p}{a}, p\right)$; в) $\left(a, \frac{a}{p}\right)$.

21. Получите выражение для степени заполнения в случае диссоциативной адсорбции молекулы A_2 .

22. Получите аналитическим путем выражения для степеней заполнения при одновременной адсорбции двух газов.

23. В чем причины отклонения реальных изотерм от модели «идеального адсорбированного слоя» Лэнгмюра?

24. Какой вид имеют уравнения для изотерм: а) Генри; б) Фрейндлиха; в) в логарифмической форме?

25. Сформулируйте основные допущения теории полимолекулярной адсорбции, проанализируйте уравнение БЭТ, укажите его роль в катализе и пределы применимости.

26. Укажите, из каких стадий состоит гетерогенно-каталитическая реакция? Каким образом определяют общую скорость такого процесса?

27. Покажите механизм, по которому протекает мономолекулярная гетерогенно-каталитическая реакция. Выведите уравнение для скорости этой реакции и проанализируйте его.

28. Какая существует связь между кажущейся энергией активации и истинной для гетерогенной каталитической реакции? Ответ поясните.

29. Какой вид имеет связь между кажущейся и истинной энергиями активации в случае адсорбции исходного вещества и продукта реакции?

30. В чем заключается механизм Лэнгмюра—Хиншельвуда? Получите уравнение для скорости реакции в этом случае и проанализируйте его. Приведите пример реакции, протекающей по данному механизму.

31. В чем заключается механизм Или—Ридиела? Получите уравнение для скорости реакции в этом случае. Приведите пример реакции, протекающей по данному механизму.

32. Какой прием можно использовать для установления четкого различия между механизмами Лэнгмюра—Хиншельвуда и Или—Ридиела?

33. Перечислите возможные отличия гетерогенно-каталитических реакций, протекающих в жидкой фазе, от реакций в газовой фазе.

34. Какую роль играет термодинамический фактор в объяснении особенностей протекания жидкофазных реакций?

35. В чем заключается электрохимический механизм катализа? Для каких процессов он характерен?

36. Перечислите основные макрокинетические области в гетерогенном катализе и охарактеризуйте каждую из них.

37. Укажите отличительные особенности каталитических процессов во внешнекинетической области.

38. Сформулируйте в аналитическом виде первый и второй законы Фика.

39. Какой параметр вводится теорией конвективной диффузии Нернста и от чего он зависит?

40. Получите в аналитическом виде уравнение для скорости гетерогенно-каталитического процесса с учетом внешней диффузии и химической реакции на поверхности катализатора.

41. Проанализируйте предельные случаи полученного в задании 40 уравнения.

42. Перечислите отличительные признаки протекания процесса во внешнедиффузионной области.

43. При каких условиях процесс протекает в промежуточной области?

44. Сравните влияние температуры на скорость процесса во внешнекинетической и внутريدиффузионной областях.

45. В чем заключается отличие внутренней диффузии от внешней?

46* Сформулируйте кинетическую задачу Зельдовича и приведите ее аналитическое решение для реакции первого порядка.

47*. Проанализируйте полученное в вопросе 46 уравнение с учетом степени использования внутренней поверхности $f_{1/2}$ и параметра L .

48. Охарактеризуйте условия протекания процесса во внутренней кинетической области.

49*. Получите в аналитическом виде выражение для скорости процесса во внутريدиффузионной области.

50. Какая существует количественная связь между опытной энергией активации во внутريدиффузионной области и энергией активации во внутренней кинетической области?

51. Какую роль играют во внутريدиффузионной области параметр L и диаметр зерна?

52*. Сформулируйте кинетическую задачу Тиле и приведите ее аналитическое решение для реакции первого порядка.

53. От каких величин зависит параметр Тиле h ?

54. Какую величину называют фактором диффузионного торможения? Получите ее аналитическое выражение для реакции первого порядка.

55. При каких значениях h каталитический процесс протекает во внутрикинетической и внутريدиффузионной областях?

56. Какое соотношение между энергиями активации в указанных выше внутренних областях получено в рамках задачи Тиле?

57. Перечислите особенности протекания процесса во внутريدиффузионной области.

58. При каких значениях h появляется дополнительное краевое условие для решения задачи Тиле?

59*. Приведите выражение для скорости процесса во внутريدиффузионной области с учетом протекания химической реакции n -го порядка. Чему будет равен наблюдаемый на опыте порядок реакции?

60*. Оцените значение опытной энергии активации процесса во внутريدиффузионной области при наличии реакции с «лэнгмюровской» кинетикой.

61. Дайте характеристику метода равнодоступной поверхности.

62. Покажите, каким образом в задаче Зельдовича параметр L зависит от значений коэффициента диффузии и константы скорости химической реакции.

63. Какую роль в задаче Тиле играет фактор диффузионного торможения?

64. В какой области «работает» катализатор, если для степени использования его внутренней поверхности $f_{1/2}$ в задаче Зельдовича выполняется соотношение $1 - f_{1/2} \leq 0,01$.

65. В какой области «работает» катализатор, если выполняется соотношение $f_{1/2} \leq 0,01$. Перечислите отличительные признаки протекания процесса в этой области.

66. При каких значениях фактора эффективности f в задаче Тиле каталитический процесс протекает во внутрикинетической и внутридиффузионной областях?

ЛИТЕРАТУРА

Рекомендуемая

- Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1976.
Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1985.
Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И. Кинетика химических реакций. — М.: Изд-во МГУ, 1995.
Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1984.

Дополнительная

- Бенсон С.* Основы химической кинетики. — М.: Мир, 1964.
Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986.
Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: Иностранная литература, 1948.
Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высш. шк., 1988.
Иоффе И. И., Решетов В. А., Добротворский А. М. Гетерогенный катализ. — Л.: Химия, 1985.
Катализ (Фундаментальные и прикладные исследования) / Под. ред. О. А. Петрия и В. В. Лунина. — М.: Изд-во МГУ, 1987.
Киперман С. А. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. — М.: Химия, 1979.
Кондратьев Б. Н., Никитин Е. Е. Термические бимолекулярные реакции в газах. — М.: Наука, 1976.
Полторак О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа. — М.: Высш. шк., 1968.
Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. — М.: Высш. шк., 1991.
Полторак О. М., Чухрай Е. С. Физико-химические основы ферментативного катализа. — М.: Высш. шк., 1971.
Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. — М.: Мир, 1975.
Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
Семенов Н. Н. Цепные реакции. — М., Л.: Госхимтехиздат, 1934.

Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1999.

Физическая химия в вопросах и ответах / Под ред. К. В. Топчиевой, Н. В. Федорович. — М.: Изд-во МГУ, 1981.

Физическая химия / Под ред. К. С. Краснова. — М.: Высш. шк., 1995.

Химическая и биологическая кинетика / Под ред. Н. М. Эмануэля, И. В. Березина, С. Д. Варфоломеева. — М.: Изд-во МГУ, 1983.

Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. — М.: Мир, 2000.

Atkins P. Physical Chemistry. — 5th Edit. — Oxford Univ. Press, 1994.

Bowker M. The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis. — Oxford Univ. Press, 1998.

Laffitte M., Rouquerol F. La reaction chimique. — Paris: Masson, 1990.

Logan S. Introduction a la cinetique chimique. — Paris: Dunod, 1998.

Mortimer R. Physical Chemistry. — California: The Benjamin, 1993.

Wayne C.E., Wayne R.P. Photochemistry. — Oxford Univ. Press, 1996.

Wright M.R. Fundamental Chemical Kinetics. — Horwood Publishing Chichester, 1999.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокатализ 143
Автокаталитические реакции 143
— —, кинетические уравнения 144, 147
— —, механизм кинетики 143, 147
— —, период индукции 147
Адсорбат 205
Адсорбент 205
Адсорбция 205
—, изотерма 209, 210, 213—215
—, константа (коэффициент) 209
—, механизм 208, 212
— физическая 205, 207
—, хемосорбция 205—207
—, энтальпия 209, 219
—, энтропия 209
Активированный комплекс 114
— —, основное уравнение 115
— —, статистический аспект 115
— —, степени свободы 116
— —, термодинамический аспект 119—120
— —, трансмиссионный коэффициент 115
— —, энергия активации 119
Активность
— катализатора 131, 196
— —, общая 131, 196
— —, удельная 131, 196
— ферментов 168
— —, молекулярная 170
— —, удельная 170
Активный центр 130
— — в гетерогенном катализе 194
— — фермента 151
— — в цепных реакциях 54
Актинометр 80
Акцептор
—, по Бренстеду 173
—, по Льюису 174
Апротонный растворитель 174
Аррениуса
— уравнение 25
— —, дифференциальная форма 28
— —, параметры 25, 28
— —, в современном виде 30
— —, энергия активации 25
Барометрическая формула 96
Бимолекулярные реакции 101
Боденштейна принцип 52
Больцмана
— постоянная 95
— множитель 101
— распределение по энергиям 96
— распределение во внешнем потенциальном поле 96
Бренстеда
— энергетические соотношения 187, 188
— уравнение 186
Бренстеда — Бьеррума уравнение 185
Вакер-процесс 129
Вековое равновесие 50
— —, уравнение 27
Вероятностный фактор, см. Стерический множитель
Верхний предел воспламенения 62
Взаимодействие цепей
— — положительное 67
Внешняя диффузия 224
Внутренняя
— диффузия 228

- конверсия 77
- энергия 34
- Возбуждение
 - модулированное 83
 - импульсное 83
 - стационарное 83
- Время жизни
 - молекулы (среднее) 12
 - — синглета 79
 - — триплета 80
 - полупревращения 11
 - превращения на определенную долю 21
 - релаксации 37
- Вырожденное разветвление цепей 68
- Вязкость 99
- Гаммета
 - уравнение 189
 - функция кислотности 191
- Генри изотерма адсорбции 214
- Герца уравнение 98
- Гетерогенный катализ 126, 194
- Гетеролитический механизм 126
- Гомогенный катализ 126
- Гомолитический механизм 126
- Грехема закон 99
- Гудри катализатор 199
- Давление перехода 108
- Дезактивация 106
- Десорбция 217
- Двойные столкновения 97
 - —, частота 97
 - —, число 97
- Диссоциация молекул
 - —, в водном растворе 173
 - —, под действием света 76
- Диффузионный слой Нернста 224
- Диффузия
 - внешняя 224
 - внутренняя 228
 - кнудсеновская 228
 - , коэффициент 225
 - линейная 228
 - , скорость 225
 - стационарная 224
- Длина цепи 57
- Донор
 - протона 173
 - электронной пары 174
- Дубинина уравнение 216
- Задача
 - Зельдовича 228
 - Тиле 232
 - химической кинетики 11
 - — —, прямая 11
 - — —, обратная 12
- Закон(ы)
 - Больцмана 96
 - Буге — Ламберта — Бера 73
 - Вант-Гоффа 74
 - Гротгуса — Дрепера 74
 - Максвелла 95
 - Фика 225, 229
 - фотохимии 74
 - эффузии Грехема 99
 - Эйнштейна-Штарка 74
- Зарождение цепей 55
- Звено цепи 57
- Зельдовича
 - задача 228
 - кривая 237
- Изотерма адсорбции 209, 214
 - — Генри 214
 - — Лэнгмюра 209
 - — Темкина 214
 - — Фрейндлиха 214
- Или — Ридиела механизм 222
- Ингибирование
 - бесконкурентное 162
 - конкурентное 162
 - неконкурентное 162
 - смешанное 173
 - субстратом 173
 - ферментативных реакций 161
- Инициирование, см. *Зарождение цепей*
- Ионная сила раствора 183
- Ионообменные смолы (иониты) 201
- Интеркомбинационная
 - конверсия 78
 - деградация 85
- Истинная энергия активации 115
- Катализ 124, 125
 - активационный 128
 - гетерогенный 126

Катализ (*продолжение*)

- гетеролитический 126
- гомогенный 126
- гомолитический 126
- кислотно-основной 173
- координационный 128
- нуклеофильный 177
- общий кислотный 176
- общий основной 177
- переносный 127
- специфический кислотный 175
- специфический основной 176
- ферментативный 126
- электрофильный 176
- , механизм
- , — пуш-пульный 177
- , — слитный 140
- , — стадийный 141

Катализатор(ы) 125, 194

- , активность 131, 196
- , активный центр 130, 194
- бифункциональные 203
- гетерогенные 195
- гомогенные 127, 129, 132
- кислотно-основные 200
- —, иониты 201
- —, цеолиты 201, 202
- металлические 198
- Митташа 202
- оксидные 199
- , отравление 204
- , приготовление 199
- , промотирование 203
- , поверхность 131, 195
- , селективность 131
- , спекание 204
- , старение 204

Каталитические

- системы 203
- яды 204

Квадратичный обрыв цепей 57, 69

Квантовый выход

- — вторичный 75
- — общий 75
- — первичный 75
- — флуоресценции 84, 86
- — фосфоресценции 85

Кинетика химических реакций

- — — гетерогенно-катали-
ческих 216
- — — гомогенных 177

- — — обратимых 33
- — — односторонних 10
- — — параллельных 39
- — — последовательных 47
- — — фотохимических 81, 82
- — — цепных 58
- — — с вырожденным развет-
влением 69
- — — с положительным взаи-
модействием
цепей 67

- неразветвленных 59

- разветвленных 60

Кинетическая

- кривая 23
- область 60

Кислота(ы)

- , по Аррениусу 173
- , по Бренстеду и Лоури 173
- , по Льюису 174
- , по Усановичу 175
- , каталитическое действие 182

Кислотность среды 191

Колебательная релаксация 77

Конверсия

- внутренняя 77
- интеркомбинационная 78

Константа

- Михаэлиса 156
- равновесия 34, 115, 184, 209
- тушения 89

Константа скорости реакции 7

- — — активированного комп-
лекса 115
- — — бимолекулярной 102
- — — кажущаяся 24, 34, 110,
178, 211
- — — мономолекулярной 107,
109
- — — обратимой 34
- — — односторонней 11, 13,
16, 18
- — — параллельной 40, 44
- — — последовательной 47, 48
- — — размерность 11, 13, 16,
19
- — — способы определения
20, 23

Координата реакции 115

Корреляционные соотношения 186

- — Бренстеда 187, 188

- — Поляни 188
- — Семенова 188
- Кофакторы 152
- Коэффициент(ы)
 - адсорбционный 209
 - активности 184, 190
 - диффузии 100, 225
 - массообмена (массопередачи) 225
 - отравления 204
 - прохождения (трансмиссионный) 115
 - температурный 25
 - теплопроводности 100
- Крекинг 124, 202
- , гидрокрекинг 124, 202
- Кривая Зельдовича 237

Лимитирующая стадия 32, 175, 181

Линейный обрыв цепей 56, 69

Линдемана теория 106

Лэнгмюра изотерма 209

Лэнгмюра — Хиншельвуда механизм 220

Максвелла распределение по скоростям 95

Макрокинетика 224

Метод(ы)

- определения порядков
 - — — реакций 19
 - — — — дифференциальный 23
 - — — — изолирования Оствальда 23
 - — — — интегральный 19
- равнодоступной поверхности 225
- релаксации 37
- Михаэлиса константа 156
- Михаэлиса — Ментен уравнение 157
- Механизм(ы)
 - адсорбции 208, 212
 - Или — Ридиела 220
 - каталитических реакций 132, 134
 - Лэнгмюра — Хиншельвуда 222
 - пуш-пульный 177
 - Штерна — Фольмера 81

Молекулярность реакции 8

Молекулярно-кинетическая теория газов 94

Мономолекулярные реакции 105 — 114

Мыс полуострова
воспламенения 72

Неконкурентное ингибирование 162, 165

Неразветвленные цепные реакции 57

Нижний предел воспламенения 62

Носители катализаторов 203, 204

Нуклеофильность 175

Область гетерогенного катализа

- — — внешнEDIффузионная 224, 227
- — — внешнекинетическая 224
- — — внутрEDIффузионная 224, 228
- — — внутрикинетическая 224, 230

Обратимые реакции 33 — 39

Обрыв цепей 56

- — квадратичный 57
- — линейный 56
- — на стенках 59

Односторонние реакции 10

Основания 173, 175

Основной постулат химической кинетики 7

Оствальда

- правило 183
- метод изолирования 23

Параметр Тиле 232, 234

Первичный солевой эффект 183

Переходное равновесие 50

Переходы

- , внутренняя конверсия 77
- излучательные 79
- интеркомбинационные 78
- электронные 76

Период

- индукции 51, 147
- полураспада 11

- Поверхность
 - катализатора 130, 194
 - потенциальной энергии 114
- Полуостров воспламенения 62
- Порядок реакции 7—8
 - — дробный 21
 - — общий 7
 - — псевдо 7
 - —, способы определения 19—25
- Правило
 - Борескова 197
 - Вант-Гоффа 25
 - Оствальда 183
- Пределы воспламенения
 - — верхний 62
 - —, зависимость от температуры 62
 - — нижний 62
 - — третий 63
- Принцип
 - квазиравновесных концентраций 52
 - квазистационарных концентраций 47, 52
 - лимитирующей стадии 32
 - микрообратимости (детального равновесия) 32
 - независимости реакций 32
 - неунитожимости свободной валентности 71
 - частично-стационарных концентраций 61
- Пробег, средняя длина 99
- Продолжение цепей 55
- Промоторы 203
- Протестические группы 151, 152
- Процесс(ы)
 - адиабатический 114
 - активации 106, 111
 - Вакер- 129
 - вторичные 81
 - квазистационарный 61
 - первичные 76, 80
 - спонтанный (взрывной) 67
 - стационарный 58, 62, 64
- Равновесие
 - адсорбционное 209
 - вековое 50
 - переходное 50
- Радикалы свободные 55
- Разветвление цепей 55, 56
- Развитие цепи 59
- Реакции
 - автокаталитические 143
 - бимолекулярные 101
 - во внутридиффузионной области 224, 231, 234
 - второго порядка 12
 - с вырожденным разветвлением 68, 69
 - гетерогенные 194
 - гетеролитические 126
 - гомогенные 175
 - гомолитические 126
 - каталитические 126
 - с «лэнгмюровской» кинетикой 237
 - , механизм 8, 126, 132, 155
 - , молекулярность 8
 - мономолекулярные 105—114
 - нулевого порядка 15
 - обратимые 33—39
 - обрыва цепи 55—57
 - односторонние (необратимые) 10—19
 - параллельные 39—46
 - первого порядка 10—12
 - поверхностные 206
 - , порядок 7—8
 - , —, способы определения 19—25
 - последовательные 47—52
 - радикальные 55
 - развития цепи 55
 - , скорость 5
 - , —, константа 7
 - сложные 32, 33
 - третьего порядка 16—17
 - тримолекулярные 8, 118
 - ферментативные 150, 154
 - Фишера—Тропша 200
 - фотохимические 72, 73
 - цепные 54, 72
 - — с вырожденным разветвлением 68, 69
 - — неразветвленные 57—60
 - — разветвленные 60—68
 - элементарные 7, 56
- Рекомбинация атомов и радикалов 19, 81
- Релаксации метод 37, 38

- Самоингибирование 173
- Селективность катализатора 131
 - — дифференциальная 132
 - — интегральная 30
- Сезерленда формула 103
- Синглетное состояние 77, 79, 85
- Скорость
 - диффузии 225
 - наиболее вероятная 95
 - средняя арифметическая 95
 - средняя квадратичная 95
 - химической реакции 5
 - — —, зависимость от температуры 25
 - — —, константа 7
- Сложные реакции 32—54
 - — обратимые 33—39
 - — параллельные 39—46
 - — последовательные 47—54
- Солевой эффект
 - вторичный 183
 - первичный 183
- Соотношения
 - Бренстеда 187
 - Поляни 188
 - Семенова 188
- Сопряженные кислоты и основания 173
- Способы определения порядка реакции 19—25
- Строение катализатора 127, 150, 151
- Степень компенсации 135
- Стерический множитель 102, 104, 116, 120
- Столкновения
 - активные 101
 - двойные 208, 209
 - , частота 208
 - , число 208
- Субстрат 151, 154
- Тафта уравнение 190
- Темкина уравнение 214
- Температурный коэффициент скорости 25
- Теория(и)
 - активированного комплекса 114—122
 - активных столкновений 105—114
- Линдемана 106—110
- промежуточных соединений 132—134
- трех пределов воспламенения 63
- фотохимических реакций 73—75
- Хиншельвуда 111—114
- цепных реакций 57—62, 67—69
- Тиле
 - задача 232, 233
 - параметр 234
- Трансмиссионный коэффициент 115
- Тримолекулярные реакции 8, 118
- Триплетное состояние 78
- Туннельный эффект 30
- Тушение
 - динамическое 88
 - , константа
 - статическое 88
- Уравнение(я)
 - Аррениуса 25
 - Больцмана 96
 - Бренстеда 186
 - Бренстеда-Бьеррума 184, 185
 - Бэт 214—216
 - Гаммета 188, 189
 - Генри адсорбционное 214
 - Герца 98
 - Дебая—Хюккеля 184, 185
 - Дубинина 216
 - Лэнгмюра 209
 - Максвелла 95, 96
 - Михаэлиса—Ментен 156
 - Тафта 190
 - Темкина адсорбционное 214
 - Траутца—Льюиса 102, 103
 - Фрейндлиха адсорбционное 214
 - Штерна—Фольмера 89
- Фактор диффузионного торможения 234
- Фермент(ы) 150
 - , активность 168—171
 - , активные центры 151, 152
 - , специфичность 153
 - , структура 150, 151

- Ферментативные реакции 150, 154, 155
- —, ингибирование 161—168
- —, кинетические параметры 158
- —, — —, способы определения 158—161
- —, скорость 154
- Фермент-субстратный комплекс 153
- Ферментная единица 170
- Физическая адсорбция 205, 207
- Фишера—Тропша реакция 200
- Флуоресценция 76, 79
- Фосфоресценция 76, 80
- Фотосенсибилизация 80, 90
- Фотосинтез 73
- Фотохимические реакции 72
- Фотохимия 72—93
- Фрейндлиха уравнение 214
- Функция кислотности Гаммета 190, 191

- Хемосорбция 205, 207
- Химическая
 - кинетика 4
 - —, основной постулат 7
 - переменная 5
- Химический акт (элементарный) 7, 104

- Цеолиты 201, 202
 - природные 201
 - синтетические 202
- Цепи
 - , зарождение 55
 - материальные 55
 - , обрыв 55, 56
 - , перераспределения связей 141
 - , продолжение 55
- , развитие 55
- , разветвление 56
- энергетические 55, 69
- Цепные реакции 54, 70

- Частота столкновений 97
- Число
 - столкновений 97, 98
 - — с поверхностью 98
 - оборотов 130, 131, 158

- Штерна—Фольмера
 - механизм 81
 - константа тушения 89
 - уравнение 89

- Электрофильный катализ 176
- Энергия
 - активации 25, 27, 28
 - —, вычисление 28—30
 - — истинная 115
 - — кажущаяся 219, 220
 - —, связь с предэкспоненциальным множителем 29
 - Гельмгольца 119, 187
 - Гиббса 120, 209

- Энзимы, см. *Ферменты* 150
- Энтальпия активации 120, 121
- Энтропийный множитель, см. *Стерический множитель*
- Энтропия активации 119—121, 137
- Эффект
 - компенсационный 118
 - солевой 183
- Эффективный диаметр столкновений 97, 99

- Яды каталитические 204

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ЧАСТЬ 1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	
Глава 1. Феноменологическая кинетика	4
1.1. Основные понятия и определения	4
1.2. Кинетика односторонних реакций разных порядков	10
1.3. Способы определения порядка реакций из опытных данных	19
1.4. Зависимость скорости реакции от температуры	25
Глава 2. Сложные реакции	32
2.1. Обратимые реакции	33
2.2. Параллельные реакции	39
2.3. Последовательные реакции. Принцип квазистационарных концентраций	47
Глава 3. Цепные реакции	54
3.1. Основные понятия и стадии цепных реакций	54
3.2. Неразветвленные цепные реакции	57
3.3. Разветвленные цепные реакции	60
Глава 4. Фотохимия	72
4.1. Основные законы и квантовый выход	72
4.2. Физические и химические фотопроцессы	76
4.3. Кинетическая схема Штерна—Фольмера	81
4.4. Зависимость квантовых выходов от различных условий	83
Глава 5. Теории химической кинетики	94
5.1. Элементы молекулярно-кинетической теории газов	94
5.2. Параметры столкновений	97
5.3. Теория активных столкновений (ТАС). Бимолекулярные реакции	101
5.4. Теория активных столкновений. Мономолекулярные реакции	105
5.5. Статистический аспект теории активированного комплекса	114
5.6. Термодинамический аспект теории активированного комплекса	118
	251

ЧАСТЬ 2. КАТАЛИЗ

Глава 6. Основные положения катализа	124
6.1. Понятия и определения	124
6.2. Теория промежуточных соединений в катализе	132
6.3. Термодинамические и кинетические аспекты в катализе	134
Глава 7. Автокатализ	143
Глава 8. Ферментативный катализ	150
8.1. Общие определения и понятия	150
8.2. Кинетика ферментативной реакции с одним субстратом	154
8.3. Способы определения кинетических параметров	158
8.4. Ингибирование ферментативных реакций	161
8.5. Активность ферментов	168
Глава 9. Кислотно-основной катализ	173
9.1. Теории кислот и оснований	173
9.2. Типы кислотно-основного катализа	175
9.3. Кинетика реакций кислотно-основного катализа	177
9.4. Солевые эффекты в катализе	183
9.5. Корреляционные соотношения в катализе	186
9.6. Функция кислотности Гаммета	190
Глава 10. Гетерогенный катализ	194
10.1. Общие положения	194
10.2. Катализаторы в промышленных процессах	198
10.3. Физическая адсорбция и хемосорбция	205
10.4. Адсорбционная теория Лэнгмюра	207
10.5. Нелэнгмюровские изотермы адсорбции	213
10.6. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций	216
10.7. Макрокинетика гетерогенно-каталитических процессов	224
Литература	242
Предметный указатель	244

Учебное издание

Байрамов Вадим Михайлович

Основы химической кинетики и катализа

Учебное пособие

Редактор В. Е. Венюкова

Технический редактор О. С. Александрова

Компьютерная верстка: Н. В. Протасова

Корректоры М. Г. Дахнова, Л. П. Кравченко

Изд. № А-704-1/1. Подписано в печать 16.05.2003. Формат 60×90/16.

Бумага тип. № 2. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс». Нет печ. л. 16,0.

Тираж 20 000 экз. (1-й завод 1 – 5100 экз.). Заказ 1596.

Лицензия ИД № 02025 от 13.06.2000. Издательский центр «Академия».

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.002682.05.01 от 18.05.2001.

117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 223. Тел./факс: (095) 334-8337, 330-1092.

Отпечатано с готовых диапозитивов
на ОАО «Альянс «Югполиграфиздат» ИГПК «Офсет»
400001, г. Волгоград, ул. КИМ, 6.