

**ВЫСШЕЕ**

**ОБРАЗОВАНИЕ**

Ф. З. Бадаев

# Химическая кинетика

Учебник и практикум  
2-е издание

**УМО ВО**  
РЕКОМЕНДУЕТ

 **Юрайт**  
ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)

**Ф. З. Бадаев**

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования  
в качестве учебника и практикума для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по инженерно-техническим направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотеке [biblio-online.ru](http://biblio-online.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

УДК 544.4(075.8)

ББК 24.54

Б15

**Автор:**

**Бадаев Фатих Захарович** — кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии гидрогеологического факультета Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе (г. Москва).

**Рецензенты:**

*Борщевский А. Я.* — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;

*Красин В. П.* — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики Института базовых компетенций Московского политехнического университета.

**Бадаев, Ф. З.**

Б15 Химическая кинетика : учебник и практикум для вузов / Ф. З. Бадаев. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 181 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-11567-3

В учебнике изложены основные кинетические закономерности протекания простых и сложных химических реакций, элементарные теоретические представления химической кинетики, рассмотрены механизмы цепных, фотохимических, гетерогенных и каталитических реакций. После каждой главы приведены примеры решения задач, задачи для самостоятельного решения, контрольные вопросы.

Содержание учебника соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

*Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по инженерно-техническим направлениям.*

УДК 544.4(075.8)

ББК 24.54

ISBN 978-5-534-11567-3

© Бадаев Ф. З., 2013

© Бадаев Ф. З., 2019, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

## Оглавление

|   |           |
|---|-----------|
| Предисловие .....   | 5         |
| Введение.....   | 7         |
| <b>Глава 1. Кинетика гомогенных простых односторонних химических реакций .....</b>  | <b>9</b>  |
| 1.1. Основные понятия и определения химической кинетики.....                        | 9         |
| 1.2. Основной закон (постулат) химической кинетики .....                            | 13        |
| 1.3. Кинетические уравнения односторонних реакций.....                              | 15        |
| 1.4. Методы определения порядка реакции .....                                       | 22        |
| 1.5. Влияние температуры на скорость химических реакций .....                       | 25        |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> .....  | 29        |
| <i>Примеры решения задач</i> .....  | 30        |
| <i>Задачи</i> .....   | 35        |
| <b>Глава 2. Теоретические представления о скоростях элементарных реакций* .....</b> | <b>41</b> |
| 2.1. Теория активных столкновений* .....  | 41        |
| 2.2. Теория активированного комплекса* .....  | 44        |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> .....  | 51        |
| <i>Примеры решения задач</i> .....  | 51        |
| <i>Задачи</i> .....   | 53        |
| <b>Глава 3. Кинетические закономерности сложных реакций* .....</b>                  | <b>56</b> |
| 3.1. Обратимые реакции* .....   | 56        |
| 3.2. Последовательные реакции* .....  | 60        |
| 3.3. Метод квазистационарных концентраций* .....                                    | 65        |
| 3.4. Квазиравновесное приближение* .....  | 68        |
| 3.5. Параллельные реакции* .....  | 69        |
| 3.6. Метод конкурирующих реакций* .....   | 71        |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> .....  | 73        |
| <i>Примеры решения задач</i> .....  | 74        |
| <i>Задачи</i> .....   | 77        |
| <b>Глава 4. Цепные реакции .....</b>  | <b>83</b> |
| 4.1. Свободные радикалы.....  | 83        |
| 4.2. Основные представления о цепном механизме химических превращений .....         | 86        |
| 4.3. Неразветвленные цепные реакции.....  | 92        |
| 4.4. Кинетика неразветвленных цепных реакций* .....                                 | 95        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.5. Разветвленные цепные реакции .....                                       | 100        |
| 4.6. Кинетика разветвленных цепных реакций* .....                             | 102        |
| 4.7. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях* .....                | 105        |
| 4.8. Реакции с энергетическим разветвлением цепей .....                       | 107        |
| 4.9. Реакции с вырожденным разветвлением цепи .....                           | 111        |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> .....                                    | 113        |
| <i>Примеры решения задач</i> .....  | 113        |
| <i>Задачи</i> .....   | 116        |
| <b>Глава 5. Фотохимические реакции</b> .....                                  | <b>120</b> |
| 5.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом .....             | 121        |
| 5.2. Законы фотохимии .....   | 122        |
| 5.3. Диаграммы состояний возбужденных молекул .....                           | 124        |
| 5.4. Фотохимические процессы .....  | 125        |
| 5.5. Кинетика фотохимических реакций* .....                                   | 127        |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> .....                                    | 129        |
| <i>Примеры решения задач</i> .....  | 129        |
| <i>Задачи</i> .....   | 130        |
| <b>Глава 6. Особенности кинетики гетерогенных реакций</b> .....               | <b>133</b> |
| 6.1. Реакции на границе твердое тело — газ и твердое тело —<br>жидкость ..... | 133        |
| 6.2. Скорость гетерогенной реакции .....                                      | 136        |
| 6.3. Твердофазные реакции .....   | 141        |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> .....                                    | 143        |
| <i>Примеры решения задач</i> .....  | 144        |
| <i>Задачи</i> .....   | 146        |
| <b>Глава 7. Каталитические реакции</b> .....                                  | <b>149</b> |
| 7.1. Основные понятия катализа .....  | 150        |
| 7.2. Простейшие механизмы каталитических реакций .....                        | 153        |
| 7.3. Активность катализаторов .....   | 155        |
| 7.4. Гомогенный катализ .....   | 156        |
| 7.4.1. Кислотно-основный катализ .....  | 156        |
| 7.4.2. Окислительно-восстановительный катализ .....                           | 159        |
| 7.4.3. Уравнение Михаэлиса — Ментен* .....                                    | 159        |
| 7.4.4. Автокатализ .....  | 161        |
| 7.5. Адсорбция .....  | 163        |
| 7.6. Гетерогенный катализ .....   | 167        |
| <i>Контрольные вопросы</i> .....  | 172        |
| <i>Примеры решения задач</i> .....  | 173        |
| <i>Задачи</i> .....   | 175        |
| <b>Список литературы</b> .....  | <b>178</b> |
| <b>Приложение</b> .....   | <b>179</b> |

## Предисловие

Химическая кинетика наряду с химической термодинамикой составляет основу учения о закономерностях протекания химических процессов. В технических вузах ощущается недостаток учебной литературы, в которой доступно, наглядно и, в то же время, достаточно строго излагаются основы различных разделов физической химии.

Основная цель учебника — ознакомление студентов с современными представлениями химической кинетики, механизмами химических процессов, способами математического описания кинетики химических реакций. Настоящий учебник можно рассматривать как введение в химическую кинетику.

Учебник состоит из семи глав. В первой главе рассмотрена формальная кинетика простых гомогенных реакций. Во второй главе изложены основы теоретических представлений о кинетике элементарных реакций в рамках теории столкновений и теории активированного комплекса. Третья глава описывает закономерности протекания сложных реакций. Подробно проанализированы обратимые, последовательные, параллельные реакции. В четвертой главе приведены основные представления о механизме и кинетике цепных реакций. Пятая глава посвящена описанию фотохимических реакций. В шестой главе рассмотрены особенности протекания гетерогенных реакций. Седьмая глава посвящена изложению основных представлений о каталитических реакциях, играющих важную роль в природе и технике. В главах 1, 2, 6, 7 использованы материалы автора из работы [7].

В теоретические главы учебника включены некоторые вопросы, особенно важные для подготовки специалистов по техническим направлениям и специальностям. Например, рассмотрены основные представления о механизме и кинетике цепных реакций, кинетика гетерогенных химических реакций и каталитических процессов. Включение этих вопросов актуально в связи с возрастанием их значения в современной науке и технике, а также обострением экологических проблем в мире. Это позволит улучшить подготовку специалистов по этим важным фундаментальным и прикладным химическим разделам.

После каждой теоретической главы приведено достаточное количество примеров решения задач, контрольных вопросов и заданий, задач для самостоятельного решения разного уровня. Это, несомненно, поможет студентам в усвоении теоретических положений и приобретении навыков их применения на практике.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по техническим направлениям академического бакалавриата и специалитета.

В результате изучения материала учебника студент должен:

**знать**

- основные задачи, которые решает химическая кинетика;
- основные понятия и определения химической кинетики;
- основные факторы, влияющие на скорость химических реакций;
- результаты решения дифференциальных уравнений для односторонних реакций нулевого, первого и второго порядков;
- методы определения порядка реакции;
- основные уравнения, описывающие влияние температуры на скорость химических реакций;
- основные положения теории активных столкновений и теории активированного комплекса;
- кинетические закономерности протекания сложных реакций первого порядка (обратимых, последовательных, параллельных);
- основные представления о механизмах протекания цепных и фотохимических реакций;
- особенности кинетики гетерогенных реакций;
- основные понятия катализа и простейшие механизмы каталитических реакций;

**уметь**

- записывать кинетические уравнения для элементарных и сложных реакций в общем виде;
- определять общий и частный порядки реакции по виду кинетического уравнения;
- рассчитывать основные кинетические параметры для реакций нулевого, первого и второго порядков;
- рассчитывать константы скорости при различных температурах, температурный коэффициент, энергию активации, предэкспоненциальный множитель;
- применять методы квазистационарных концентраций и квазиравновесного приближения для вывода кинетических уравнений сложных реакций;
- анализировать результаты экспериментального изучения кинетики химических реакций;

**владеть**

- законами и уравнениями химической кинетики;
- методами определения частных и общих порядков реакции;
- методами определения энергии активации химических реакций;
- элементарными представлениями теории активных столкновений и теории активированного комплекса;
- математическим аппаратом для решения дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакций нулевого, первого и второго порядков;
- основными представлениями о механизмах протекания цепных, фотохимических, каталитических реакций.

## Введение

При изучении и анализе закономерностей протекания любых химических реакций в современной химии применяются два основных метода — термодинамический и кинетический. Познаваемый объект в обоих методах один, но принципиальные подходы и изучаемые свойства различны. Соответствующие области науки называются *химической термодинамикой* и *химической кинетикой* и являются в широком смысле составными частями термодинамики и кинетики как разделов физики.

Термодинамика занимается изучением наиболее общих свойств макроскопических (состоящих из очень большого числа частиц) систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессов перехода между равновесными состояниями. Коротко ее определяют как науку о теплоте, работе и температуре.

При рассмотрении химических процессов с позиций термодинамики сравниваются свойства веществ-участников реакции в исходном и конечном (в том числе наиболее устойчивом равновесном) состояниях, рассчитываются изменения термодинамических характеристик системы. Вопрос о том, каким путем, с какой скоростью и через какие промежуточные стадии (механизм процесса) система перешла из начального состояния в конечное, в термодинамике остается открытым. Он является предметом рассмотрения химической кинетики.

Все химические процессы, наблюдаемые в природе и осуществляемые человеком в его практической деятельности, протекают во времени с определенными скоростями. Направление и глубина химических реакций диктуются законами термодинамики, а скорости их протекания определяются законами химической кинетики.

*Химическая кинетика* — это научная дисциплина, которая изучает закономерности протекания во времени и механизмы химических реакций, а также зависимость скорости реакций от различных факторов. Химическая кинетика наряду с термодинамикой является теоретической основой химической технологии, поскольку позволяет интенсифицировать и оптимизировать промышленно важные реакции.

Можно выделить следующие основные задачи, которые решает химическая кинетика.

1. Изучение закономерностей протекания химических реакций во времени и установление эмпирической связи между скоростью реакции и условиями ее проведения.



2. Выяснение механизма химического процесса, т. е. установление последовательности элементарных химических реакций (стадий) его составляющих.

3. Изучение связи между строением химических соединений и их реакционной способностью, установление эмпирических и полуэмпирических зависимостей между кинетическими характеристиками веществ и их физико-химическими свойствами.

4. Расчет констант скорости элементарных реакций методами квантовой химии и статистической физики, количественное описание кинетики сложных химических реакций.

# Глава 1

## КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ ПРОСТЫХ ОДНОСТОРОННИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При протекании химической реакции с течением времени изменяются количества реагирующих веществ. Изменение количества вещества в реакционном пространстве может быть обусловлено как протеканием реакции, так и обменом вещества с окружающей средой. Поэтому отдельно рассматривают кинетику химических реакций в закрытых и открытых системах. В этой главе рассмотрены закономерности гомогенных химических реакций в закрытых системах. В закрытой системе изменение количества вещества происходит только за счет протекания химической реакции [7].

### 1.1. Основные понятия и определения химической кинетики

*Механизмом реакции* называют совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция.

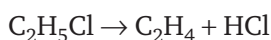
*Элементарной* называется реакция, которая осуществляется путем непосредственного превращения реагентов в продукты реакции (в одну стадию).

Каждая элементарная реакция (стадия) представляет собой совокупность большого числа однотипных превращений исходных частиц — элементарных актов химического превращения.

*Элементарным химическим актом* называется единичный акт превращения частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов) исходных веществ в частицы продуктов реакции.

Для характеристики элементарных реакций, происходящих в одну стадию, используют понятие *молекулярности реакции*, под которой понимают число молекул реагентов, участвующих в элементарном акте химического превращения. Для сложных реакций молекулярность устанавливается для каждой элементарной стадии. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

В *мономолекулярной реакции* участвует одна молекула реагента. Это может быть или изомеризация ( $A \rightarrow B$ ), или разложение ( $A \rightarrow B + C$ ), например:



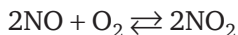
В *бимолекулярных реакциях* две молекулы реагентов взаимодействуют с образованием одной или нескольких молекул продукта. Это могут быть или реакции соединения ( $A + B \rightarrow AB$ ), или реакции обмена ( $A + B \rightarrow C + D$ ), например:



*Тримолекулярные реакции* происходят при одновременном столкновении трех молекул с образованием продукта ( $A + B + C \rightarrow P$ ) и встречаются относительно редко. Одновременное столкновение трех молекул — менее вероятное событие, чем столкновение двух молекул. Пример:  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ .

Тетрамолекулярные реакции не наблюдаются. Главная причина — в очень малой вероятности одновременного столкновения четырех молекул.

Во многих случаях продукты реакции могут взаимодействовать между собой, образуя исходные вещества. Тогда говорят, что химическая реакция обратима. Примером обратимой реакции может служить реакция



Строго говоря, обратимыми являются любые химические реакции. На практике же обратная реакция может быть настолько медленной по сравнению с прямой, что обратимостью реакции можно пренебречь. Такую реакцию можно рассматривать как необратимую, или одностороннюю. В дальнейшем будем рассматривать гомогенные односторонние химические реакции.

*Гомогенными* называются реакции, протекающие в одной фазе (в смеси газов, в жидком растворе или в твердой фазе) [7].

**Скорость химической реакции.** Скорость является важнейшей количественной кинетической характеристикой любой химической реакции. Пусть в закрытой системе протекает химическая реакция:



где  $A, B, D, F$  — участники реакции;  $\nu_A, \nu_B, \nu_D, \nu_F$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

*Скоростью реакции по  $i$ -ому компоненту* называется изменение количества  $i$ -ого вещества  $n_i$  (в молях) в единицу времени в единице объема:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}, \quad (1.2)$$

где  $V$  — объем системы,  $t$  — время.

Выражение

$$r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.3)$$

называется *скоростью реакции в целом*. Здесь  $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент при  $i$ -ом компоненте в уравнении реакции. Стехиометрические коэффициенты у исходных веществ берутся со знаком минус, а у продуктов реакции — со знаком плюс. Это связано с тем, что количества исходных веществ убывают, а продуктов реакции — увеличиваются. Таким образом, скорость реакции в целом и скорости реакции по отдельным компонентам связаны следующим соотношением:

$$r = \frac{1}{\nu_i} r_i.$$

Выражения (1.2) и (1.3) являются строгими определениями скорости реакции, справедливыми и для системы с переменным объемом. На практике часто пользуются более простым уравнением, пригодным для реакции в системе постоянного объема. Так как отношение  $n_i/V$  равно молярной концентрации вещества  $C_i$ , то при постоянном объеме имеем [7]:

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (1.4)$$

В этом более простом определении *скорость реакции (при постоянном объеме) представляет собой изменение молярной концентрации данного компонента в единицу времени*. Скорость реакции определяется как положительная величина. В выражении (1.4) используют знак плюс, если скорость определяется по образующемуся в реакции компоненту (продукту), и знак минус, если скорость определяется по расходуемому в реакции компоненту (реагенту). Этим учитываются разные знаки стехиометрических коэффициентов реагентов и продуктов реакции. Например, для реакции  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  справедливы соотношения:

$$r = \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_{\text{HI}}}{dt}.$$

Уравнение (1.4) наиболее часто применяют для реакций, протекающих в растворах, и для газофазных реакций, осуществляемых в замкнутых реакционных сосудах. Если концентрация измеряется в молях на литр, а время — в секундах, то скорость реакции имеет размерность [моль/(л·с)]. Если время измеряется в минутах, то скорость реакции имеет размерность [моль/(л·мин)].

Уравнение (1.4) определяет *мгновенную скорость реакции*, т. е. скорость реакции в данный момент времени  $t$ . На практике иногда поль-

зуются понятием *средняя скорость реакции*  $r_{\text{ср}}$ , которая в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  определяется соотношением

$$r_{i\text{ср}} = \pm \frac{C_{i2} - C_{i1}}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t},$$

где  $C_{i1}$  и  $C_{i2}$  — молярные концентрации любого участника реакции в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  соответственно [7].

**Кинетическая кривая.** Кинетический эксперимент заключается в том, что по мере протекания реакции определяют концентрации исходных веществ и продуктов реакции тем или иным экспериментальным методом. Результаты такого эксперимента представляют в виде кинетических кривых образования и расходования соответствующих веществ.

*Кинетической кривой* называют график зависимости концентрации реагента или продукта реакции от времени.

Рассмотрим простейшую химическую реакцию превращения вещества А в продукт В в одну стадию:



В процессе реакции концентрация реагента А уменьшается, а продукта В — возрастает. На рис. 1.1 приведены типичные кинетические кривые веществ А и В.

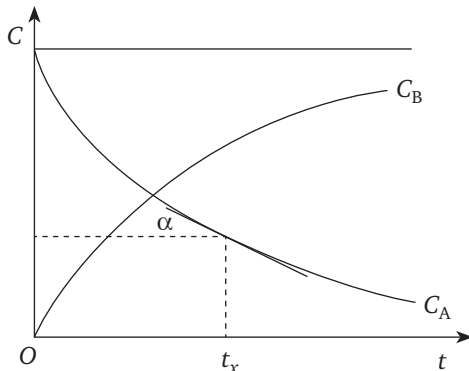


Рис. 1.1. Типичные кинетические кривые для исходного вещества ( $C_A$ ) и продукта реакции ( $C_B$ ) ( $r = \operatorname{tg} \alpha$ )

Как следует из уравнения (1.4), скорость реакции по данному компоненту в момент времени  $t$  соответствует тангенсу угла наклона касательной, проведенной к кинетической кривой этого компонента в точке, соответствующей моменту времени  $t$ . Поскольку скорость расходования исходного компонента больше всего в начальный момент, наклон касательной, соответствующий начальной скорости, максимален. По мере протекания реакции наклон касательной к кинетической кривой в каждой следующей точке уменьшается.

Еще одной важной кинетической характеристикой реакции является *время (период) полупревращения* ( $t_{1/2}$ ) — время, необходимое для химического превращения половины начального количества компонента.

На скорость гомогенной химической реакции могут оказывать влияние следующие факторы:

- 1) природа реагирующих веществ;
- 2) концентрации реагирующих веществ;
- 3) давление (если в реакции участвуют газы);
- 4) температура;
- 5) наличие специфических веществ, ускоряющих реакцию (катализаторы) или замедляющих ее (ингибиторы);
- 6) световое или радиационное излучения.

Влияние природы и концентраций реагирующих веществ определяется основным законом (постулатом) химической кинетики [7].

## 1.2. Основной закон (постулат) химической кинетики

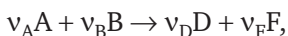
Если температура системы поддерживается постоянной, то скорость реакции определяется концентрациями веществ, составляющих систему. В первую очередь имеются в виду концентрации исходных веществ (реагентов). Концентрации продуктов также могут влиять на скорость, но при малых степенях превращения реагентов этим влиянием можно пренебречь, поскольку концентрации продуктов еще малы.

Математическое уравнение, описывающее зависимость скорости химической реакции от концентрации ее участников, называется *кинетическим уравнением реакции* [7].

Основной закон (постулат) химической кинетики вытекает из большого числа экспериментальных данных и выражает зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ: *скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени*.

В учебной и научной литературе основной закон химической кинетики часто называют кинетическим законом действующих масс.

Если записать уравнение реакции в общем виде:



то математическую формулировку основного закона можно представить следующим соотношением:

$$r = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m. \quad (1.5)$$

В этом уравнении коэффициент пропорциональности  $k$  называется *константой скорости химической реакции*. Константа скорости химической реакции  $k$  численно равна скорости при молярных концентрациях

реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Константы скоростей значительно отличаются для разных реакций и сильно зависят от температуры.

Показатель степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение, называется *порядком реакции* по данному реагенту или *частным порядком реакции*. *Общий порядок реакции*  $q$  определяется как алгебраическая сумма показателей степеней при концентрациях всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение:

$$q = n + m.$$

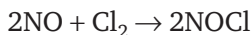
Частные порядки реакции определяются экспериментально.

Размерность константы скорости химической реакции  $k$  определяется общим порядком реакции  $q$  и равна (см. (1.5)) [7]

$$[k] = [\text{время}]^{-1} [\text{концентрация}]^{1-q}.$$

В общем случае частные порядки реакции не равны стехиометрическим коэффициентам при веществах в уравнении реакции. Вид кинетического уравнения можно предсказать только для элементарных реакций. Только в этом случае стехиометрический коэффициент при реагенте численно равен порядку реакции по данному компоненту, а общий порядок элементарной реакции равен ее молекулярности. Поэтому для элементарной реакции общий порядок всегда целочисленный и положительный. Порядок сложной реакции в общем случае может быть целочисленным, дробным и даже отрицательным [7]. Это зависит от механизма реакции.

Например, для элементарной реакции



молекулярность равна 3. Порядок реакции по NO равен 2, а по  $\text{Cl}_2$  — 1, общий порядок реакции равен 3. Кинетическое уравнение для данной элементарной реакции имеет следующий вид:

$$r = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}.$$

Подавляющее большинство встречающихся на практике химических реакций являются сложными, многостадийными. Каждая стадия сложной реакции протекает с определенной скоростью. *Скорость любого многостадийного процесса определяется скоростью самой медленной стадии*. Самую медленную стадию сложной химической реакции называют *лимитирующей стадией*.

Все химические реакции по скорости их протекания условно можно разделить на медленные и быстрые. К медленным реакциям относят реакции, у которых значения констант скорости лежат в интервале  $10^{-8}$ —1 (концентрации выражены в молях на литр, время — в секундах). Реакции, константы скорости которых находятся в интервале  $10$ — $10^{11}$ , относят к быстрым реакциям. Например, к быстрым реакциям относится реакция нейтрализации [7]:



Константа скорости этой реакции имеет очень большое значение,  $k = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре  $T = 298 \text{ К}$ .

### 1.3. Кинетические уравнения односторонних реакций

Рассмотрим результаты решения дифференциальных уравнений для простых односторонних (необратимых) реакций нулевого, первого и второго порядков.

**Реакции нулевого порядка.** Кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка имеет следующий вид:

$$-\frac{dC}{dt} = k.$$

Разделяем переменные

$$-dC = kdt$$

и интегрируем в пределах от начальной концентрации  $C_0$  ( $t = 0$ ) до текущей концентрации  $C$  в момент времени  $t$ :

$$-\int_{C_0}^C dC = \int_0^t k dt.$$

В результате получаем уравнение:

$$C = C_0 - k \cdot t. \quad (1.6)$$

Рассмотрим особенности реакций нулевого порядка.

1. Из формулы (1.6) видно, что в реакциях нулевого порядка концентрация исходного вещества линейно уменьшается во времени (рис. 1.2).

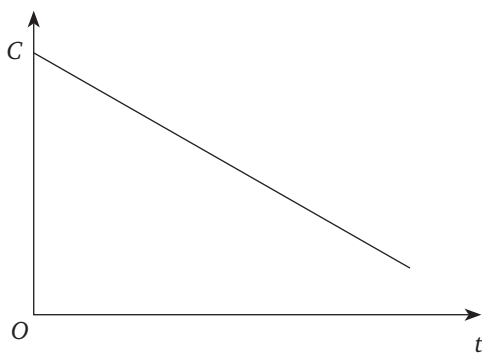


Рис. 1.2. Зависимость концентрации от времени для реакции нулевого порядка



2. Константа скорости рассчитывается по формуле

$$k = \frac{C_0 - C}{t}.$$

Ее размерность такая же, как и размерность скорости реакции [моль/(л·с)].

3. Подставляя в уравнение (1.6) концентрацию  $C = C_0/2$ , найдем время полупревращения  $t_{1/2}$ :

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}.$$

Таким образом, время полупревращения для реакции нулевого порядка пропорционально начальной концентрации исходного вещества.

Нулевой порядок имеет место в тех случаях, когда убыль вещества в результате протекания химической реакции восполняется доставкой его из другой фазы. Примером может служить разложение водой мало-растворимых в воде сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии эфирного слоя. Нулевой порядок наблюдается также, если скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул. Например, при фотохимических реакциях определяющим фактором может служить количество поглощенного света, а не концентрация веществ. Часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ [7].

**Реакции первого порядка.** Для реакции первого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C. \quad (1.7)$$

Разделяем переменные:

$$-\frac{dC}{C} = k_1 dt.$$

Интегрирование в указанных ранее пределах приводит к следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} &= \int_0^t k_1 dt, & -(\ln C - \ln C_0) &= k_1 \cdot t, \\ \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) &= k_1 \cdot t, \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 \cdot t, \quad (1.9)$$

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}. \quad (1.10)$$

Можно отметить следующие особенности реакций первого порядка.

1. По уравнению (1.9) в координатах  $\ln C$  от  $t$  получаем прямую линию. Это означает, что для разных начальных концентраций  $C_0$  мы получим параллельные прямые в указанных координатах (рис. 1.3).

2. Из уравнения (1.10) видно, что концентрация исходного вещества стремится к нулю при стремлении времени к бесконечности. Полностью вещество реагирует за бесконечно большой промежуток времени.

3. Скорость реакции также имеет экспоненциальную зависимость:

$$r = k_1 \cdot C_0 \cdot e^{-k_1 t}.$$

4. Из формулы (1.8) следует:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{C_0}{C} \right).$$

Таким образом, размерность константы скорости реакции первого порядка соответствует обратному времени и ее можно выразить в обратных секундах, минутах, часах и т. д.

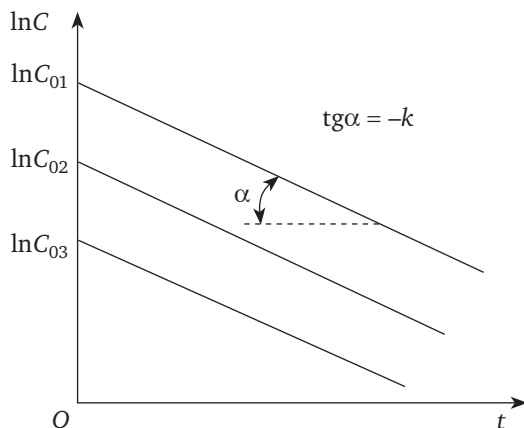


Рис. 1.3. Зависимости  $\ln C$  от  $t$  для реакции первого порядка при различных начальных концентрациях

5. Определим время полупревращения, подставив в уравнение (1.8)  $C = C_0/2$ :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Независимость времени полупревращения от начальной концентрации реагирующего вещества является особенностью реакции первого порядка.

6. Кинетическая кривая первого порядка инвариантна при линейном преобразовании концентрации. Проведем операцию замещения  $C$  на пропорциональную величину ( $n \cdot C$ ) в уравнении (1.7):

$$-\frac{d(nC)}{dt} = k_1 \cdot nC.$$

Поскольку величина  $n$  постоянна, то ее можно вынести за знак дифференциала и затем сократить:

$$-n \frac{dC}{dt} = k_1 \cdot nC.$$

Это означает, что кинетическое уравнение остается неизменным при умножении  $C$  на какую-либо постоянную величину. Из этого свойства вытекает, что для оценки скорости реакции вместо концентрации можно использовать любую другую пропорциональную ей величину, например, спектральную оптическую плотность, электропроводность, объем раствора, пошедшего на титрование. Логарифм такой величины также меняется линейно во времени, и тангенс угла наклона прямой соответствует ( $-k_1$ ).

7. Рассмотрим кинетику начала реакции, используя уравнение (1.10). В начальные моменты времени при малых значениях  $t$  разложение экспоненты в ряд (при  $x \rightarrow 0$   $e^x \approx 1 + x$ ) дает приближенное равенство для количества прореагировавшего вещества ( $C_0 - C$ ):

$$C_0 - C = C_0 (1 - e^{-k_1 t}) \approx C_0 k_1 t.$$

Отсюда дифференцированием получим:

$$-\frac{dC}{dt} \approx k_1 \cdot C_0.$$

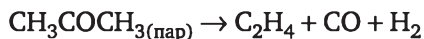
Поскольку  $C_0$  — постоянная величина, то

$$-\frac{dC}{dt} \approx k_{\text{эф}}.$$

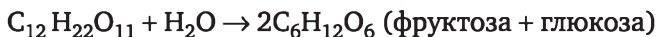
Мы получили кинетическое уравнение нулевого порядка. Поэтому не имеет смысла изучать кинетику реакции при малых степенях превращения. Обычно трудно заметить отклонения от прямой линии при количестве прореагировавшего исходного вещества менее 10–15 %. Для однозначного отличия одного порядка от другого необходимо проследить за реакцией до глубины ее протекания на 60–70 % [7].

Примеры реакций первого порядка:

1) разложение ацетона:



- 2) радиоактивный распад:  $^{222}\text{Rn}_{86} \rightarrow ^4\alpha_2 + ^{218}\text{Po}_{84}$
- 3) инверсия тростникового сахара в кислой среде:



**Реакции второго порядка.** Рассмотрим три случая реакции второго порядка.

А. Реакция, в которой участвуют два реагента, начальные концентрации которых равны:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ .

Дифференциальное уравнение для скорости реакции имеет следующий вид ( $C_A = C_B = C$  на протяжении всего хода реакции):

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

Разделение переменных и интегрирование в пределах от  $C_0$  до  $C$  приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 \cdot t. \quad (1.11)$$

Из уравнения (1.11) следует, что концентрация исходных веществ зависит от времени следующим образом:

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

Полученные уравнения позволяют отметить следующие особенности реакций второго порядка.

1. Из уравнения (1.11) следует, что для реакций второго порядка при равенстве начальных концентраций реагирующих веществ обратная концентрация линейно зависит от времени (рис. 1.4):

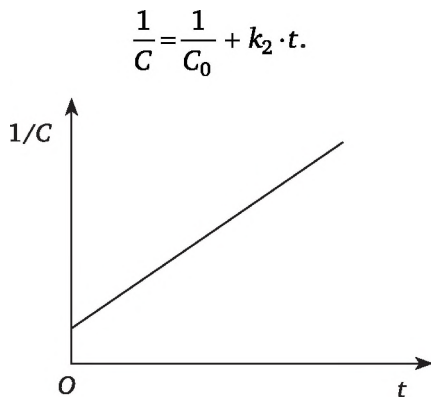


Рис. 1.4. Зависимость обратной концентрации от времени для реакции второго порядка

2. Константа скорости вычисляется по формуле

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0}$$

и имеет размерность [л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>].

3. Вычислим время полупревращения для реакции второго порядка. В уравнение (1.11) подставим  $C = C_0/2$ :

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

Из этого уравнения получаем:

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

В отличие от реакций первого порядка время полупревращения реакций второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации.

Б. Рассмотрим случай, когда начальные концентрации реагентов А и В не равны и кинетическое уравнение имеет вид:

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

Интегрирование приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C_{0B} - C_{0A}} \ln \frac{C_{0A} \cdot C_B}{C_{0B} \cdot C_A} = k_2 \cdot t. \quad (1.12)$$

Обозначим через  $D = \frac{C_{0A} \cdot C_B}{C_{0B} \cdot C_A}$ . Тогда зависимость  $\ln D$  от времени  $t$

будет иметь вид прямой линии (рис. 1.5).

Отметим, что на протяжении всей реакции будет соблюдаться уравнение материального баланса:

$$C_{0A} - C_A = C_{0B} - C_B.$$

С учетом этого соотношения получаем из уравнения (1.12) выражение для периода полупревращения вещества А ( $C_A = C_{0A}/2$ ):

$$t_{1/2} = \frac{\ln \left( \frac{2C_{0B} - C_{0A}}{C_{0B}} \right)}{k_2 \cdot (C_{0B} - C_{0A})}.$$

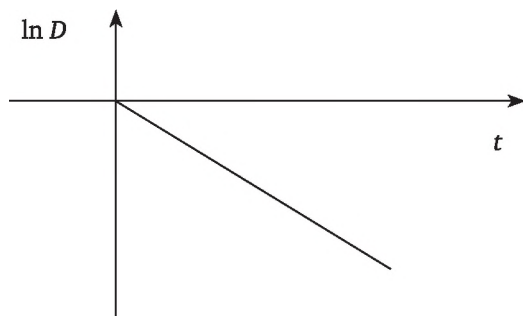


Рис. 1.5. Линейная зависимость от времени параметра  $D$  для реакции второго порядка

В. Рассмотрим другой тип реакции второго порядка:  $2A \rightarrow P$ . В этом случае кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2k_2 \cdot C_A^2.$$

Множитель 2 появляется потому, что в каждой элементарной реакции участвуют две молекулы вещества А. Интегрирование этого уравнения приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0A}} + 2k_2 \cdot t. \quad (1.13)$$

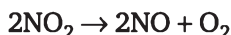
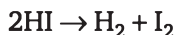
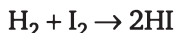
Из этого уравнения получаем выражение для текущей концентрации:

$$C_A = \frac{C_{0A}}{1 + 2k_2 \cdot C_{0A} \cdot t}.$$

Выражение для времени полупревращения получаем после подстановки в уравнение (1.13)  $C_A = C_{0A}/2$ :

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 \cdot C_{0A}}.$$

Приведем некоторые примеры реакций второго порядка:



Аналогично можно получить решение для дифференциальных уравнений реакций  $n$ -го порядков. Результаты интегрирования приведены в табл. 1.1 [7].

**Кинетические уравнения реакций различных типов**

| Порядок реакции | Уравнение скорости               | Результаты интегрирования   | Размерность константы скорости                                  | $t_{1/2}$                                       |
|-----------------|----------------------------------|---|---|---|
| 0               | $-\frac{dC}{dt} = k$             | $C_0 - C = k \cdot t$   | $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$                   | $\frac{C_0}{2k}$                                |
| 1               | $-\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C$   | $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t$                                   | $\text{с}^{-1}$   | $\frac{\ln 2}{k_1}$                             |
| 2               | $-\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2$ | $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t$                         | $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$                   | $\frac{1}{C_0 \cdot k_2}$                       |
| 3               | $-\frac{dC}{dt} = k_3 \cdot C^3$ | $\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k_3 \cdot t$                    | $\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$               | $\frac{3}{2k_3 \cdot C_0^2}$                    |
| $n$             | $-\frac{dC}{dt} = k_n \cdot C^n$ | $\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1) \cdot k_n \cdot t$ | $(\frac{\text{л}}{\text{моль}})^{n-1} \cdot \frac{1}{\text{с}}$ | $\frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) \cdot C_0^{n-1}}$ |

## 1.4. Методы определения порядка реакции

Современные методы вычислительной математики (различные методы минимизации) позволяют с помощью ЭВМ по кинетическим кривым, полученным из эксперимента, непосредственно найти порядки реакции по отдельным реагентам. На практике часто используют более простые методы определения порядков реакций по экспериментальным данным.

Мы рассмотрим лишь некоторые методы определения порядка реакции.

**1. Метод подстановки** экспериментальных данных в какое-либо из известных уравнений реакций 0, 1 и 2 порядков (см. табл. 1.1). Правильность выбора уравнения проверяется по тому, как хорошо сохраняется константа скорости, вычисленная по уравнению соответствующего порядка. Сохранение постоянства значений  $k$  в пределах ошибок эксперимента свидетельствует о правильности выбора порядка реакции.

Следует отметить, что этот способ довольно трудоемок. Если порядок дробный, то вообще трудно выяснить его истинную величину.

**2. Определение порядка реакции по начальным скоростям (метод Вант-Гоффа).** Если протекает реакция



то в соответствии с основным законом химической кинетики начальную скорость реакции можно записать в виде

$$r_0 = k \cdot C_{0A}^n \cdot C_{0B}^m \quad (1.14)$$

Для определения порядка реакции по веществу А проводят серию экспериментов при постоянной начальной концентрации вещества В ( $C_{0B} = \text{const}$ ) и различных начальных концентрациях вещества А ( $C_{0A} \neq \text{const}$ ). После логарифмирования уравнения (1.14) получаем соотношение

$$\lg r_0 = \lg k + \lg C_{0B}^m + n \lg C_{0A} = \lg k' + n \lg C_{0A},$$

где  $k' = k \cdot C_{0B}^m$ . Таким образом, измерив начальные скорости при различных значениях  $C_{0A}$  и построив график зависимости  $\lg r_0$  от  $\lg C_{0A}$ , мы получим прямую линию, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции по веществу А ( $\text{tg} \alpha = n$ ) (рис. 1.6).

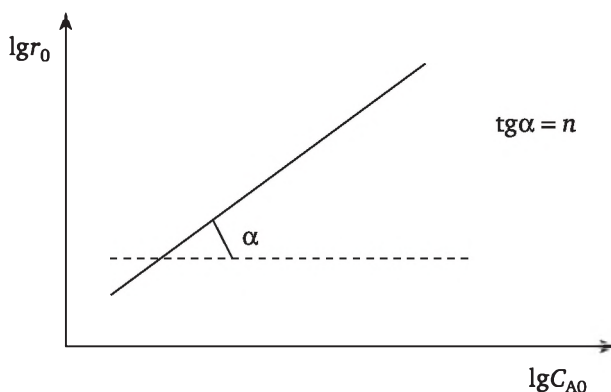


Рис. 1.6. Графическое определение порядка реакции по начальным скоростям ( $C_{0B} = \text{const}$ ,  $C_{0A} \neq \text{const}$ )

Аналогично по данным другой серии экспериментов, когда  $C_{0A} = \text{const}$ , а  $C_{0B} \neq \text{const}$ , определяется порядок реакции по веществу В.

Порядок реакции можно оценить и расчетным путем, если известны начальные скорости при двух начальных концентрациях вещества А:

$$r_{01} = k'_1 \cdot C_{01A}^n \text{ и } r_{02} = k'_1 \cdot C_{02A}^n.$$

Прологарифмируем отношение этих скоростей:

$$\lg \left( \frac{r_{01}}{r_{02}} \right) = n \lg \left( \frac{C_{01A}}{C_{02A}} \right).$$

Отсюда находим порядок реакции  $n$  по веществу А:

$$n = \frac{\lg \left( \frac{r_{01}}{r_{02}} \right)}{\lg \left( \frac{C_{01A}}{C_{02A}} \right)}. \quad (1.15)$$



3. **Определение порядка реакции по периоду полупревращения (частный случай метода Оствальда — Нойеса).** Одним из методов определения порядка реакции по веществу является изучение зависимости периода полупревращения от начальной концентрации вещества.

Для реакции  $n$ -го порядка кинетическое уравнение записывается следующим образом:

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

Интегрирование этого уравнения приводит к следующему результату:

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

Отсюда период полупревращения  $t_{1/2}$  ( $C = C_0/2$ ) равен:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)C_0^{n-1}} = \frac{Q}{C_0^{n-1}}, \quad (1.16)$$

где  $Q$  — постоянная величина для данной реакции. Прологарифмируем это выражение:

$$\lg t_{1/2} = \lg Q - (n-1) \lg C_0.$$

Из этого выражения видно, что логарифм периода полупревращения линейно зависит от логарифма начальной концентрации вещества. По тангенсу угла наклона можно определить порядок реакции  $n$  по данному веществу. В наиболее простом случае можно оценить порядок реакции по веществу, определив периоды полупревращения для двух начальных концентраций. Тогда можем записать:

$$\lg(t_{1/2})_1 = \lg Q - (n-1) \lg C_{01},$$

$$\lg(t_{1/2})_2 = \lg Q - (n-1) \lg C_{02}.$$

Вычтем из второго уравнения первое:

$$\lg(t_{1/2})_2 - \lg(t_{1/2})_1 = (n-1)(\lg C_{01} - \lg C_{02}).$$

После преобразований получаем:

$$\lg \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} = (n-1) \lg \frac{C_{01}}{C_{02}}, \quad n = \frac{\lg \left[ \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} \right]}{\lg \left( \frac{C_{01}}{C_{02}} \right)} + 1.$$

Заметим, что уравнение (1.16) неприменимо для реакции первого порядка ( $n = 1$ ). Для реакции первого порядка период полупревращения равен

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

и не зависит от начальной концентрации вещества [7].

## 1.5. Влияние температуры на скорость химических реакций

Экспериментально установлено, что температура сильно влияет на скорость большинства химических реакций. Основное влияние температура оказывает на константу скорости реакции  $k$ .

Очевидно, что для того, чтобы молекулы прореагировали, они должны столкнуться. Отсюда следует, что реакция должна идти тем быстрее, чем чаще сталкиваются друг с другом молекулы исходных веществ. Поэтому каждый фактор, влияющий на частоту столкновений между молекулами, будет влиять и на скорость реакции. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции мы уже рассмотрели.

**Температурный коэффициент скорости реакции.** Голландский ученый Я. Вант-Гофф одним из первых изучал влияние температуры на скорость химических реакций в 80-х гг. XIX в. Для характеристики этого влияния он ввел коэффициент  $\gamma$ , который был назван *температурным коэффициентом скорости реакции*. Он определяется соотношением:

$$\gamma = \frac{r_{T+10}}{r_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}.$$

*Температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma$*  — это число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

Из опытных данных Вант-Гофф установил, что при повышении температуры на 10 градусов скорость многих реакций увеличивается в 2–4 раза (*правило Вант-Гоффа*).

Правило Вант-Гоффа является приближенным и выполняется для реакций, протекающих в растворах при сравнительно низких температурах (до 100–120 °C). Оно хорошо выполняется для таких реакций, которые идут с удобной для измерения скоростью, т. е. не слишком быстро и не слишком медленно. При повышении температуры  $\gamma$  не остается постоянным, а уменьшается и стремится к единице. Если известна скорость реакции при температуре  $T_1$  и известен температурный коэффициент, то скорость реакции при температуре  $T_2$  можно определить по уравнению

$$r_{T_2} = r_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

**Уравнение Аррениуса.** Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры передает *уравнение Аррениуса*:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (1.17)$$

в котором параметр  $E_a$  называется *аррениусовской* или *опытной энергией активации*;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $A$  — предэкспоненциальный множитель, мало зависящий от температуры.

Поскольку концентрации веществ от температуры не зависят, то аналогичное выражение справедливо и для скорости химической реакции  $r$ :

$$r = r_0 \cdot e^{-E_a/RT}.$$

При повышении температуры увеличивается число столкновений молекул, что является одним из факторов, влияющих на повышение скорости реакции. Однако, как выяснилось, такое влияние на скорость реакции невелико по сравнению с влиянием повышения эффективности столкновений за счет увеличения кинетической энергии молекул.

Шведский ученый С. Аррениус предположил, что реагировать могут не все молекулы ( $A$ ), а лишь те, которые находятся в особой активной форме ( $A^*$ ), энергия которых больше некоторого порогового значения.

Из кинетической теории газов известно, что при каждой температуре существует определенное распределение молекул по кинетической энергии, которое называется *распределением Максвелла — Больцмана*.

Доля молекул, обладающих энергией больше некоторой величины  $E_i$ , выражается уравнением

$$\frac{N_i}{N} = e^{-E_i/RT}.$$

На рис. 1.7 представлена кривая распределения Максвелла — Больцмана. По мере повышения температуры распределение смещается в сторону более высоких энергий. Следовательно, увеличивается число частиц с энергией, превышающей некоторое пороговое значение энергии активации  $E_a$ .

Таким образом, согласно Аррениусу, скорость реакции пропорциональна концентрациям частиц с энергией больше некоторого порогового значения.

Можно дать следующее определение термину «энергия активации».

*Энергия активации* ( $E_a$ ) представляет собой избыток энергии (в расчете на 1 моль) по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию.

Энергия активации измеряется в Дж/моль или кДж/моль. Величина ее определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием, и для данной реакции практически не зависит от температуры.

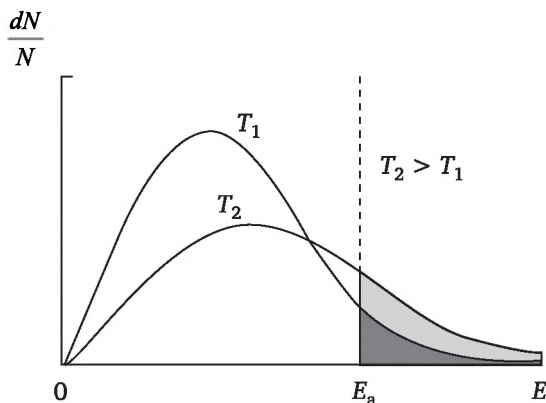


Рис. 1.7. Кривые распределения молекул по энергиям по Максвеллу — Больцману при двух разных температурах

В ходе элементарной химической реакции достигается некоторое промежуточное состояние, когда одни связи еще окончательно не разорваны, а новые связи только начали образовываться. Это промежуточное состояние называется *активированным комплексом* (или *переходным состоянием*). На разрыв связей требуется затрата энергии, поэтому энергия системы в начале реакции увеличивается.

Изменение энергии системы при протекании элементарной химической реакции изображено на рис. 1.8. Энергия активации  $E_a$  элементарной химической реакции  $A + B \rightarrow D + F$  представляет собой высоту барьера потенциальной энергии. Координата реакции  $x$  в простейшем случае представляет собой длину разрываемой связи.

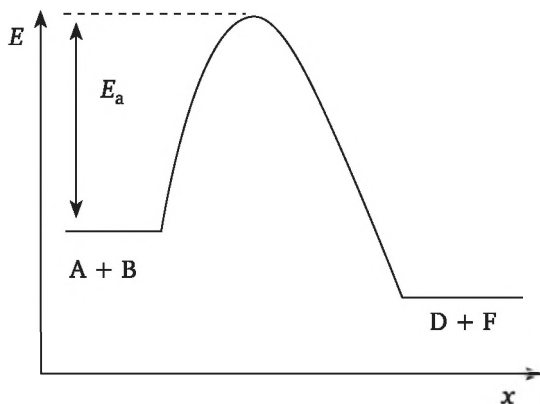


Рис. 1.8. Изменение потенциальной энергии системы при протекании элементарной химической реакции  $A + B \rightarrow D + F$ :

$E_a$  — энергия активации;  $E$  — потенциальная энергия системы;  $x$  — координата реакции

**Методы определения энергии активации.** Уравнение Аррениуса часто представляют в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT, \quad (1.18)$$

удобной для графического определения величины энергии активации. Энергию активации можно определить по значениям константы скорости, измеренным при нескольких разных температурах. При этом экспериментальные данные представляют в координатах  $\ln k$  от  $1/T$ . Тангенс угла наклона полученной прямой линии равен  $(-E_a/R)$  (рис. 1.9).

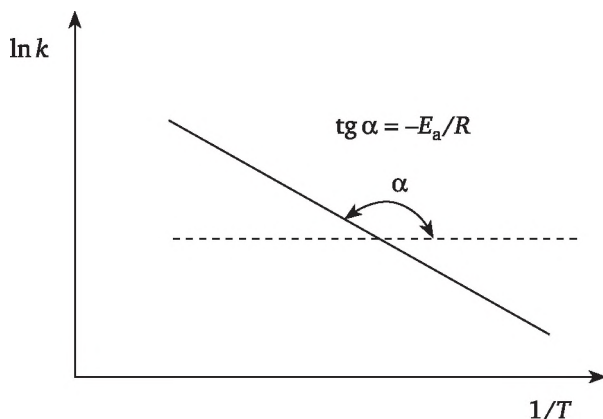


Рис. 1.9. Графическое определение энергии активации

Энергию активации можно также оценить, если известны константы скорости при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Тогда для каждой температуры можем записать:

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1,$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получаем выражение

$$\ln k_2 - \ln k_1 = (\ln A - E_a/RT_2) - (\ln A - E_a/RT_1).$$

После упрощения имеем формулу

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}.$$

Из этой формулы получаем уравнение для определения энергии активации:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}. \quad (1.19)$$

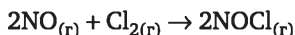
Приведем также уравнение Аррениуса в дифференциальной форме. Для этого продифференцируем уравнение (1.18) по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (1.20)$$

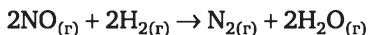
Из этого уравнения видно, что чем больше энергия активации, тем быстрее увеличивается константа скорости реакции с возрастанием температуры.

### Контрольные вопросы и задания

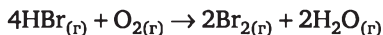
1. Что изучает химическая кинетика?
2. Что называется механизмом реакции?
3. Какие реакции называются элементарными?
4. Что называется молекулярностью реакции? Укажите молекулярность элементарной реакции  $2\text{NO}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ .
5. От каких факторов зависит скорость реакции?
6. Что называется скоростью реакции?
7. Что называется кинетической кривой?
8. Сформулируйте основной закон химической кинетики и приведите его математическое выражение.
9. Как связаны общий и частный порядки реакции?
10. Чем отличаются понятия «порядок» и «молекулярность» химической реакции?
11. Каков физический смысл константы скорости реакции?
12. От каких параметров зависит константа скорости химической реакции?
13. Укажите, каким соотношением связаны скорость реакции в целом и скорости реакции по веществам, участвующим в реакции



14. Напишите кинетическое уравнение данной прямой реакции, если известно, что общий порядок этой реакции равен 3, а порядок реакции по водороду равен 1:



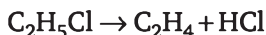
15. Какую размерность имеет константа скорости реакции 3-го порядка, если время измеряется в секундах, а концентрация веществ – в моль/л?
16. Напишите кинетическое уравнение данной прямой реакции, если известно, что общий порядок этой реакции равен 2, а порядок реакции по  $\text{F}_2$  равен 1:  $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{F}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{NOF}_{(\text{r})}$
17. Напишите кинетическое уравнение для данной прямой реакции, если известно, что общий порядок этой реакции равен 2, а порядок реакции по кислороду равен 1:



18. Что означает термин «время полупревращения»,  $t_{1/2}$ ? От каких величин зависит  $t_{1/2}$  реакции первого порядка?
19. Что называется температурным коэффициентом скорости реакции?
20. Что называется энергией активации?
21. Как определить энергию активации?

## Примеры решения задач

**Пример 1.1.** Для реакции первого порядка в газовой фазе



при  $T = 873 \text{ K}$  время полупревращения равно 8,7 мин. Определить константу скорости реакции и процент разложившегося хлористого этила при температуре 873 K за время  $t = 20$  мин.

*Решение.* Для реакции первого порядка справедливо уравнение

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t.$$

Это уравнение в экспоненциальной форме имеет вид:

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}.$$

Время полупревращения  $t_{1/2}$  для реакции первого порядка равно

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Отсюда находим значение константы скорости реакции при данной температуре:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{8,7} = 0,08 \text{ мин}^{-1}.$$

Количество распавшегося хлористого этила равно

$$x = C_0 - C.$$

Подставим в уравнение  $C = C_0 - x$  и получим соотношения:

$$C_0 - x = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}, x = C_0 - C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}, x = C_0(1 - e^{-k_1 \cdot t}).$$

Доля распавшегося хлористого этила равна:

$$y = \frac{x}{C_0} = 1 - e^{-k_1 \cdot t},$$

$$y = 1 - e^{-0,08 \cdot 20} \approx 1 - e^{-1,6} \approx 1 - 0,2 \approx 0,8.$$

Следовательно, разложится за 20 мин 80 % хлористого этила.

**Пример 1.2.** При проведении элементарной реакции  $A + B = D + F$  при начальных концентрациях реагентов  $C_{0A} = C_{0B} = 0,6$  моль/л через 20 мин после начала реакции концентрация вещества A умень-

шила до значения  $C_{1A} = 0,4$  моль/л. Определить константу скорости и концентрацию вещества А через 60 мин после начала реакции.

*Решение.* Поскольку данная реакция элементарная, то это реакция второго порядка. При равных начальных концентрациях реагентов для реакции второго порядка решение дифференциального уравнения

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2$$

приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} = k \cdot t.$$

Выразим из этого уравнения константу скорости и текущую концентрацию:

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_{0A} - C_A}{C_{0A} \cdot C_A}; \quad C_A = \frac{C_{0A}}{1 + C_{0A} \cdot k \cdot t}.$$

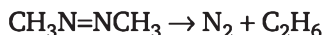
Вычислим константу скорости по заданным условиям:

$$k = \frac{1}{20} \frac{0,6 - 0,4}{0,6 \cdot 0,4} = 0,0417 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}.$$

Далее вычисляем концентрацию вещества А через 60 мин после начала реакции:

$$C_{A2} = \frac{0,6}{1 + 0,6 \cdot 0,0417 \cdot 60} = 0,24 \text{ моль/л.}$$

**Пример 1.3.** Разложение азометана (А) в газовой фазе



является реакцией первого порядка. При изучении реакции при  $T = 300$  °С начальное давление азометана в реакторе составляло  $P_{0A} = 1,33 \cdot 10^4$  Па. Через 725 с после начала реакции давление в реакторе возросло до  $1,60 \cdot 10^4$  Па. Рассчитать константу скорости реакции.

*Решение.* Все вещества в системе находятся в газообразном состоянии. Предполагаем, что газы ведут себя как идеальные. Тогда концентрации веществ и парциальные давления связаны уравнениями:

$$p_i = C_i RT; \quad C_i = \frac{p_i}{RT}.$$

Для реакции первого порядка справедливо следующее уравнение:



$$\ln \frac{C_{0A}}{C_A} = k \cdot t.$$

После подстановки в эту формулу концентраций, выраженных через парциальные давления, получим уравнения:

$$\ln \frac{P_{0A}}{P_A} = k \cdot t; \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_{0A}}{P_A}.$$

Если  $P_{0A}$  — начальное давление азометана в реакторе, то для решения задачи необходимо определить парциальное давление этого вещества к моменту времени, когда общее давление в реакторе составило  $1,60 \cdot 10^4$  Па. Общее давление в реакторе равно

$$P = P_A + P_{N_2} + P_{C_2H_6}.$$

Из стехиометрического уравнения реакции следует, что 1 моль азометана, распадаясь, образует 2 моль газа. Таким образом, при уменьшении парциального давления азометана на  $\Delta p$  сумма парциальных давлений образовавшихся газов составит  $2\Delta p$ . Следовательно, можно записать:

$$P = P_{0A} - \Delta p + 2\Delta p = P_{0A} + \Delta p;$$

$$\Delta p = P - P_{0A} = (1,60 - 1,33) \cdot 10^4 = 0,27 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

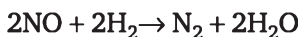
Следовательно, парциальное давление азометана через 725 с после начала реакции равно:

$$P_A = P_{0A} - \Delta p = (1,33 - 0,27) \cdot 10^4 = 1,06 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Вычисляем константу скорости реакции:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_{A0}}{P_A} = \frac{1}{725} \ln \frac{1,33 \cdot 10^4}{1,06 \cdot 10^4} = 3,13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

**Пример 1.4.** Для реакции между оксидом азота и водородом



при  $T = 700^\circ \text{C}$  были получены следующие кинетические данные:

| Начальные концентрации, моль/л |            | Начальные скорости, моль/(л·Чс) |
|--------------------------------|------------|---------------------------------|
| $C_0(NO)$                      | $C_0(H_2)$ |                                 |
| 0,025                          | 0,01       | $2,4 \cdot 10^{-6}$             |
| 0,025                          | 0,005      | $1,2 \cdot 10^{-6}$             |
| 0,0125                         | 0,01       | $0,6 \cdot 10^{-6}$             |

Вычислить порядок реакции по каждому реагенту и константу скорости реакции.

*Решение.* 1. Для расчета порядка реакции по NO воспользуемся методом Вант-Гоффа. Воспользуемся данными опытов 1 и 3, когда начальные концентрации водорода одинаковы. Тогда можем записать:

$$n_{\text{NO}} = \frac{\lg \frac{r_{01}}{r_{03}}}{\lg \frac{C_{01}(\text{NO})}{C_{03}(\text{NO})}} = \frac{\lg \frac{2,4}{0,6}}{\lg \frac{0,025}{0,0125}} = \frac{\lg 4}{\lg 2} = \frac{0,602}{0,301} = 2.$$

2. Для расчета порядка реакции по водороду воспользуемся аналогичным методом и данными опытов 1 и 2, когда постоянна концентрация NO. Тогда имеем:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{\lg \frac{r_{01}}{r_{02}}}{\lg \frac{C_{01}(\text{H}_2)}{C_{02}(\text{H}_2)}} = \frac{\lg \frac{2,4}{1,2}}{\lg \frac{0,01}{0,005}} = \frac{\lg 2}{\lg 2} = 1.$$

Таким образом, кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{H}_2}.$$

Чтобы рассчитать константу скорости, можно воспользоваться данными одного из опытов, например, первого:

$$k = \frac{r_{01}}{C_{01}^2(\text{NO}) \cdot C_{01}(\text{H}_2)} = \frac{2,4 \cdot 10^{-6}}{2,5^2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}} = \frac{2,4}{6,25} = 0,384 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}.$$

**Пример 1.5.** Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислить, на сколько нужно повысить начальную температуру 20 °С, чтобы скорость некоторой реакции возросла в 80 раз? Температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma = 3$ . Определить энергию активации реакции.

*Решение.* 1. Используем уравнение

$$r_2 = r_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Выразим из этого уравнения отношение скоростей и прологарифмируем обе части уравнения:

$$\lg \frac{r_2}{r_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma,$$

$$T_2 - T_1 = \frac{10 \cdot \lg \frac{r_2}{r_1}}{\lg \gamma}, T_2 - T_1 = \frac{10 \cdot \lg 80}{\lg 3} = 39,9^\circ\text{C}.$$

Таким образом, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, необходимо повысить температуру на  $39,9^\circ\text{C}$ .

2. Для определения энергии активации используем уравнение

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}.$$

Поскольку температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma = 3$ , то при повышении температуры на 10 градусов: от  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  (293 К) до  $T_2 = 30^\circ\text{C}$  (303 К), скорость реакции увеличится в 3 раза. Тогда энергию активации можно рассчитать по уравнению

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \gamma}{T_2 - T_1},$$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 303 \cdot \ln 3}{303 - 293} \approx 81090 \text{ Дж/моль} \approx 81 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 1.6.** Для одной из реакций первого порядка были определены две константы скорости: при  $T = 443^\circ\text{C}$   $k_1 = 0,00670 \text{ с}^{-1}$  и при  $T = 497^\circ\text{C}$   $k_2 = 0,06857 \text{ с}^{-1}$ . Определить константу скорости этой же реакции при температуре  $508^\circ\text{C}$ .

*Решение.* По двум значениям констант скорости реакции определяем величину энергии активации реакции:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}, T_1 = 716 \text{ К}, T_2 = 770 \text{ К}.$$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 716 \cdot 770 \cdot \ln \frac{0,06857}{0,00670}}{770 - 716} = 197400 \text{ Дж/моль}.$$

Запишем аналогичное выражение для энергии активации через температуры  $T_2 = 770 \text{ К}$  и  $T_3 = 781 \text{ К}$  ( $508^\circ\text{C}$ ) и выразим логарифм отношения констант скоростей:

$$E_a = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_3 \ln \frac{k_3}{k_2}}{T_3 - T_2}; \quad \ln \frac{k_3}{k_2} = \frac{E_a(T_3 - T_2)}{R \cdot T_2 \cdot T_3}.$$

Проводим вычисления:

$$\ln \frac{k_3}{k_2} = \frac{197400 \cdot 11}{8,314 \cdot 770 \cdot 781} = 0,434; \quad \frac{k_3}{k_2} = e^{0,434} = 1,54;$$

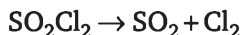
$$k_3 = k_2 \cdot 1,54 = 0,06857 \cdot 1,54 = 0,10586 \text{ с}^{-1}.$$

## Задачи

**1.1—1.5.** Для данной химической реакции при данных температуре, порядке реакции ( $n$ ), начальных концентрациях реагентов ( $C_0$ ), времени полупревращения ( $t_{1/2}$ ) определить время, за которое прореагирует указанная доля исходного вещества ( $y$ , %).

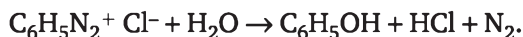
| №   | Реакция  | $n$ | $T$ , К | $t_{1/2}$ , мин | $C_0$ , моль/л | $y$ , % |
|-----|--|-----|---------|-----------------|----------------|---------|
| 1.1 | $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$                 | 1   | 593     | 577,6           | 0,6            | 60      |
| 1.2 | $\text{RBr} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^-$                | 2   | 293     | 78,25           | 0,1            | 60      |
| 1.3 | $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$           | 1   | 823     | 462             | 0,3            | 90      |
| 1.4 | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ | 1   | 293     | 13,6            | 0,3            | 99      |
| 1.5 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$  | 1   | 873     | 8,7             | 0,5            | 96      |

**1.6.** Константа скорости реакции первого порядка в газовой фазе



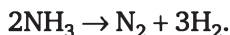
при  $T = 320^\circ\text{C}$  равна  $k = 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Определить, какой процент  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  распадается при  $T = 320^\circ\text{C}$  в течение 90 мин.

**1.7.** Разложение хлорида фенилдиазония в водном растворе при температуре  $50^\circ\text{C}$  протекает как реакция первого порядка:



Константа скорости при этой температуре равна  $k = 0,0689 \text{ мин}^{-1}$ . Определить концентрацию хлорида фенилдиазония в растворе через 60 мин после начала реакции, если его начальная концентрация равна 0,2 моль/л.

**1.8.** Кинетика разложения аммиака на вольфрамовой проволоке при температуре  $856^\circ\text{C}$  подчиняется кинетике нулевого порядка:



Константа скорости реакции равна  $k = 1,61 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ . Определить период полупревращения этой реакции, если начальная концентрация аммиака  $C_0 = 0,2 \text{ моль/л}$ .

**1.9.** Реакция нейтрализации нитроэтана в водном растворе описывается кинетическим уравнением:

$$-\frac{dC_{\text{OH}^-}}{dt} = -\frac{dC_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2}}{dt} = k \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} \cdot C_{\text{OH}^-}.$$

При  $T = 0^\circ\text{C}$  и начальных концентрациях обоих реагентов 0,01 моль/л время полупревращения составляет 150 с. Вычислить константу скорости реакции при  $T = 0^\circ\text{C}$ .

#### 1.10. Гидролиз алкилбромидов в водно-спиртовом растворе



является реакцией второго порядка. Константа скорости гидролиза при температуре  $20^\circ\text{C}$  равна  $k = 2,13 \cdot 10^{-3}$  л/(моль·с). Определить период полупревращения реакции, если начальные концентрации обоих реагентов равны 0,1 моль/л.

1.11—1.17. Для данной химической реакции  $n$ -го порядка известно, что при начальных концентрациях реагентов  $C_0$  (моль/л) при некоторой температуре за время  $t_1$  концентрация исходного вещества стала  $C_1$ . Определить концентрацию исходного вещества  $C_2$  через время  $t_2$  после начала реакции.

| №    | Реакция   | Порядок реакции $n$ | $C_0$ , моль/л | $t_1$ , мин | $C_1$ , моль/л | $t_2$ , мин |
|------|---|---------------------|----------------|-------------|----------------|-------------|
| 1.11 | $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$                           | 0                   | 0,1            | 300         | 0,071          | 500         |
| 1.12 | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ | 1                   | 0,4            | 13,6        | 0,2            | 80          |
| 1.13 | $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$                           | 1                   | 0,2            | 1,25        | 0,1            | 3           |
| 1.14 | $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$                | 1                   | 0,4            | 200         | 0,3            | 600         |
| 1.15 | $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$          | 1                   | 0,5            | 50          | 0,4            | 150         |
| 1.16 | $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$                            | 2                   | 0,4            | 200         | 0,15           | 400         |
| 1.17 | $2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$                           | 2                   | 0,2            | 0,1         | 0,05           | 0,5         |

1.18. Определить константу скорости газовой реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \text{F}$ , если при начальных концентрациях исходных веществ, равных по 0,04 моль/л, через 1 час образовалось 0,04 моль/л продукта D.

1.19. Реакция аммиака с диоксидом азота в газовой фазе на начальной стадии подчиняется кинетике второго порядка. Вычислить энергию активации и предэкспоненциальный множитель из значений константы скорости, равной при  $T_1 = 600\text{ K}$   $k_1 = 0,385$  л/(моль·с) и при  $T_2 = 716\text{ K}$   $k_2 = 16,0$  л/(моль·с).

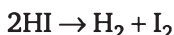
1.20. Константы скорости реакции 2-го порядка  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$  при  $T_1 = 298,2\text{ K}$  и  $T_2 = 328,2\text{ K}$  соответственно равны  $k_1 = 0,001$  и  $k_2 = 0,01$  мин<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>·л. Вычислить скорость этой реакции при температуре 343,2 K в начальный момент реакции, если концентрации обоих веществ одинаковы и равны 0,01 моль/л.

1.21. Константы скорости реакции 2-го порядка при  $T_1 = 282,6\text{ K}$  и  $T_2 = 287,6\text{ K}$  соответственно равны  $k_1 = 2,37$  и  $k_2 = 3,20$  мин<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>·л.

Вычислить скорость этой реакции при температуре 400 К в начальный момент, если концентрации обоих веществ одинаковы и равны 0,01 моль/л.

**1.22.** Термическое разложение этана — реакция первого порядка. Вычислить энергию активации и предэкспоненциальный множитель, если константа скорости при  $T_1 = 823$  К равна  $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а при  $T_2 = 863$  К равна  $k_2 = 23,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

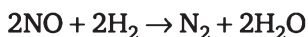
**1.23.** Константа скорости реакции второго порядка



при  $T_1 = 647$  К равна  $k_1 = 8,96 \cdot 10^{-5} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , а при  $T_2 = 700$  К  $k_2 = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Вычислить энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Рассчитать значение константы скорости  $k_3$  при  $T_3 = 680$  К.

**1.24.** В реакции первого порядка время, необходимое для уменьшения начальной концентрации наполовину, при  $T = 325$  К составляет 5000 с, а при  $T_2 = 335$  К равно 1000 с. Вычислить константы скорости при обеих температурах и определить энергию активации.

**1.25.** Константа скорости реакции третьего порядка



при  $T_1 = 1000$  К равна  $k = 0,4 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ , а энергия активации — 184 кДж/моль. Рассчитать константу скорости при  $T_2 = 973$  К.

**1.26.** Константа скорости мономолекулярной реакции при  $T_1 = 404$  К равна  $4,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Известно, что энергия активации равна 108 кДж/моль. Вычислить значение константы скорости при  $T_2 = 440$  К и определить температурный коэффициент скорости реакции.

**1.27.** Некаталитическое разложение ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO}$  имеет энергию активации 198 кДж/моль. Катализируемое йодом разложение ацетальдегида имеет энергию активации 134 кДж/моль. Оценить, во сколько раз больше константа скорости каталитической реакции при  $T_2 = 800$  К, если предположить, что предэкспоненциальные множители этих реакций равны.

**1.28.** При изучении кинетики распада диэтилперекиси получены следующие константы скорости реакции при различных температурах:

| Температура, °С     | 140,0                | 147,8               | 156,5                | 184,5                |
|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| $k, \text{ с}^{-1}$ | $1,75 \cdot 10^{-4}$ | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | $6,67 \cdot 10^{-4}$ | $7,88 \cdot 10^{-3}$ |

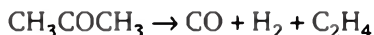
Определить графически энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

**1.29.** Для некоторой реакции 1-го порядка период полупревращения при  $T = 378,5$  К равен 363 мин. Энергия активации равна 217,36 кДж/моль. Определить, сколько времени потребуется для разложения 75 % исходного вещества при  $T = 450$  К.

**1.30.** Разложение оксида азота(I) на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению  $\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{O}$ . Константа скорости данной реакции при  $T = 900^\circ\text{C}$  равна  $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Начальная концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  равна 3,2 моль/л. Определить скорость реакции при указанной температуре в начальный момент и время, нужное для разложения 78 % начального количества оксида.

**1.31.** Разложение перекиси водорода в водном растворе подчиняется кинетике первого порядка. Константа скорости этой реакции  $k = 0,051 \text{ мин}^{-1}$ . Определить время, за которое перекись водорода распадается на 50 и 99 %.

**1.32.** Константа скорости термического разложения ацетона в газовой фазе



протекающего по закону первого порядка, при  $T = 802 \text{ K}$  равна  $k = 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Начальное давление ацетона в реакторе равно  $4,16 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Определить, через какое время после начала реакции давление в реакторе возрастет до  $5,44 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .

**1.33.** Кинетика газофазной реакции первого порядка  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  изучалась манометрическим методом. Начальное давление вещества А в реакторе равно 40 кПа. Через 11,5 мин общее давление увеличилось до 60 кПа. Рассчитать константу скорости реакции.

**1.34.** Реакция димеризации в газовой фазе  $2\text{A} \rightarrow \text{A}_2$  протекает по закону второго порядка. Начальное давление вещества А при  $T = 400 \text{ K}$  равно  $8,45 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Через 60 мин давление в реакторе составило  $6,45 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Рассчитать константу скорости реакции.

**1.35.** Вычислить, на сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 и в 100 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

**1.36.** Температурный коэффициент реакции разложения йодоводорода в области температур  $356\text{—}374^\circ\text{C}$  равен 2. Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислить константу скорости этой реакции при  $T = 374^\circ\text{C}$ , если при  $T = 356^\circ\text{C}$  она равна  $k = 8,09 \cdot 10^{-5} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ .

**1.37.** При  $T = 150^\circ\text{C}$  некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Приняв температурный коэффициент скорости 2,5, вычислить, через сколько минут закончилась бы эта же реакция при  $T = 180^\circ\text{C}$  и  $T = 130^\circ\text{C}$ .

**1.38.** Воспользовавшись приближенным правилом Вант-Гоффа, вычислить, при какой температуре реакция закончится в течение 20 мин, если при  $T = 20^\circ\text{C}$  на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент скорости реакции принять равным 2.

**1.39.** Некоторая реакция протекает в интервале температур  $20\text{—}100^\circ\text{C}$ . Во сколько раз увеличится время, необходимое для завершения реакции, если понизить температуру на  $45^\circ\text{C}$ ? Температурный коэффициент скорости реакции принять равным 3.



**1.40.** Константа скорости омыления этилацетата едким натром при  $T_1 = 9,4^\circ\text{C}$  равна  $k_1 = 2,37$  л/(моль·мин), а при  $T_2 = 14,4^\circ\text{C}$   $k_2 = 3,204$  л/(моль·мин). Вычислить по уравнению Аррениуса, при какой температуре константа скорости будет равна  $k_2 = 15$  л/(моль·мин).

**1.41.** Для реакции разложения паров уксусного альдегида константа скорости при  $T_1 = 460^\circ\text{C}$  равна  $k_1 = 0,035$ , а при  $T_2 = 518^\circ\text{C}$   $k_2 = 0,343$  (концентрация выражена в моль/л, а время — в секундах). Определить константу скорости этой реакции при температуре  $486^\circ\text{C}$ .

**1.42.** Термическое разложение окиси этилена является реакцией первого порядка. При температуре  $378,5^\circ\text{C}$  период половины превращения окиси этилена равен 363 мин. Определить константу скорости реакции при  $T = 450^\circ\text{C}$ . Энергия активации данной реакции  $217$  кДж/моль.

**1.43.** Вещество А в водном растворе разлагается по уравнению первого порядка. Константы скорости реакции при  $T_1 = 24,7^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 30^\circ\text{C}$  соответственно равны  $k_1 = 9 \cdot 10^{-3}$  и  $k_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$  мин $^{-1}$ . Вычислить константу скорости реакции при  $T = 35^\circ\text{C}$  и время, в течение которого при этой температуре распадется 99 % вещества А.

**1.44.** В реакции первого порядка энергия активации равна  $E_a = 104,5$  кДж/моль и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен  $A = 5 \cdot 10^{13}$  с $^{-1}$ . Определить, при какой температуре период полупревращения равен: 1) 1 мин; 2) 30 суткам.

**1.45.** Энергия активации реакции разложения хлористого этила ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) в газовой фазе равна  $E_{a1} = 237$  кДж/моль, а энергия активации реакции разложения бромистого этила ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) равна  $E_{a2} = 225$  кДж/моль. Определить, во сколько раз быстрее протекает разложение бромистого этила, чем хлористого этила, при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Считать, что предэкспоненциальные множители этих реакций одинаковы.

**1.46.** Реакция разложения хлористого этила является реакцией первого порядка:



Энергия активации этой реакции равна  $E_a = 237$  кДж/моль, предэкспоненциальный множитель равен  $A = 10^{13,5}$  с $^{-1}$ . Рассчитать константу скорости этой реакции при  $T = 600^\circ\text{C}$  и определить период полупревращения при этой температуре.

**1.47.** Реакция (1)  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$  имеет энергию активации  $E_{a1} = 50$  кДж/моль, а реакция (2)  $\text{M} + \text{N} \rightarrow \text{P}$  имеет энергию активации  $E_{a2} = 140$  кДж/моль. При температуре  $350$  К скорость реакции (1) в 100 раз больше, чем реакции (2). Оценить, при какой температуре их скорости станут равны.

**1.48.** При протекании реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$  концентрация вещества А уменьшилась в 2 раза за 700 с и в 4 раза за 1690 с. Определить порядок реакции.



**1.49.** Начальная скорость превращения вещества А равна  $3 \cdot 10^{-4}$  моль / (л·с). За 350 с концентрация А уменьшилась в 2 раза, а за 845 с — в 4 раза. Определить константу скорости реакции.

## Глава 2

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СКОРОСТЯХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ\*

В настоящее время разработаны две основные теории, объясняющие кинетику протекания элементарных реакций [7].

### 2.1. Теория активных столкновений\*

Теория активных столкновений (ТАС) предложена М. Траутцем (1916 г.) и В. Мак-Льюисом (1918 г.) и строится на двух общих положениях.

1. Реакция осуществляется в момент столкновения двух молекул А и В.

2. Столкновение молекул приводит к химическому превращению только в том случае, когда молекулы А и В обладают достаточно большим запасом энергии. Эта энергия необходима для преодоления действия сил отталкивания, проявляющихся при сближении любых валентно насыщенных молекул.

Если относительная скорость движения молекул А и В (вдоль линии, соединяющей центры) достаточно велика, молекулы могут сблизиться до таких малых расстояний, на которых возможно перераспределение химических связей в реагентах. ТАС использует результаты, полученные в кинетической теории газов.

Из кинетической теории газов известно, что число двойных соударений  $Z_{AB}$  молекул А с молекулами В в единицу времени в единице объема можно вычислить по формуле

$$Z_{AB} = \sigma \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} n_A \cdot n_B. \quad (2.1)$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $M_A$  — молярная масса молекулы А,  $M_B$  — молярная масса молекулы В,  $\sigma$  — сечение столкновения,  $n_A$  и  $n_B$  — число молекул в единице объема. Сечение столкновения выражается через радиусы молекул:

$$\sigma = \pi (r_A + r_B)^2.$$

Число столкновений при  $n_A = n_B = 1$  называют *частотой столкновений*  $Z_0$  (или *фактором соударений*):

$$Z_0 = (r_A + r_B)^2 \left\{ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2}. \quad (2.2)$$

Фактор соударений показывает число столкновений в секунду при единичной концентрации частиц А и В.

Подсчет числа столкновений частиц одного сорта выполняется по формуле, полученной из (2.2):

$$Z_{AA} = \frac{Z_0}{2} n_A^2 = 8r_A^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M_A} \right\}^{1/2} n_A^2. \quad (2.3)$$

Введение множителя 1/2 необходимо, чтобы не учитывать каждое столкновение дважды. Частота столкновений между одинаковыми молекулами равна

$$Z_0 = 8r_A^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M_A} \right\}^{1/2}. \quad (2.4)$$

Если все величины, входящие в формулы (2.1)—(2.4), выражены в системе СИ, то размерность числа столкновений  $[Z] = [\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$ , а размерность частоты столкновений —  $[\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}]$ .

Из кинетической теории газов также известно, что доля молекул, обладающих энергией больше некоторой величины  $E_0$ , выражается множителем  $\exp(-E_0/RT)$ .

Для скорости реакции  $A + B \rightarrow D + F$  можно записать выражение

$$r = Z_{AB} \cdot e^{-E_0/RT} = \sigma \left\{ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT} \cdot n_A \cdot n_B.$$

Этому выражению соответствует константа скорости второго порядка:

$$k_2 = \sigma \left\{ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (2.5)$$

В этой формуле параметр  $E_0$  называется *истинной энергией активации* в отличие от опытной энергии активации в уравнении Аррениуса (1.16). Мы видим, что уравнение (2.5) очень похоже на уравнение Аррениуса и позволяет выразить константу скорости в виде двух сомножителей: предэкспоненциального множителя  $Z_0$ , слабо зависящего от температуры ( $\sim T^{1/2}$ ) и экспоненты  $\exp(-E_0/RT)$ , которая и выражает основную зависимость  $k_2$  от температуры.

Для скорости бимолекулярной реакции, в которой участвуют две одинаковые молекулы:  $A + A \rightarrow D + F$ , выражение для константы скорости имеет вид:

$$k_2 = 8r_A^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M_A} \right\}^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (2.6)$$

Отметим, что ТАС не дает методов теоретического вычисления энергии активации. При расчете константы скорости необходимо использовать энергию активации, определенную экспериментально.

Установим связь между опытной и истинной энергиями активации. Уравнение (2.5) можно представить в таком виде:

$$k_2 = B \cdot T^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT},$$

где  $B$  — некоторая константа. Прологарифмируем это выражение:

$$\ln k_2 = \ln B + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_0}{RT}.$$

Если это уравнение продифференцировать по температуре, то получится:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = -\frac{E_0 + \frac{1}{2}RT}{RT^2}.$$

Сопоставим это соотношение с дифференциальной формой уравнения Аррениуса (1.19) и получим соотношение:

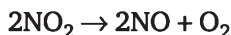
$$E_a = E_0 + \frac{1}{2}RT.$$

Истинная энергия активации равна

$$E_0 = E_a - \frac{1}{2}RT.$$

Она зависит от температуры, если считать  $E_a$  в первом приближении постоянной величиной. Однако различие между  $E_0$  и  $E_a$  обычно мало и часто находится в пределах ошибок опыта.

Уравнение (2.5) достаточно хорошо описывает величины  $k_2$  для ряда элементарных реакций. Однако для реакций с участием довольно сложных молекул опытная константа скорости меньше, чем рассчитанная по уравнению (2.5). Различия получаются из-за несовпадения величин предэкспоненциального множителя. Например, для реакции



отношение экспериментальной и расчетной констант скоростей равно  $k_3/k_p \approx 0,05$ . Это означает, что не все активные соударения приводят к химическому превращению.

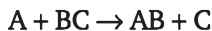
Для того чтобы привести теорию в соответствие с экспериментом, в уравнение (2.5) ввели поправочный множитель, который назвали *стерическим фактором*  $P$ . Первоначально полагали, что стерический фактор учитывает необходимую ориентацию сталкивающихся молекул и характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении. Уравнение для константы скорости записывают в следующем виде:

$$k_2 = P \cdot Z_0 \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (2.7)$$

В настоящее время стерическому фактору  $P$  дают более общую трактовку. В общем случае стерический фактор  $P$  характеризует вероятность протекания реакции между частицами, энергия которых больше или равна  $E_0$ . По определению  $P < 1$ . Для различных реакций  $P$  имеет значения от 1 до  $10^{-8}$ . ТАС не дает способов теоретического расчета множителя  $P$ . Оценку значения обычно проводят путем сопоставления предэкспоненциальных множителей в уравнениях (1.16) и (2.7).

## 2.2. Теория активированного комплекса\*

Теория активированного комплекса (ТАК) была предложена в 1935 г. независимо Г. Эйрингом, М. Поляни и М. Эвансом. В ТАК предполагается для любой элементарной реакции, что начальная конфигурация атомов переходит в конечную в результате непрерывного изменения межъядерных расстояний. Например, в ходе реакции



сближаются атомы А и В. Расстояние А — В ( $R_1$ ) уменьшается, а расстояние В — С ( $R_2$ ) увеличивается (рис. 2.1).

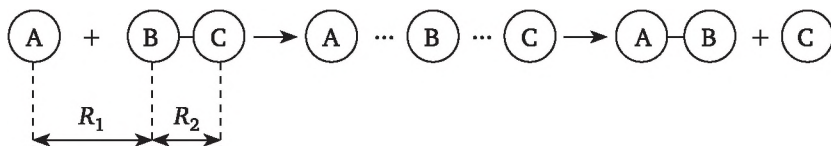


Рис. 2.1. Схема протекания реакции  $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$  через образование активированного комплекса

В ТАК на первом этапе строят поверхность потенциальной энергии системы. Установлено, что подобные реакции осуществляются с наименьшей затратой энергии, если атомы располагаются на линии, со-

единяющей их центры. Тогда ход реакции можно описать, используя всего два межъядерных расстояния  $R_1$  и  $R_2$ . В процессе непрерывного изменения межъядерных расстояний всегда образуется промежуточная конфигурация  $A...B...C$ , в которой связь  $B—C$  уже ослаблена, но еще не полностью разорвана, а связь  $A—B$  уже начала образовываться. Такая конфигурация является критической для данной реакции. Продукты реакции могут появиться только при условии образования этой конфигурации, которая называется *переходным состоянием* или *активированным комплексом*.

*Активированным комплексом* (или *переходным состоянием*) называют состояние взаимодействующих реагентов, соответствующее максимуму потенциальной энергии энергетически наиболее благоприятного перехода реагентов в продукты.

Активированный комплекс рассматривают как обыкновенную молекулу с обычными термодинамическими свойствами при одном допущении: движение вдоль координаты реакции приводит к его распаду на части с определенной скоростью.

При изменении межъядерных расстояний изменяется и потенциальная энергия системы  $E$  из-за электронного взаимодействия. С помощью квантовомеханических методов можно рассчитать потенциальную энергию системы как функцию межъядерных расстояний  $E = f(R_1, R_2)$  и представить расчеты в виде поверхности потенциальной энергии. Для наглядности обычно изображают карту поверхности на плоском чертеже. Поверхность рассекают равноудаленными горизонтальными плоскостями ( $E = \text{const}$ ) и проецируют контуры сечения на плоскость. На плоском рисунке получают линии равной энергии (изоэнергетические линии). Карта поверхности потенциальной энергии представлена на рис. 2.2. Цифры около линий обозначают энергию в условных единицах.

На энергетической карте можно выделить «долину»  $P_1$ , в которой система ( $A + BC$ ) находилась до реакции, и «долину»  $P_2$ , в которой находится система ( $AB + C$ ), образовавшаяся в результате реакции. Путь реакции проходит по «дну долины» от  $P_1$  до перевала  $P$  (помечен точкой) и затем спускается по долине  $P_2$  [7].

Наиболее энергетически выгодный путь перехода от исходного состояния системы к конечному состоянию по линии, соединяющей точки, соответствующие минимуму потенциальной энергии (пунктирная линия на рис. 2.2), называют *координатой реакции*. Высшая точка этого пути — точка перевала  $P$  — соответствует активированному комплексу. Достигнув этой точки, система может начать спуск в долину продуктов ( $A - B + C$ ).

Для большей наглядности путь реакции разворачивают в прямую линию и откладывают участки этого пути по оси абсцисс, а на оси ординат наносят значения энергии, соответствующие точкам пути. Тогда получается кривая с максимумом, которую называют энергетическим профилем пути реакции (рис. 2.3). Высота максимума  $E_0$  представляет

собой энергию активации. Она равна разнице нулевых энергий активированного комплекса и исходных молекул, т. е. соответствует энергии активации при температуре  $T = 0$  К.

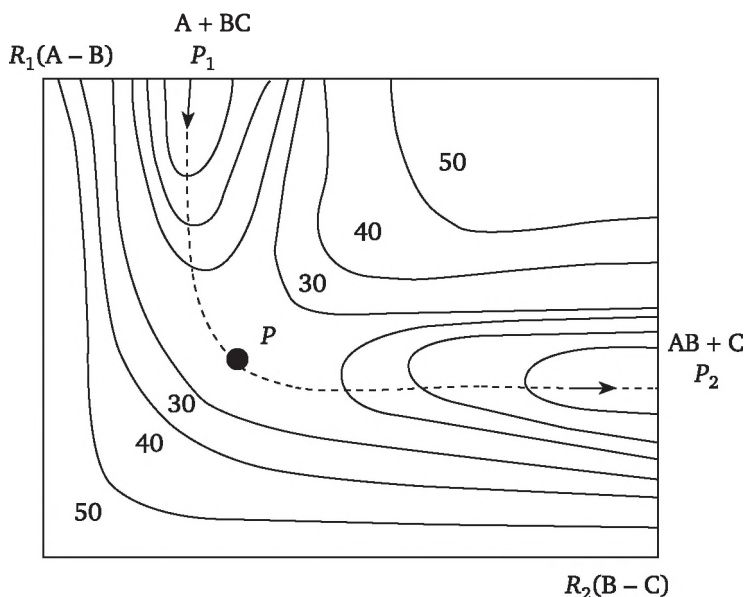


Рис. 2.2. Карта поверхности потенциальной энергии реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$

Таким образом, построение поверхности потенциальной энергии показывает принципиальный путь теоретического расчета энергии активации и непосредственно дает межъядерные расстояния в активированном комплексе. Однако такие расчеты можно проводить для не очень сложных систем [7].

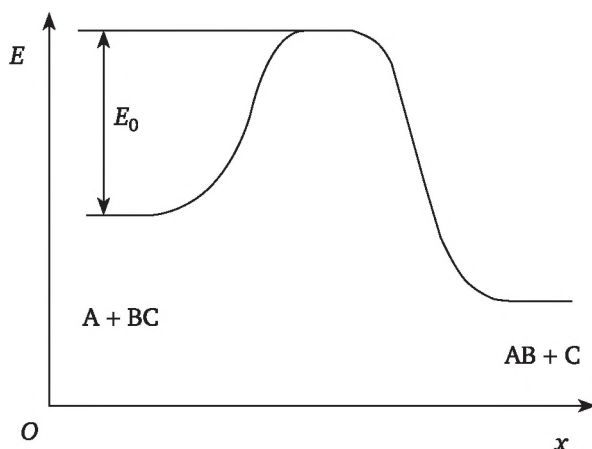


Рис. 2.3. Изменение потенциальной энергии системы  
вдоль координаты реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$ :

$E_0$  — энергия активации;  $E$  — потенциальная энергия системы;  
 $x$  — координата реакции

Принципиальная возможность теоретического расчета энергии активации открывает путь для расчета констант скоростей химических реакций.

Кинетическая схема для элементарной реакции записывается следующим образом [7]:



При выводе основного уравнения ТАК используются следующие предположения.

1. Распределение молекул по состояниям в ходе химической реакции соответствует распределению Максвелла — Больцмана.

2. Элементарный акт реакции происходит адиабатически, т. е. ядра движутся независимо от движения электронов. Это позволяет считать, что потенциальная энергия системы при движении ядер изменяется непрерывно и является функцией межъядерных расстояний.

3. Применим математический аппарат классической механики для описания движения ядер в адиабатических условиях вблизи или на вершине потенциального барьера.

4. Исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированным комплексом, который распадается с конечной скоростью. Это означает, что реакция не изменяет существенно их равновесную концентрацию.

Константа равновесия реакции образования активированного комплекса имеет вид:

$$K_C^{\ddagger} = \frac{C_{[ABC]^{\ddagger}}}{C_A \cdot C_{BC}}.$$

Скорость образования продуктов реакции равна

$$r = k \cdot C_{[ABC]^{\ddagger}} = k \cdot K_C^{\ddagger} \cdot C_A \cdot C_{BC} = k_r \cdot C_A \cdot C_{BC}.$$

В ТАК для константы скорости реакции получается следующее уравнение:

$$k_r = \chi \frac{k_B \cdot T}{h} K_C^{\ddagger}. \quad (2.8)$$

Это уравнение называется *уравнением Эйринга*. Здесь  $\chi$  — трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность перехода активированного комплекса в продукты реакции ( $\chi \leq 1$ );  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $h$  — постоянная Планка. Константу  $K_C^{\ddagger}$  рассчитывают методами статистической физики.

**Термодинамический аспект теории активированного комплекса.** Важным результатом ТАК является возможность связать константу ско-



рости с изменением термодинамических функций реакции образования активированного комплекса. Из химической термодинамики известно, что константа равновесия равна:

$$K_p^{\neq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right). \quad (2.9)$$

Здесь  $K_p^{\neq}$  — константа равновесия, выраженная через относительные парциальные давления. Константы равновесия  $K_C^{\neq}$  и  $K_p^{\neq}$  связаны следующим соотношением:

$$K_C = K_p^{\neq} \left(\frac{RT}{p^{\neq}}\right)^{-\Delta\nu^{\neq}}, \quad (2.10)$$

где  $\Delta\nu^{\neq}$  — изменение числа молей газообразных участников на стадии образования активированного комплекса;  $p^{\neq}$  — стандартное давление ( $p^{\neq}=100$  кПа). Подставим уравнения (2.9) и (2.10) в (2.8):

$$k_r = \chi \frac{k_B T}{h} K_p^{\neq} \left(\frac{RT}{p^{\neq}}\right)^{-\Delta\nu^{\neq}} = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^{\neq}}\right)^{-\Delta\nu^{\neq}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right). \quad (2.11)$$

Используя выражение для изменения энергии Гиббса

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq},$$

получаем следующее выражение для константы скорости реакции:

$$k_r = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^{\neq}}\right)^{-\Delta\nu^{\neq}} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right). \quad (2.12)$$

Здесь  $\Delta S^{\neq}$  — стандартное изменение энтропии (энтропия активации);  $\Delta H^{\neq}$  — стандартное изменение энтальпии (энтальпия активации). Уравнения (2.11) и (2.12) показывают, что, строго говоря, определяет константу скорости энергия активации Гиббса, а не опытная энергия активации, как это следует из уравнения Аррениуса (1.16). Уравнение (2.12) позволяет объяснить существование быстрых процессов с большими энергиями активации и медленных с малыми энергиями активации. Энтальпию активации обычно находят из опыта по зависимости наблюдаемой константы скорости от температуры, а энтропию активации вычисляют теоретически для разных моделей активированного комплекса.

Найдем связь между опытной энергией активации и энтальпией активации. Прологарифмируем уравнение (2.12) и сделаем преобразования:

$$\ln k_r = \ln \left( \chi \frac{k_B}{h} \right) + \ln T + \Delta v^\ddagger \ln \left( \frac{R}{p^\ominus} \right) - \Delta v^\ddagger \ln T + \frac{\Delta S^{\ominus\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ominus\ddagger}}{RT};$$

$$\ln k_r = \ln \left( \chi \frac{k_B}{h} \right) + (1 - \Delta v^\ddagger) \ln T + \Delta v^\ddagger \ln \left( \frac{R}{p^\ominus} \right) + \frac{\Delta S^{\ominus\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ominus\ddagger}}{RT}.$$

Теперь продифференцируем последнее уравнение по температуре:

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = (1 - \Delta v^\ddagger) \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\ominus\ddagger}}{RT^2} = \frac{\Delta H^{\ominus\ddagger} + (1 - \Delta v^\ddagger)RT}{RT^2}.$$

Сравнивая это выражение с уравнением Аррениуса в дифференциальной форме (1.19), получаем следующие соотношения:

$$E_a = \Delta H^{\ominus\ddagger} + (1 - \Delta v^\ddagger)RT; \Delta H^{\ominus\ddagger} = E_a - (1 - \Delta v^\ddagger)RT. \quad (2.13)$$

Для мономолекулярной реакции, протекающей по схеме  $A \rightleftharpoons [A]^\ddagger \rightarrow P$ ,

$$\Delta v^\ddagger = 0; \Delta H^{\ominus\ddagger} = E_a - RT, \quad (2.14)$$

а для бимолекулярной реакции:

$$\Delta v^\ddagger = -1; \Delta H^{\ominus\ddagger} = E_a - 2RT. \quad (2.15)$$

Подставим в уравнение (2.12) выражение (2.14), тогда выражение для константы скорости мономолекулярных реакций имеет вид:

$$k_r = \chi \frac{k_B T}{h} \cdot e^{(1 + \Delta S^{\ominus\ddagger}/R)} \cdot e^{-E_a/RT}. \quad (2.16)$$

Таким образом, предэкспоненциальный множитель для мономолекулярных реакций равен:

$$A = \chi \frac{k_B T}{h} e^{(1 + \Delta S^{\ominus\ddagger}/R)}. \quad (2.17)$$

Подставим в уравнение (2.12) выражение (2.15), тогда выражение для константы скорости бимолекулярных реакций имеет вид:

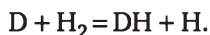
$$k_r = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp \left( 2 + \frac{\Delta S^{\ominus\ddagger}}{R} \right) \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right). \quad (2.18)$$

Таким образом, предэкспоненциальный множитель для бимолекулярных реакций равен

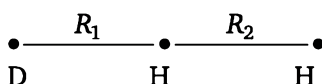
$$A = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp \left( 2 + \frac{\Delta S^{\ominus\ddagger}}{R} \right). \quad (2.19)$$

Основными недостатками теории активированного комплекса являются: невозможность определения для большинства реакций энергии активации расчетным путем; отсутствие надежных экспериментальных данных о строении и структуре активированного комплекса и способов их оценки.

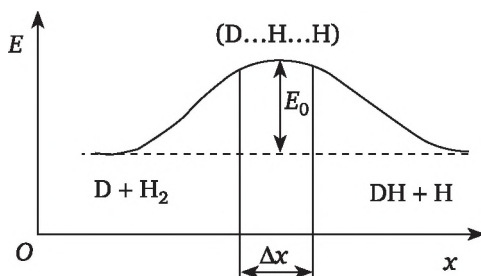
Рассмотрим в качестве примера результаты квантовомеханического расчета для достаточно простой реакции атома дейтерия (D) с молекулой водорода:



Для этой системы удалось с высокой точностью определить энергию системы как функцию двух параметров — величин  $R_1$  и  $R_2$ , определяемых при расположении трех ядер на одной прямой:



Функция  $E(R_1, R_2)$  описывается некоторой поверхностью. Мы приведем более простой график, показывающий изменение энергии системы  $E$  вдоль «пути реакции». Для рассматриваемой системы этот график имеет вид, показанный на рис. 2.4.



**Рис. 2.4. Изменение энергии линейной системы D...H...H от межъядерных расстояний:**  
 $x$  — функция от  $R_1$  и  $R_2$ , для  $\text{D} + \text{H}_2$   $R_1 = 0,74 \text{ \AA}$ ,  $R_1 \gg R_2$ , для  $\text{DH} + \text{H}$   $R_2 = 0,74 \text{ \AA}$ ,  $R_2 \gg R_1$ ;  $E_0 \approx 34 \text{ кДж/моль}$

Отметим две особенности. Во-первых, то, что величина  $E_0$  — энергетический барьер, который нужно преодолеть на пути от исходного состояния ( $\text{D} + \text{H}_2$ ) к конечному ( $\text{DH} + \text{H}$ ) состоянию системы ( $\text{DH} + \text{H}$ ), — составляет небольшую величину: 7—8 % от энергии диссоциации молекулы  $\text{H}_2$ . Этот теоретический расчет объяснил известный из опыта факт, что энергия активации реакции замещения обычно оказывается значительно меньше энергии разрыва связей. Другими словами, было показано, что акт замены одних химических связей на другие протекает во много раз легче, чем разрыв самих связей.

Во-вторых, он примечателен тем, что при значениях  $R_1 = R_2 \approx 0,85 \text{ \AA}$  ( $R_2 = 0,74 \text{ \AA}$  — равновесное межъядерное расстояние) для кон-

фигурации D...H...H движение по пути реакции на сравнительно большом отрезке  $\Delta R \approx 0,3 \text{ \AA}$  происходит практически при постоянной энергии. Таким образом, «активированное состояние», достигаемое после затраты энергии 34 кДж/моль, в действительности представляет собой целый набор состояний с примерно одинаковой энергией, но с различными значениями  $R_1$  и  $R_2$ . Это означает также, что химическое превращение в системе — уменьшение одних длин связей и увеличение других — не требует какого-либо изменения энергии, если только достичь одной из конфигураций, отвечающих активированному состоянию. В настоящее время считается, что аналогичным образом (качественно) происходит перестройка и многих других химических систем [7].

## Контрольные вопросы и задания

1. Каковы основные положения теории активных столкновений?
2. Как связаны между собой истинная и опытная энергии активации в теории активных столкновений?
3. Что характеризует стерический множитель?
4. Приведите основное уравнение теории активных столкновений для скорости бимолекулярной реакции.
5. Каким путем оценивают значение стерического фактора в рамках теории активных столкновений?
6. Каковы недостатки теории активных столкновений?
7. В чем заключается основная идея теории активированного комплекса?
8. Что называют активированным комплексом?
9. Отличается ли активированный комплекс от обыкновенной молекулы?
10. Что называют координатой реакции?
11. Приведите основное уравнение теории активированного комплекса для константы скорости реакции.
12. Какие положения используют при выводе основного уравнения теории активированного комплекса?
13. Поясните термин «трансмиссионный коэффициент». Какие значения он может принимать?
14. Как связаны между собой опытная энергии активации и энтальпия активации для мономолекулярных и бимолекулярных реакций в теории активированного комплекса?
15. Назовите недостатки теории активированного комплекса.

## Примеры решения задач

### Пример 2.1. Энергия активации бимолекулярной реакции



в газовой фазе равна 100,4 кДж/моль. Молярная масса молекулы А равна 60 г/моль, а диаметр молекулы А равен 0,34 нм. Вычислить по теории активных столкновений константу скорости реакции при  $T = 27^\circ\text{C}$ .

*Решение.* Для бимолекулярной реакции с участием одинаковых молекул формула для константы скорости имеет вид:

$$k_2 = 8r_A^2 \left( \frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT}.$$

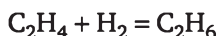
Проводим вычисления:

$$k_2 = 8 \cdot (1,7 \cdot 10^{-10})^2 \left( \frac{3,14 \cdot 8,31 \cdot 300}{60 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{100400}{8,31 \cdot 300} \right) = 9,71 \cdot 10^{-38} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Умножением на число Авогадро получаем константу скорости, выраженную в молях:

$$k_2 = 9,71 \cdot 10^{-38} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 5,85 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = \\ = 5,85 \cdot 10^{-11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

**Пример 2.2.** Опытная константа скорости реакции



равна  $1,77 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре 787 К. Средний диаметр молекулы этилена (А) равен 0,2 нм, молекулы водорода (В) — 0,1 нм, стерический множитель равен  $P = 0,05$ . Найдите истинную энергию активации этой реакции.

*Решение.* Для бимолекулярной реакции с участием разных молекул константа скорости определяется формулой (2.5). Умножив ее на число Авогадро, получаем значение константы скорости в  $[\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$ :

$$k_2 = P \cdot N_A \cdot \sigma \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT}.$$

Молярная масса этилена  $M_A = 28 \text{ г/моль}$ , а водорода —  $M_B = 2 \text{ г/моль}$  (в формулу подставляем в размерностях (кг/моль)).

Логарифмируем обе части уравнения и выражаем истинную энергию активации:

$$E_0 = RT \ln \frac{P \cdot N_A \cdot \sigma \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}}{k_2}.$$

Проводим вычисления, при этом значение опытной константы скорости подставляем в  $(\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$ :

$$E_0 = 8,31 \cdot 787 \times \\ \times \ln \frac{0,05 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 3,14 \times (1,5 \cdot 10^{-10})^2 \left[ \frac{8 \cdot 8,31 \cdot 787}{3,14} \left( \frac{1}{28 \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{2 \cdot 10^{-3}} \right) \right]^{1/2}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = \\ = 174010 \text{ Дж/моль} \approx 174 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 2.3.** Для реакции



параметры уравнения Аррениуса равны:  $A = 7,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_a = 218,0 \text{ кДж/моль}$ . Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Решение.* Предэкспоненциальный множитель для мономолекулярных реакций в теории активированного комплекса определяется уравнением (2.16):

$$A = \chi \frac{k_B T}{h} e^{(1 + \Delta S^\ddagger / R)}.$$

Прологарифмируем это уравнение и выразим энтропию активации:

$$\Delta S^\ddagger = R \left( \ln A - \ln \frac{k_B T}{h} - 1 \right).$$

Проводим вычисления:

$$\Delta S^\ddagger = 8,31 \left( \ln 7,2 \cdot 10^{12} - \ln \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 473}{6,626 \cdot 10^{-34}} - 1 \right) = -10,9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Энтальпия активации для мономолекулярной реакции равна

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT;$$

$$\Delta H^\ddagger = 218000 - 8,314 \cdot 473 = 214067 \text{ Дж/моль} \approx 214,1 \text{ кДж/моль}.$$

Энергию активации Гиббса вычисляем по формуле

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger;$$

$$\Delta G^\ddagger = 214067 - 473 \cdot (-10,9) = 219223 \text{ Дж/моль} \approx 219,2 \text{ кДж/моль}.$$

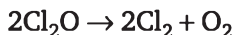
## Задачи

### Теория активных столкновений

**2.1.** Рассчитать частоту столкновений для молекул этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  при  $T = 300 \text{ К}$  и давлении  $1 \text{ атм}$  ( $101,3 \text{ кПа}$ ). Средний диаметр молекулы этилена принять равным  $0,54 \text{ нм}$ .

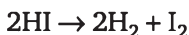
**2.2.** Смесь брома  $\text{Br}_2$  с этиленом  $\text{C}_2\text{H}_4$  при равных парциальных давлениях в  $400 \text{ Па}$  находится при  $T = 298 \text{ К}$ . Рассчитать частоту столкновений молекул брома и этилена. Принять средний диаметр молекулы брома равным  $0,50 \text{ нм}$ , а молекулы этилена —  $0,54 \text{ нм}$ .

**2.3. Вычислить константу скорости бимолекулярной реакции**



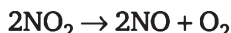
при  $T = 384 \text{ K}$ , если известно, что опытная энергия активации равна  $92,0 \text{ кДж/моль}$ . Диаметр молекулы принять равным  $0,48 \text{ нм}$ .

**2.4. Вычислить константу скорости бимолекулярной реакции**



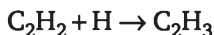
при  $T = 716 \text{ K}$ , если известно, что опытная энергия активации равна  $184,0 \text{ кДж/моль}$ . Диаметр молекулы принять равным  $0,35 \text{ нм}$ .

**2.5. Константа скорости бимолекулярной реакции**



при  $T = 354 \text{ °C}$  равна  $k = 1,81 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Опытная энергия активации равна  $111,0 \text{ кДж/моль}$ , стерический множитель равен  $0,019$ . Определить средний диаметр молекулы  $\text{NO}_2$ .

**2.6. Константа скорости бимолекулярной реакции**



при  $T = 99 \text{ °C}$  равна  $k = 4,74 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Эффективный диаметр столкновения  $\sigma = 0,27 \text{ нм}$ , стерический фактор равен  $4,47 \cdot 10^{-4}$ . Определить энергию активации.

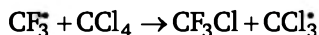
**2.7. Реакция метильного и этильного радикалов**



протекает с нулевой энергией активации. Рассчитать максимальную константу скорости ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) при  $T = 27 \text{ °C}$ . Принять диаметр метильного радикала равным  $0,38 \text{ нм}$ , а этильного радикала —  $0,50 \text{ нм}$ . Точка около формулы частицы означает наличие у нее неспаренного электрона.

**Теория активированного комплекса**

**2.8. Используя теорию активированного комплекса, вычислить энтакпию активации для реакции**



при  $T = 400 \text{ K}$ , если опытная энергия активации равна  $43,5 \text{ кДж/моль}$ .

**2.9. Для реакции  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$  предэкспоненциальный множитель равен  $A = 8 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитать энтропию активации для этой реакции при температуре  $300 \text{ K}$ .**

**2.10—2.15. Для указанных реакций по известным параметрам уравнения Аррениуса рассчитать энтропию, энтакпию и энергию Гиббса активации при данной температуре.**

| №    | Реакция                              | $A$ , с <sup>-1</sup> или<br>л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | $E_a$ ,<br>кДж/моль | $T$ , К |
|------|--------------------------------------|--|---------------------|---------|
| 2.10 | $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$  | $3,2 \cdot 10^{13}$  | 236,8               | 700     |
| 2.11 | $C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$    | $2,5 \cdot 10^{13}$  | 209,2               | 630     |
| 2.12 | $O + O_3 \rightarrow 2O_2$           | $3,2 \cdot 10^{10}$  | 23,8                | 380     |
| 2.13 | $2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$       | $1,0 \cdot 10^{10}$  | 103,0               | 570     |
| 2.14 | циклопропан $\rightarrow$ пропилен   | $1,6 \cdot 10^{15}$  | 272,0               | 770     |
| 2.15 | $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^{\bullet}$ | $2,8 \cdot 10^{17}$  | 383,7               | 800     |



## Глава 3

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ\*

Под *сложными реакциями* подразумеваются такие, когда в системе протекают не одна единственная, а несколько реакций (минимум две) с участием тех же веществ.

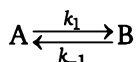
При кинетическом изучении сложных реакций применяют *принцип независимости* (являющийся одним из постулатов химической кинетики): *если в системе протекают несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному закону и протекает независимо от других реакций.*

Полное изменение системы представляет сумму этих независимых изменений. Принцип независимости не является общим, так как известно взаимовлияние реакций. Однако во многих случаях он подтверждается опытом и его применение корректно.

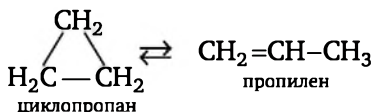
### 3.1. Обратимые реакции\*

Реакции, в которых превращение реагентов в продукты сопровождается обратным процессом превращения продуктов в исходные вещества, называются *обратимыми*.

Рассмотрим реакцию, которая протекает до некоторого положения равновесия и в которой как прямая, так и обратная реакция первого порядка:



Примером может быть реакция изомеризации, например:



Скорость изменения концентрации А состоит из двух членов: количество А уменьшается в прямой реакции со скоростью  $k_1 C_A$ , но воспол-

няется в обратной реакции со скоростью  $k_{-1} C_B$ . Поэтому общая скорость изменения  $C_A$  равна

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_{-1} C_B. \quad (3.1)$$

Если начальная концентрация А равна  $C_{A0}$  и в начальный момент В отсутствует, то в любой момент времени соблюдается соотношение  $C_A + C_B = C_{A0}$ . Поэтому верно соотношение  $C_B = C_{A0} - C_A$ . Тогда получаем:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_{-1} (C_{A0} - C_A) = -(k_1 + k_{-1}) C_A + k_{-1} C_{A0}.$$

Решение этого дифференциального уравнения первого порядка приводит к следующему результату (подробное решение дифференциального уравнения опускаем):

$$C_A = C_{A0} \cdot \left[ \frac{k_{-1} + k_1 \exp[-(k_1 + k_{-1})t]}{k_1 + k_{-1}} \right]. \quad (3.2)$$

Если  $k_{-1} = 0$  (нет обратной реакции), это уравнение превращается в уравнение для реакции первого порядка:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 t}. \quad (3.3)$$

Рассмотрим состояние системы при равновесии. Пусть  $t$  будет бесконечно большим ( $t \rightarrow \infty$ ). Тогда из уравнения (3.2) следует, что равновесные концентрации равны:

$$C_{A\infty} = \frac{k_{-1} C_{A0}}{k_{-1} + k_1},$$
$$C_{B\infty} = C_A - C_{A\infty} = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_{-1} + k_1}.$$

По истечении этого очень долгого времени система придет в равновесие, и соотношение концентраций будет определяться константой равновесия  $K_C$ . Из этого следует соотношение:

$$K_C = \frac{C_{B\infty}}{C_{A\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (3.4)$$

Таким образом, мы приходим к очень важному соотношению между константой равновесия  $K_C$  и константами скоростей прямой и обратной реакцией  $k_1$  и  $k_{-1}$ . Практическая важность этого вывода заключа-

ется в том, что, измерив одну из констант скоростей и константу равновесия, другую константу скорости легко вычислить.

Такие же расчеты можно сделать для другого типа элементарного равновесия. Например, в случае обратимой бимолекулярной реакции второго порядка  $A + B \rightleftharpoons D + F$ :

$$K_C = \frac{C_{D\infty} C_{F\infty}}{C_{A\infty} C_{B\infty}} = \frac{k_2}{k_{-2}}. \quad (3.5)$$

Заметим, что вывод о том, что соотношение  $k_n/k_{-n}$  применимо для простой одностадийной реакции, вовсе не означает, что оно обязательно применимо для любой реакции второго порядка, которая может представлять собой последовательность нескольких стадий.

Получим соотношение для суммы констант прямой и обратной реакции  $k_1$  и  $k_{-1}$  для более общего случая, когда в начальный момент в системе присутствуют вещества А и В. Обозначим через  $x$  уменьшение концентрации исходного вещества к моменту времени  $t$ . Тогда согласно принципу независимости суммарная скорость реакции равна

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{A0} - x) - k_{-1}(C_{B0} + x). \quad (3.6)$$

В пределе ( $t \rightarrow \infty$ ) наступает состояние равновесия, при котором общая скорость реакции становится равной нулю:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{A0} - x_\infty) - k_{-1}(C_{B0} - x_\infty) = 0.$$

Здесь  $x_\infty$  — изменение концентрации, соответствующее равновесию. Из этого уравнения получим соотношение

$$\frac{C_{B0} + x_\infty}{C_{A0} - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_C, \quad (3.7)$$

где  $K_C$  — константа равновесия. Из уравнения (3.7) получаем, что

$$x_\infty = \frac{k_1 C_{A0} - k_{-1} C_{B0}}{k_1 + k_{-1}}.$$

Преобразуем уравнение (3.6):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{A0} - x) - k_{-1}(C_{B0} + x) = (k_1 C_{A0} - k_{-1} C_{B0}) - (k_1 + k_{-1})x;$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left( \frac{k_1 \cdot C_{A0} - k_{-1} \cdot C_{B0}}{k_1 + k_{-1}} - x \right) = (k_1 + k_{-1})(x_\infty - x).$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до  $t$  и от 0 до  $x$ , получаем формулы:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1}) \cdot t;$$

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}. \quad (3.8)$$

Используя формулы:

$$C_{A\infty} = C_{A0} - x_{\infty}, \quad x_{\infty} = C_{A0} - C_{A\infty},$$

$$C_{B\infty} = C_{B0} + x_{\infty}, \quad x_{\infty} = C_{B\infty} - C_{B0},$$

можно получить следующие полезные соотношения:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{B\infty}}{C_A - C_{A\infty}} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{B\infty}}{C_{B\infty} - C_B} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0} - C_{A\infty}}{C_A - C_{A\infty}}.$$

**Кинетические кривые для обратимой реакции.** Как видно из уравнения (3.1), время установления равновесия зависит от соотношения констант скоростей  $k_1$  и  $k_{-1}$ . Оно будет определяться большей константой скорости. На рисунках приведены кинетические кривые А и В для различных случаев соотношения  $k_1$  и  $k_{-1}$ .

Из уравнения (3.4) видно, что при  $k_1 = k_{-1}$  равновесные концентрации А и В равны  $C_{A\infty} = C_{B\infty}$  (рис. 3.1) и кинетические кривые для А и В в пределе стремятся к одному значению.

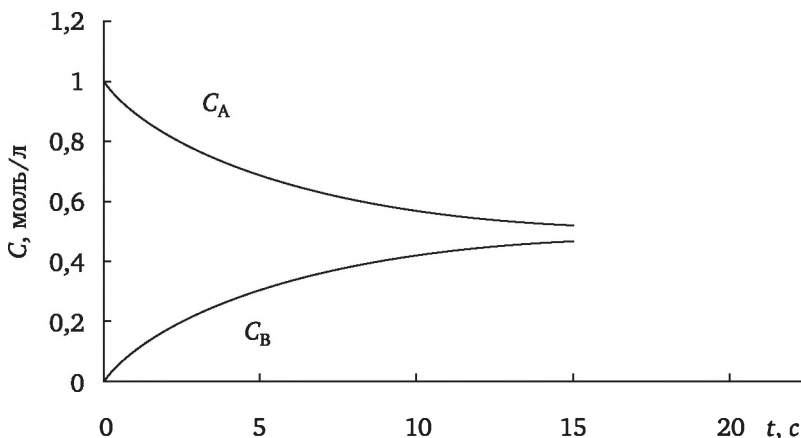


Рис. 3.1. Кинетические кривые для обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$ :  
 $C_{A0} = 1$  моль/л,  $k_1 = k_{-1} = 0,1 \text{ с}^{-1}$

В случае когда константа скорости прямой реакции  $k_1$  больше константы скорости обратной реакции  $k_{-1}$  ( $k_1 > k_{-1}$ ), константа равновесия

$K_C > 1$  и равновесная концентрация  $C_{B\infty} > C_{A\infty}$ . Кинетические кривые в этом случае пересекаются (рис. 3.2).

Если  $k_1 < k_{-1}$ , то  $K_C < 1$  и  $C_{B\infty} < C_{A\infty}$ . Кинетические кривые в этом случае не пересекаются (рис. 3.3).

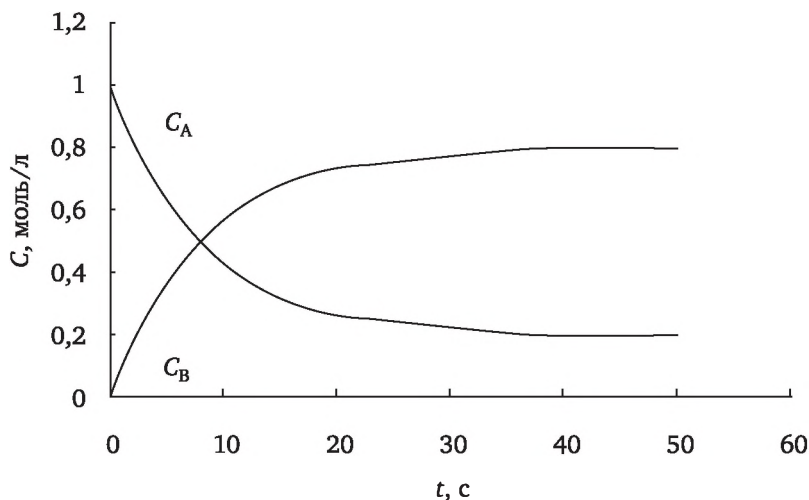


Рис. 3.2. Кинетические кривые для обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$ :  
 $C_{A0} = 1$  моль/л,  $k_1 = 0,1$  с<sup>-1</sup>,  $k_{-1} = 0,025$  с<sup>-1</sup>,  $k_1 = 4k_{-1}$

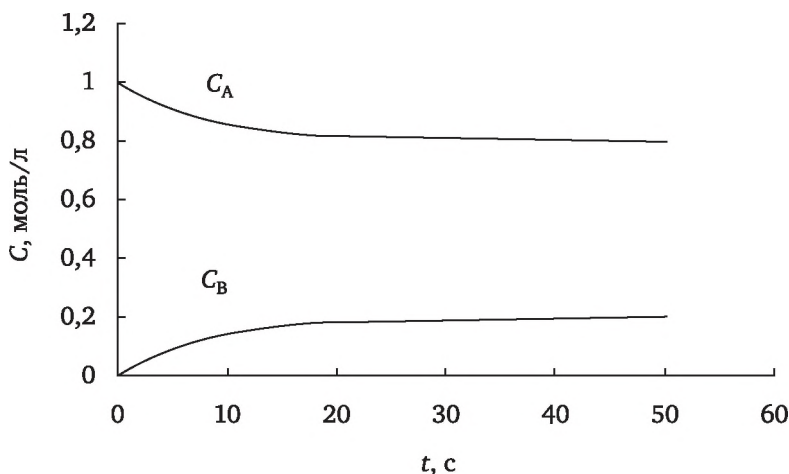
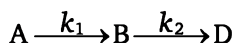


Рис. 3.3. Кинетические кривые для обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$ :  
 $C_{A0} = 1$  моль/л,  $k_1 = 0,025$  с<sup>-1</sup>,  $k_{-1} = 0,1$  с<sup>-1</sup>,  $k_1 = 0,25k_{-1}$

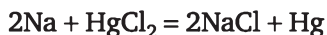
### 3.2. Последовательные реакции\*

Реакции, которые протекают в две или более стадий таким образом, что продукт, появляющийся в одной стадии, служит реагентом в последующей стадии, называются *последовательными реакциями*.

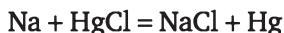
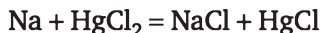
Некоторые реакции протекают через образование промежуточного соединения, например, две последовательные реакции первого порядка:



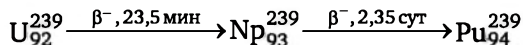
Примером последовательной реакции является взаимодействие натрия и хлорида ртути(II) в газовой фазе:



Установлено, что эта реакция протекает в две стадии:



Последовательной реакцией является распад радиоактивного семейства (периоды полураспада указаны для каждой стадии):



Характеристика этого типа реакций может быть получена составлением уравнений скорости образования и разложения всех трех веществ. Разложение A протекает со скоростью  $k_1 C_A$ :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A. \quad (3.9)$$

Промежуточное соединение B образуется в результате разложения A, но расходуется в реакции образования D:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B. \quad (3.10)$$

Вещество D образуется из B по реакции первого порядка:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 \cdot C_B. \quad (3.11)$$

Уравнение (3.9) легко решается, оно соответствует экспоненциальному уменьшению концентрации A:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 t}. \quad (3.12)$$

Если это выражение подставить в уравнение (3.10) при условии, что  $C_{B0} = 0$ , то получим соотношение

$$C_B = C_{A0} \left( \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (3.13)$$

График этой функции представлен на рис. 3.4. Он показывает, что концентрация промежуточного вещества В увеличивается от нуля до максимума и затем падает до нуля, в то время как концентрация А падает, а концентрация D в смеси возрастает.

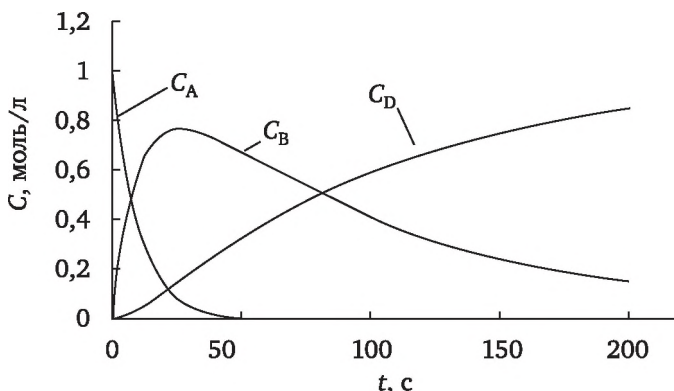


Рис. 3.4. Изменение концентраций участников двух последовательных реакций первого порядка:

$$C_{A0} = 1 \text{ моль/л}, k_1 = 0,1 \text{ с}^{-1}, k_2 = 0,01 \text{ с}^{-1}, k_1 = 10 k_2$$

Концентрация D может быть получена подстановкой решения для В в уравнение (3.11) и последующим интегрированием. Поскольку в любой момент времени концентрации всех веществ связаны между собой соотношением

$$C_A + C_B + C_D = C_{A0},$$

то  $C_D$  может быть получена из решений уравнений для  $C_A$  и  $C_B$ :

$$C_D = C_{A0} \left[ 1 - \left( \frac{1}{k_2 - k_1} \right) (k_2 \cdot e^{-k_1 t} - k_1 \cdot e^{-k_2 t}) \right]. \quad (3.14)$$

На рис. 3.4 мы видим, что концентрация продукта D растет до тех пор, пока не достигнет конечного значения  $C_{A0}$ , когда все вещество А превращается в D.

Для определения координат максимума на кинетической кривой для  $C_B$  приравняем первую производную к нулю:

$$\frac{dC_B}{dt} = C_{A0} \left( \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) (-k_1 \cdot e^{-k_1 t_m} + k_2 \cdot e^{-k_2 t_m}) = 0.$$

Отсюда получаем соотношения:

$$k_2 \cdot e^{-k_2 t_m} = k_1 \cdot e^{-k_1 t_m},$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1) t_m},$$

$$t_m = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}. \quad (3.15)$$

Введем обозначение  $\beta = \frac{k_2}{k_1}$ . Тогда уравнение (3.15) можно представить в виде

$$t_m = \frac{\ln \beta}{k_1(\beta - 1)}.$$

Из этого уравнения видно, что чем больше  $k_2$  при данном значении  $k_1$ , тем быстрее достигается максимальная концентрация В. Найдем максимальную концентрацию вещества В, подставляя (3.15) в (3.13):

$$C_{Bm} = C_{A0} \left( \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left( e^{-k_1 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}} - e^{-k_2 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}} \right).$$

Вводя переменную  $\beta$ , получаем соотношение

$$C_{Bm} = C_{A0} \left( \frac{1}{\beta - 1} \right) \left( e^{-\frac{\ln \beta}{\beta - 1}} - e^{-\frac{\beta \ln \beta}{\beta - 1}} \right).$$

Учитывая, что  $e^{\ln \beta} = \beta$ , имеем формулу

$$C_{Bm} = C_{A0} \left( \frac{1}{\beta - 1} \right) \left( \beta^{-\frac{1}{\beta - 1}} - \beta^{-\frac{\beta}{\beta - 1}} \right).$$

Далее после несложных преобразований можно получить соотношение

$$C_{Bm} = C_{A0} \cdot \beta^{\frac{\beta}{1-\beta}}. \quad (3.16)$$

Согласно уравнению (3.16), величина  $C_{Bm}$  не зависит от значений констант  $k_2$  и  $k_1$ , а определяется только их отношением. Проанализируем формулу (3.16) при двух крайних значениях  $\beta$ .

1. Переменная  $\beta$  очень мала, т. е.  $k_1 \gg k_2$ . Это означает, что промежуточное вещество В относительно устойчиво. Если малым значением  $\beta$  пренебречь по сравнению с единицей, то (3.16) принимает вид:

$$C_{Bm} \approx C_{A0} \cdot \beta^{\beta} \approx C_{A0}.$$

В этом случае почти все исходное вещество А накапливается в виде промежуточного вещества В.



2. Пусть промежуточное вещество В очень неустойчиво, т. е.  $k_2 \gg k_1$  и  $\beta$  очень велико. Тогда в (3.16) пренебрегаем единицей по сравнению с  $\beta$  и получаем соотношение

$$C_{Bm} \approx C_{A0} \cdot \beta^{-\frac{\beta}{\beta}} \approx \frac{C_{A0}}{\beta}.$$

Так как  $\beta$  по условию велико, то максимальная концентрация промежуточного вещества в этом случае очень мала. Такими крайне неустойчивыми промежуточными частицами могут быть атомы и свободные радикалы.

Рассмотрим уравнение (3.14). Кривая  $C_D = f(t)$  имеет S-образную форму. Можно показать, что вторая производная  $\frac{d^2 C_D}{dt^2}$  равна нулю при

$t = t_m$ . Иными словами, функция  $C_D = f(t)$  имеет точку перегиба. Причем время, соответствующее этой точке, совпадает со временем достижения максимальной концентрации промежуточного вещества В:

$$t_m = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = t_{\text{пер}}.$$

Сначала концентрация продукта D увеличивается медленно, затем все быстрее, и после точки перегиба скорость его образования уменьшается. В начальный период, когда концентрация вещества В мала, соответственно мала и скорость образования продукта D. Его концентрация может быть настолько низкой, что ее очень трудно определить аналитически. Этот период реакции называется *индукционным*.

На примере двух последовательных реакций первого порядка можно пояснить смысл понятия «лимитирующая стадия». Предположим, что константа скорости  $k_2 \gg k_1$ , когда каждая образующаяся молекула В быстро превращается в D. В таком случае скорость образования D почти целиком определяется скоростью образования промежуточного вещества В. Это подтверждается анализом уравнения (3.11) для случая  $k_2 \gg k_1$ , когда значение  $\exp(-k_2 t) \ll \exp(-k_1 t)$  и им можно пренебречь. Тогда верно соотношение

$$C_D \approx C_{A0} \left[ 1 + \left( \frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) \cdot e^{-k_1 t} \right] \approx C_{A0} (1 - e^{-k_1 t})$$

при условии, что в знаменателе мы пренебрегаем константой  $k_1$ , поскольку она мала по сравнению с  $k_2$ . Из этого соотношения следует, что скорость образования продукта D зависит только от меньшей из констант скоростей. По этой причине стадия с наименьшей константой скорости называется *лимитирующей стадией реакции*.

Если скорость образования В много больше, чем скорость его превращения в D ( $k_1 \gg k_2$ ), то лимитирующей стадией будет реакция превращения В в продукт D. В этом случае при  $k_1 \gg k_2$  получаем соотношение

$$C_D \approx C_{A0}(1 - e^{-k_2 t}).$$

Скорость реакции будет определяться константой скорости наиболее медленной стадии реакции (в данном случае  $k_2$ ).

### 3.3. Метод квазистационарных концентраций\*

Продолжим рассмотрение последовательной реакции. Предположим, что  $k_2 > k_1$ , тогда за достаточно большой промежуток времени член  $\exp(-k_1 t)$  станет много больше  $\exp(-k_2 t)$ . Поэтому уравнение (3.13) можно будет записать так:

$$C_B \approx C_{A0} \left( \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \cdot e^{-k_1 t}.$$

Если это уравнение разделить на  $C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 t}$ , то получается соотношение

$$\frac{C_B}{C_A} \approx \frac{k_1}{k_2 - k_1}.$$

Следовательно, с течением времени отношение  $C_B/C_A$  почти не изменяется. Если  $k_2 \gg k_1$ , то получаем соотношение

$$\frac{C_B}{C_A} \approx \frac{k_1}{k_2}.$$

Такой режим протекания реакции называется *квазистационарным*. Приставка «квази» указывает, что в отличие от стационарных условий концентрации  $C_B$  и  $C_A$  меняются с течением времени, и процесс нельзя считать полностью стационарным.

Обычно квазистационарный режим протекания последовательных реакций возникает, если промежуточное соединение очень реакционноспособно. В таком случае уравнение для  $C_B$  (3.13) показывает, что  $C_B$  меньше концентрации А примерно в  $k_1/k_2$  раз. Если А реагирует очень медленно, концентрация В остается в течение долгого времени одинаковой и небольшой (рис. 3.5).

Поэтому для разумно большого промежутка времени в ходе реакции приблизительно соблюдается соотношение

$$dC_B/dt \approx 0.$$

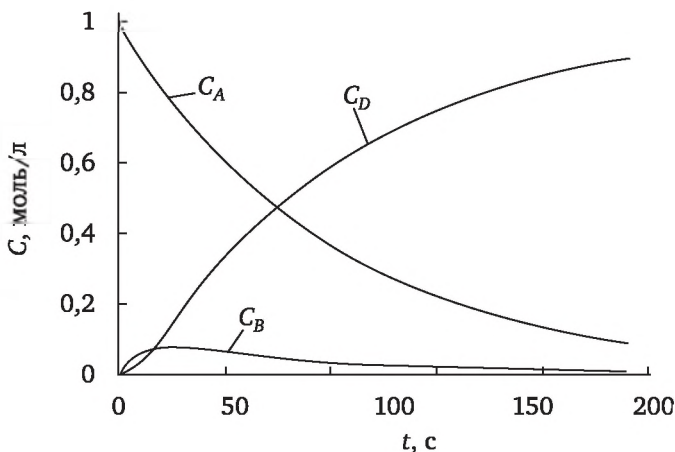


Рис. 3.5. Изменение концентраций участников двух последовательных реакций первого порядка:

$$C_{A0} = 1 \text{ моль/л}, k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}, k_2 = 0,1 \text{ с}^{-1}, k_2 = 10k_1$$

Исключение составляют самое начало реакции (когда концентрация В увеличивается от 0) и ее конец (когда концентрация В должна уменьшиться до 0). Предположение о том, что основная часть реакций с реакционноспособным промежуточным соединением происходит при его постоянной концентрации, называется *принципом квазистационарных концентраций*. Этот принцип сильно упрощает анализ кинетических схем. Поскольку промежуточное соединение находится в стационарном состоянии, уравнение скорости для В (3.10) можно упростить:

$$k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \approx 0, k_1 \cdot C_A \approx k_2 \cdot C_B.$$

Таким образом, получаем соотношение

$$C_B \approx \frac{k_1}{k_2} C_A.$$

Подставляя это выражение в уравнение (3.11):

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 \cdot C_B,$$

получаем следующее выражение:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 \cdot C_B \approx k_1 \cdot C_A.$$

Это уравнение ясно показывает, что продукт D образуется из А по реакции первого порядка и решение этого уравнения может быть записано в обычной экспоненциальной форме.

**Теория мономолекулярных реакций.** С помощью метода квазистационарных концентраций можно объяснить и существование большого количества реакций первого порядка, хотя для протекания химических реакций необходимы столкновения молекул. В 1922 г. Ф. Линдеман предложил следующую модель мономолекулярных реакций. На первой стадии происходит столкновение двух молекул исходного вещества, в результате чего одна из них переходит в возбужденное состояние:



После этого возбужденная молекула может перейти либо в основное состояние при столкновении с другой молекулой А либо превратиться в продукт В по мономолекулярной реакции:



Применим метод квазистационарных концентраций для возбужденных частиц  $A^*$ :

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = k_1 \cdot C_A^2 - k_2 \cdot C_{A^*} \cdot C_A - k_3 \cdot C_{A^*} = 0.$$

Отсюда выразим концентрацию возбужденных молекул:

$$C_{A^*} = \frac{k_1 \cdot C_A^2}{k_2 \cdot C_A + k_3}.$$

Тогда скорость образования продукта В равна:

$$r = \frac{dC_B}{dt} = k_3 C_{A^*} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_A^2}{k_2 \cdot C_A + k_3}.$$

Если предположить, что  $k_3 \ll k_2 C_A$  (высокие давления в газовой фазе), то скорость реакции принимает вид:

$$r = \frac{dC_B}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_A}{k_2},$$

т. е. имеем уравнение первого порядка. При низкой концентрации реагента соотношение может измениться на обратное:  $k_3 \gg k_2 C_A$  и реакция будет иметь второй порядок:

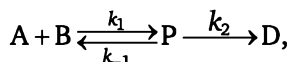
$$r = \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A^2.$$

Экспериментальные данные по мономолекулярным реакциям качественно согласуются с теорией Линдемана.

### 3.4. Квазиравновесное приближение\*

Для упрощения кинетических уравнений другого типа последовательных реакций используется еще один приближенный метод — *квазиравновесное приближение*.

Рассмотрим следующую схему реакции, когда промежуточное вещество находится в равновесии с исходными реагентами (в предравновесии):



где  $P$  — некоторое промежуточное соединение. Квазиравновесное приближение применяют тогда, когда скорость обратной реакции на первой стадии значительно больше скорости последующего превращения промежуточного вещества ( $k_{-1} \gg k_2$ ). В этом случае концентрация промежуточного вещества  $P$  мало отличается от равновесной и принимается равной равновесной концентрации. Тогда концентрацию промежуточного вещества можно выразить через константу равновесия первой стадии:

$$K_C = \frac{C_P}{C_A \cdot C_B}; \quad C_P = K_C \cdot C_A \cdot C_B = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A \cdot C_B.$$

Скорость образования продукта реакции равна

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_P = k_2 \cdot K_C \cdot C_A \cdot C_B = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} C_A \cdot C_B. \quad (3.17)$$

Следовательно, реакция имеет общий второй порядок. Фигурирующую в этом уравнении комбинацию констант скорости называют *эффективной константой скорости*:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}.$$

В отличие от истинной, эффективная константа скорости не зависит от концентраций реагентов лишь в некотором диапазоне их изменений, когда справедливо квазиравновесное приближение.

К рассматриваемой схеме реакции можно применить метод квазистационарных концентраций, если  $P$  является неустойчивым промежуточным веществом, т. е.  $k_2 \gg k_{-1}$ . В этом случае  $P$  превращается в  $D$  очень быстро по сравнению со скоростью его образования. Тогда его концентрацию можно считать квазистационарной:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_P - k_2 C_P \approx 0.$$

Отсюда получаем соотношение:

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

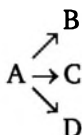
Для скорости образования продукта получаем уравнение:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_P = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} C_A C_B. \quad (3.18)$$

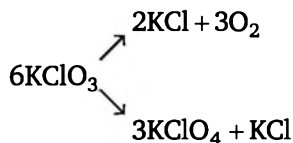
В этом случае мы также получили кинетическое уравнение реакции второго порядка, но с другой эффективной константой скорости. Уравнение (3.18) сводится к уравнению (3.17) при условии  $k_{-1} \gg k_2$ .

### 3.5. Параллельные реакции\*

*Параллельными* называются такие реакции, в которых исходные вещества реагируют одновременно в двух или более направлениях:

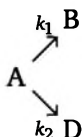


Примером может служить разложение бертолетовой соли  $KClO_3$ :



Особенно часто параллельные реакции встречаются в органической химии: получение орто-, мета-, параизомеров при нитровании фенолов, бензойной кислоты.

Рассмотрим простейший случай, когда протекают две параллельные реакции первого порядка:



В начальный момент ( $t = 0$ ) в системе присутствует только вещество А с концентрацией  $C_{A0}$ . К моменту времени  $t$  концентрация стала рав-

ной  $C_A = C_{A0} - x$ . Обе реакции считаем независимыми и подчиняющимися основному закону химической кинетики. Уравнение для скорости изменения концентрации А можно записать в виде

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 - k_2 C_A = -(k_1 + k_2) C_A.$$

Разделяем переменные и интегрируем:

$$\int_0^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = - \int_0^t (k_1 + k_2) dt.$$

Получаем формулы, аналогичные для реакций первого порядка:

$$\ln \left( \frac{C_{A0}}{C_A} \right) = (k_1 + k_2)t \quad \text{или} \quad C_A = C_{A0} e^{-(k_1 + k_2)t}. \quad (3.19)$$

Эти формулы отличаются лишь тем, что вместо одной константы в них входит сумма двух констант первого порядка.

Покажем, как можно найти отношение  $\frac{k_1}{k_2}$ . Запишем уравнения для скоростей образования веществ В и D:

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= k_1 \cdot C_A, \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_2 \cdot C_A. \end{aligned}$$

Подставим вместо  $C_A$  его значение из уравнения (3.14). Получим соотношение

$$dC_B = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t} dt.$$

После интегрирования получим формулу

$$C_B = -C_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t} + I,$$

где  $I$  — константа интегрирования. Константу интегрирования определяем из начальных условий:  $C_{B0} = 0$  при  $t = 0$ . Получаем выражение

$$I = C_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_2}.$$

Для концентрации В получим выражение:

$$C_B = C_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (3.20)$$

Аналогично получится выражение для концентрации D:

$$C_D = C_{A0} \frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (3.21)$$

Разделив уравнение (3.20) на уравнение (3.21), получим соотношение:

$$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3.22)$$

Это соотношение показывает, что на протяжении всего хода реакции отношение концентраций продуктов остается постоянным и равным отношению констант скоростей.

Таким образом, определив в конце реакции относительные количества веществ B и D и зная сумму  $(k_1 + k_2)$ , можем найти отдельные значения констант. Типичные кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка приведены на рис. 3.6. При этом надо учитывать, что для рассмотренного нами случая по мере протекания реакции всегда сохраняется соотношение:  $C_A + C_B + C_D = C_{A0}$ .

В пределе сумма концентраций  $(C_B + C_D)$  стремится к значению  $C_{A0}$ .

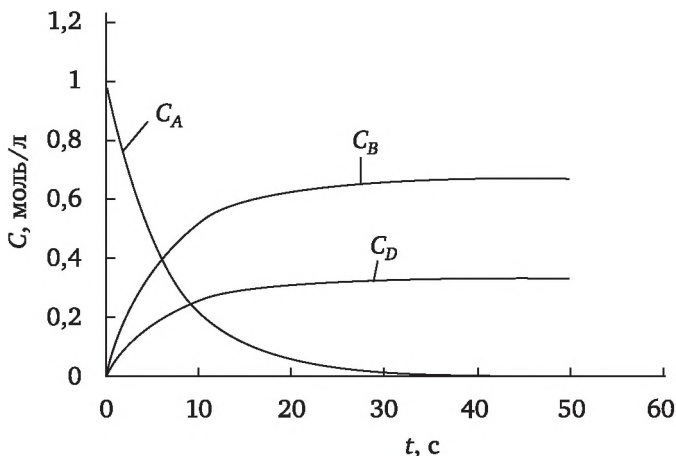


Рис. 3.6. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка:

$$C_{A0} = 1 \text{ моль/л}, k_1 = 0,1 \text{ с}^{-1}, k_2 = 0,05 \text{ с}^{-1}, k_1 > k_2$$

### 3.6. Метод конкурирующих реакций\*

Простейшие параллельные реакции можно представить и другими схемами:





Получим выражение для отношения констант скорости для схемы (3.23):

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_A; \quad \frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B;$$

$$\frac{dC_A}{dC_B} = 1 + \frac{k_2}{k_1 \cdot C_B}.$$

Интегрируем последнее выражение при условии, что при  $t = 0$   $C_A = C_{A0}$ ,  $C_B = C_{B0}$ , а при  $t \rightarrow \infty$   $C_B = C_{B\infty}$ ,  $C_A \rightarrow 0$ . В результате получаем:

$$\begin{aligned} \int_{C_{A0}}^0 dC_A &= \int_{C_{B0}}^{C_{B\infty}} dC_B + \frac{k_2}{k_1} \int_{C_{B0}}^{C_{B\infty}} \frac{dC_B}{C_B}; \\ -C_{A0} &= (C_{B\infty} - C_{B0}) + \frac{k_2}{k_1} (\ln C_{B\infty} - \ln C_{B0}); \\ \frac{k_1}{k_2} &= \frac{C_{B0} - C_{B\infty} - C_{A0}}{\ln \frac{C_{B\infty}}{C_{B0}}}. \end{aligned}$$

При рассмотрении схемы (3.24) получаем соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= -k_1 C_A C_B; \quad \frac{dC_F}{dt} = -k_2 C_A C_F; \\ \frac{dC_B}{dC_F} &= \frac{k_1 C_B}{k_2 C_F}; \quad k_2 \frac{dC_B}{C_B} = k_1 \frac{dC_F}{C_F}. \end{aligned}$$

После интегрирования последнего выражения при условии, что при  $t = 0$   $C_B = C_{B0}$ ,  $C_F = C_{F0}$ , а при  $t \rightarrow \infty$   $C_B = C_{B\infty}$ ,  $C_F = C_{F\infty}$ , получаем следующие соотношения:

$$k_2 \ln \frac{C_{B\infty}}{C_{B0}} = k_1 \ln \frac{C_{F\infty}}{C_{F0}}; \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln \frac{C_{F\infty}}{C_{F0}}}{\ln \frac{C_{B\infty}}{C_{B0}}}. \quad (3.25)$$

Если удобнее анализировать продукты реакции, чем реагенты В и F, то вместо (3.25) можно пользоваться эквивалентным выражением:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln\left(1 - \frac{C_{D\infty}}{C_{D0}}\right)}{\ln\left(1 - \frac{C_{P\infty}}{C_{P0}}\right)}. \quad (3.26)$$

В случае возможности регистрации малых количеств Р и D и при выполнении условия  $C_{A0} \ll C_{B0}, C_{F0}$  уравнение (3.26) упрощается:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{C_{D\infty} \cdot C_{B0}}{C_{P\infty} \cdot C_{F0}}$$

при  $\frac{C_{P\infty}}{C_{B0}} \ll 1, \frac{C_{D\infty}}{C_{F0}} \ll 1$ .

Отношение  $k_2/k_1$ , определенное простым методом конкурирующих реакций для одного и того же В и разных F, характеризует различия реакционной способности веществ F-ряда с веществом А и представляет самостоятельную ценность.

Метод конкурирующих реакций имеет важное значение для характеристики быстрых реакций, исследование которых прямыми методами требует специальной дорогостоящей аппаратуры.

## Контрольные вопросы и задания

1. Какие реакции называются сложными?
2. Как формулируется принцип независимости химических реакций?
3. Какие реакции называются обратимыми?
4. Как связаны с константой равновесия константы скоростей прямой и обратной реакций?
5. Как выглядят кинетические кривые для обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$ , если константа равновесия  $K_C < 1$ ?
6. Дайте определение и приведите примеры последовательных реакций.
7. Чему равно время достижения максимальной концентрации промежуточного соединения В для случая, когда  $k_1 \neq k_2$ ?
8. Какая стадия реакции называется лимитирующей?
9. Каким образом с увеличением отношения  $k_2/k_1$  изменяется высота максимума для  $C_{B \max}$ ?
10. Что называется индукционным периодом реакции?
11. При каких условиях применяется метод квазистационарных концентраций?
12. При каких условиях применяется метод квазиравновесного приближения?
13. Какие реакции называются параллельными?
14. Чему равно отношение концентраций продуктов параллельных реакций? Зависит ли это отношение от времени?
15. В чем суть метода конкурирующих реакций?

## Примеры решения задач

**Пример 3.1.** Для обратимого процесса  $A \rightleftharpoons B$  константы скоростей прямой и обратной реакций равны соответственно  $k_1 = 0,4 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,05 \text{ с}^{-1}$ . Начальные концентрации веществ А и В равны 0,04 моль/л. Определить, какими окажутся концентрации этих веществ через 0,2 с.

*Решение.* Для скорости данной обратимой реакции верно уравнение

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

где  $x$  — количество прореагировавшего вещества А;  $a$  и  $b$  — начальные концентрации веществ А и В. Решение этого уравнения имеет вид:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}, \quad (3.27)$$

где  $x_\infty$  — количество прореагировавшего вещества А к моменту равновесия — равно

$$x_\infty = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}.$$

При  $t \rightarrow \infty$  наступает равновесие, которое характеризуется константой равновесия:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B\infty}}{C_{A\infty}} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty}.$$

Вычисляем  $x_\infty$ :

$$x_\infty = \frac{0,4 \cdot 0,04 - 0,05 \cdot 0,04}{0,4 + 0,05} = 0,031 \text{ моль/л.}$$

Из уравнения (3.27) получаем:

$$x = x_\infty (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) = 0,031 (1 - e^{-(0,4 + 0,05) \cdot 0,2}) = 0,0027 \text{ моль/л};$$

$$C_A = 0,04 - 0,0027 = 0,0373 \text{ моль/л};$$

$$C_B = 0,04 + 0,0027 = 0,0427 \text{ моль/л.}$$

**Пример 3.2.** В параллельных реакциях первого порядка

1.  $A \rightarrow B$

2.  $A \rightarrow D$

Выход вещества В равен 40 %, а время превращения А на 30 % равно 5 мин. Найти константы  $k_1$  и  $k_2$ .

*Решение.* Уравнение для превращения вещества в двух параллельных реакциях первого порядка имеет вид:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}.$$

С учетом превращения вещества А на 30 % получаем уравнение:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - 0,3a},$$

где  $a$  — начальная концентрация вещества А. Проводим вычисления:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{5} \ln 1,429 = 0,071 \text{ мин}^{-1}.$$

Выход вещества В равен 40 %, следовательно, выход вещества D — 60 %. Отношение этих выходов равно отношению конечных концентраций веществ В и D. Следовательно, отношение соответствующих констант скоростей равно

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{40}{60} = 0,667.$$

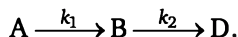
Решаем систему уравнений:

$$k_1 = 0,667 k_2,$$

$$k_1 + k_2 = 0,071.$$

$$0,667 k_2 + k_2 = 0,071; k_2 = 0,043 \text{ мин}^{-1}; k_1 = 0,028 \text{ мин}^{-1}.$$

**Пример 3.3.** В системе осуществляется последовательная реакция:



Начальная концентрация вещества А равна 1 моль/л, вещества В и D в начальный момент в системе отсутствуют. Константы скорости равны  $k_1 = 0,2 \text{ мин}^{-1}$  и  $k_2 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$ . Вычислить:

- 1) время достижения максимальной концентрации вещества В;
- 2) максимальную концентрацию вещества В;
- 3) время достижения концентрации  $C_A = 0,01$  моль/л.

*Решение.* 1. Рассчитаем время, которое будет соответствовать максимальной концентрации промежуточного вещества В:

$$t_m = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} = \frac{-1,609 + 2,996}{0,15} = 9,2 \text{ мин.}$$

2. Рассчитаем концентрацию вещества А через время  $t_m$ :

$$C_{Am} = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t_m} = e^{-0,2 \cdot 9,2} = 0,16 \text{ моль/л.}$$

Максимальная концентрация промежуточного вещества равна

$$C_{Bm} = \frac{k_1}{k_2} C_{Am} = \frac{0,2}{0,05} \cdot 0,16 = 0,64 \text{ моль/л.}$$

3. Используем уравнение (3.12):

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 t}.$$

Рассчитываем время  $t_x$  достижения концентрации  $C_A = 0,01$  моль/л:

$$0,01 = e^{-0,2 t_x}; \quad t_x = -\frac{\ln 0,01}{0,2} \approx 23 \text{ мин.}$$

**Пример 3.4.** Для термического разложения ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (этаналя) предложен следующий механизм:

1.  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}} + \text{CHO}^\bullet$
2.  $\text{CH}_3\dot{\text{C}} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CHO}^\bullet$
3.  $\text{CH}_2\text{CHO}^\bullet \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3\dot{\text{C}}$
4.  $\text{CH}_3\dot{\text{C}} + \text{CH}_3\dot{\text{C}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

Вывести выражение для скорости образования метана  $\text{CH}_4$ , пользуясь методом квазистационарных концентраций.

*Решение.* Для удобства обозначим формулу ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO}$  через А.

Поскольку метан образуется только во второй элементарной стадии, то уравнение для скорости образования метана записывается следующим образом:

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{CH}_3\dot{\text{C}}} \cdot C_A. \quad (3.28)$$

Применим принцип квазистационарных концентраций для радикалов  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$  и  $\text{CH}_2\text{CHO}^\bullet$ . Запишем выражения для скоростей образования этих частиц и приравняем их нулю:

$$\frac{dC_{\text{CH}_3\dot{\text{C}}}}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_{\text{CH}_3\dot{\text{C}}} \cdot C_A + k_3 \cdot C_{\text{CH}_2\text{CHO}^\bullet} - 2k_4 C_{\text{CH}_3\dot{\text{C}}}^2 = 0; \quad (3.29)$$

$$\frac{dC_{\text{CH}_2\text{CHO}^\bullet}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{CH}_3^\bullet} \cdot C_A - k_3 \cdot C_{\text{CH}_2\text{CHO}^\bullet} = 0. \quad (3.30)$$

Учитывая уравнение (3.29), преобразуем уравнение (3.28) к следующему виду:

$$k_1 \cdot C_A - 2k_4 C_{\text{CH}_3^\bullet}^2 = 0.$$

Из последнего уравнения выражаем концентрацию метильных радикалов:

$$C_{\text{CH}_3^\bullet} = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4} C_A}.$$

Подставляем это выражение в уравнение (1) и получаем кинетическое уравнение для скорости образования метана:

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \cdot C_A^{3/2}.$$

Таким образом, порядок реакции по ацетальдегиду равен 3/2.

## Задачи

**3.1.** Для обратимого процесса  $A \rightleftharpoons B$  константы скоростей прямой и обратной реакций равны соответственно  $k_1 = 1 \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 15 \text{ с}^{-1}$ . Начальные концентрации веществ А и В взяты равными 0,02 моль/л. Определить, какими окажутся концентрации этих веществ через 0,08 с.

**3.2.** Константа равновесия обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$  равна 10, а константа скорости прямой реакции равна 0,2  $\text{с}^{-1}$ . Определить время, за которое концентрации обоих веществ достигнут равенства, если вначале в системе содержалось только вещество А.

**3.3.** Для обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$  начальные концентрации веществ равны  $C_{A0} = 0,4$  моль/л и  $C_{B0} = 0$ . Через 10 мин после начала реакции  $C_A = 0,15$  моль/л и  $C_B = 0,25$  моль/л. Определить концентрацию вещества А через 20 мин, если константа равновесия реакции  $K_C = 3$ .

**3.4.** Константа скорости гомогенного мономолекулярного процесса цис-транс-изомеризации бутена при  $T = 417^\circ\text{C}$  равна  $1,6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ . Константа равновесия при этой температуре равна 1,14. В начальный момент времени в системе присутствует только цис-изомер. Вычислить время достижения равновесия.

**3.5.** Для реакции изомеризации  $A \rightleftharpoons B$  при  $T = 25^\circ\text{C}$  концентрации исходного вещества А в разные моменты времени даны в таблице. Равновесная концентрация вещества А составила  $C_{A\infty} = 0,078$  моль/л. Найти константы скоростей прямой  $k_1$  и обратной реакций  $k_2$ . Начальная концентрация  $C_{B0} = 0$ .

|                  |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_A$ , моль / л | 0,366 | 0,277 | 0,174 | 0,130 |
| $t$ , ч          | 0     | 71,8  | 215,8 | 333,3 |

**3.6.** Константа равновесия обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$  равна 10, а константа скорости прямой реакции равна  $0,2 \text{ с}^{-1}$ . Начальные концентрации веществ А и В равны  $0,3 \text{ моль/л}$  и  $0 \text{ моль/л}$  соответственно. Определить время, за которое прореагирует 10 % вещества А.

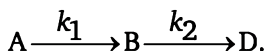
**3.7.** Для обратимого процесса  $A \rightleftharpoons B$  известно, что  $k_1 + k_{-1} = 5,13 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а  $k_1/k_{-1} = 0,575$ . Начальная концентрация вещества А равна  $0,32 \text{ моль/л}$ , а вещества В в начальный момент времени нет. Определить концентрации веществ через 100 мин после начала реакции.

**3.8.** Для обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$  начальные концентрации составляют  $C_{A0} = 18,23 \text{ моль/л}$  и  $C_{B0} = 0 \text{ моль/л}$ ,  $k_1 = 0,027 \text{ с}^{-1}$ . Равновесная концентрация вещества А равна  $4,95 \text{ моль/л}$ . Определить значение  $k_{-1}$ .

**3.9.** Последовательная реакция  $A \rightarrow B \rightarrow C$  характеризуется следующими данными: при достижении максимума концентрации вещества В отношение концентраций  $C_A/C_B = 4:5$ , а время превращения вещества А на 25 % составляет 85 с. Определить значения констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$ .

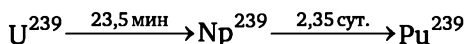
**3.10.** Распад радиоактивного изотопа  $Zn^{30}$  по схеме  $Zn^{30} \rightarrow Ga^{31} \rightarrow Ge^{32}$  характеризуется тем, что максимальное содержание радиоактивного изотопа галлия в образце достигается через 30,3 суток. Причем отношение числа атомов изотопа цинка к числу атомов изотопа галлия в это время оказывается равным 3,48. Определить периоды полураспада изотопов цинка и галлия.

**3.11.** Последовательная реакция первого порядка протекает по схеме



При  $T = 298 \text{ К}$   $k_1 = 0,1 \text{ мин}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$ ; начальная концентрация исходного вещества  $C_{A0} = 0,5 \text{ моль/л}$ . Вычислить: 1) координаты максимума кривой  $C_B = f(t)$ ; 2) время достижения концентрации  $C_A = 0,001 \text{ моль/л}$  (продолжительность реакции  $A \rightarrow B$ ); 3) концентрации  $C_B$  и  $C_D$  в момент окончания реакции  $A \rightarrow B$ .

**3.12.** Образец радиоактивного урана массой 200 г распадается по схеме

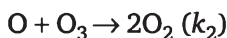
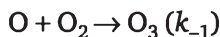
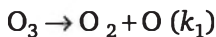


(над стрелками указаны периоды полураспада). Рассчитать массы нептуния и плутония через 10 мин после начала распада. Определить максимальную массу нептуния, которая может быть получена из данного образца урана.

**3.13.** Образец радиоактивного урана массой 200 г распадается по схеме  $U \xrightarrow{k_1} Ra \xrightarrow{k_2} Rn$ , где значения констант составляют

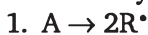
$k_1 = 4,7 \cdot 10^{-18} \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 1,381 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ . Определить периоды полураспада урана и радия и максимальную массу, которая может быть получена из данного образца урана.

**3.14.** Был предложен следующий механизм термического разложения озона:



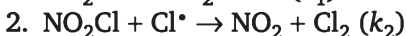
С помощью метода квазистационарных концентраций получить выражение для скорости распада озона, включающее константы  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  и концентрации  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$ .

**3.15.** Разложение соединения А в растворе протекает по следующему механизму:



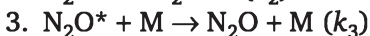
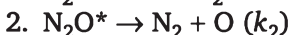
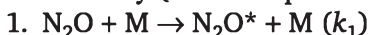
Пользуясь методом квазистационарных концентраций, вывести выражение для концентрации радикалов  $\text{R}^\bullet$ .

**3.16.** Для реакции  $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + 0,5\text{Cl}_2$  предложен следующий двухстадийный механизм:



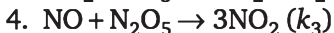
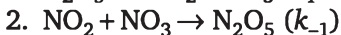
Используя метод квазистационарных концентраций, вывести уравнение для скорости разложения  $\text{NO}_2\text{Cl}$ .

**3.17.** Химическая реакция  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 0,5\text{O}_2$  протекает по следующему механизму (М — инертная частица):

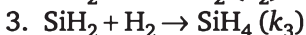


Считая концентрации частиц  $\text{N}_2\text{O}^*$  и  $\text{O}$  квазистационарными, найти выражение для скорости распада  $\text{N}_2\text{O}$ .

**3.18.** Вывести уравнение для скорости разложения оксида азота(V) по суммарному уравнению  $2\text{N}_2\text{O}_{5(r)} \rightarrow 4\text{NO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$  при следующем механизме реакции (активные промежуточные частицы  $\text{NO}_3$  и  $\text{NO}$ ):



**3.19.** При изучении кинетики реакции  $\text{SiH}_{4(r)} \rightarrow \text{Si}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$  был установлен следующий механизм:





Используя метод стационарных концентраций, вывести уравнение для скорости разложения  $\text{SiH}_4$ .

**3.20.** Для реакции нитрит-иона с кислородом предложен следующий механизм:

1.  $\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O} \quad (k_1)$
2.  $\text{NO}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- \quad (k_2)$
3.  $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 \quad (k_3)$

Вывести уравнение для скорости образования иона  $\text{NO}_3^-$ , используя метод квазистационарных концентраций. Упростить полученное выражение, предполагая, что реакция (3) гораздо медленнее реакции (2).

**3.21.** Предложен следующий механизм разложения азотной кислоты:

1.  $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$
2.  $\text{HO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$
3.  $\text{HO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$

Предположив, что концентрация  $\text{HO}$  квазистационарна, вывести выражение для скорости разложения азотной кислоты. Как изменится приведенное выше уравнение, если предположить, что исчезновение  $\text{NO}_2$  происходит быстро?

**3.22.** Предполагают, что распад вещества  $\text{A}_2$  в растворителе  $\text{RH}$  протекает по следующему механизму:

1.  $\text{A}_2 \rightarrow 2\text{A}^\bullet$
2.  $\text{A}^\bullet \rightarrow \text{P} + \text{B}^\bullet$
3.  $\text{B}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{BH} + \text{R}^\bullet$
4.  $\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R}-\text{R}$

Используя приближение квазистационарных концентраций, вывести выражение для скорости образования продукта  $\text{P}$ .

**3.23.** Реакция  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  протекает по следующему механизму:

1.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCrO}_4^- + \text{CrO}_4^{2-}$
2.  $\text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_4^{2-}$

Известно, что  $k_1 \ll k_2$ . Пользуясь методом квазистационарных концентраций, вывести кинетическое уравнение для скорости образования ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

**3.24.** Для реакции синтеза иодоводорода из простых веществ  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$  предложен следующий механизм:

1.  $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^\bullet \quad (k_1)$
2.  $2\text{I}^\bullet \rightarrow \text{I}_2 \quad (k_2)$
3.  $2\text{I}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI} \quad (k_3)$

Используя квазиравновесное приближение, вывести уравнение для скорости образования  $\text{HI}$ .

**3.25.** Реакция  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Tl}^{3+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{Tl}^+$  протекает по следующему механизму:

1.  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$
2.  $\text{Hg}^0 + \text{Tl}^{3+} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Tl}^+$

Вывести кинетическое уравнение для скорости образования ионов  $\text{Hg}^{2+}$ , пользуясь методом квазиравновесного приближения.

**3.26.** Для реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  предложен следующий механизм:

1.  $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2 (k_1, k_{-1})$
2.  $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 (k_2)$

Вывести уравнение для скорости образования  $\text{NO}_2$ , предполагая, что первая стадия — быстрая, а вторая — медленная.

**3.27.** Показать, что третий порядок реакции  $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NOH}$  может быть обусловлен любым из механизмов:

- а)  $\text{NO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NOH}_2$  (константа равновесия  $K$ ),  
 $\text{NOH}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NOH}$  (константа скорости  $k$ );
- б)  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$  (константа равновесия  $K'$ ),  
 $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NOH}$  (константа скорости  $k'$ ),

хотя ни одна из их стадий не является тримолекулярной.

**3.28.** В параллельных реакциях первого порядка

1.  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ; 2.  $\text{A} \rightarrow \text{D}$

выход вещества В равен 53 %, а время превращения вещества А на  $1/3$  равно 40 с. Найти  $k_1$  и  $k_2$ .

**3.29.** Параллельные элементарные реакции

1.  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ; 2.  $2\text{A} \rightarrow \text{C}$

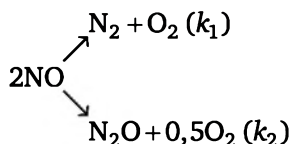
характеризуются следующими данными: скорости обеих реакций равны при концентрации вещества А, равной 0,2 моль/л, а при концентрации вещества А, равной 0,4 моль/л, скорость превращения А составляет 0,24 моль/(л·с). Найти значения констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$ .

**3.30.** Параллельные элементарные реакции

1.  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ; 2.  $\text{A} \rightarrow \text{C}$

характеризуются следующими данными: выход вещества В равен 63 %, а время полупревращения вещества А по приведенной схеме составляет 19 мин. Найти значения констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$ .

**3.31.** Определить, сколько азота и закиси азота образуется через 0,1 с при нагревании 4 моль/л окиси азота при  $T = 300 \text{ K}$ , если константы скорости параллельных бимолекулярных реакций равны  $k_1 = 25,7$  и  $k_2 = 18,2 \text{ л/(моль·с)}$ .



**3.32.** Реакция разложения вещества А может протекать параллельно по трем направлениям:

1.  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ; 2.  $\text{A} \rightarrow \text{D}$ ; 3.  $\text{A} \rightarrow \text{F}$ .

Концентрации продуктов в смеси через 5 мин после начала реакции были равны  $\text{C}_\text{B} = 2 \text{ моль/л}$ ,  $\text{C}_\text{D} = 1,5 \text{ моль/л}$ ,  $\text{C}_\text{F} = 3 \text{ моль/л}$ . Определить

константы скорости  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , если период полураспада вещества А равен  $t_{1/2} = 8$  мин.

**3.33.** Для некоторой системы, в которой протекают конкурирующие необратимые реакции



при  $T = 25^\circ\text{C}$  соотношение продуктов составило  $C_D : C_F = 1:5$ . При температуре  $60^\circ\text{C}$  соотношение продуктов составило  $C_D : C_F = 1:3$ . Определить энергию активации реакции 2, если для реакции 1 она составляет  $30$  кДж/моль.

## Глава 4

# ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

К настоящему времени установлено, что цепные реакции являются одним из самых распространенных классов химических превращений. Установлено, что к цепным реакциям относятся следующие процессы: термический распад органических соединений, реакции галогенирования углеводородов, реакции окисления молекулярным кислородом органических соединений и неорганических соединений в газовой и жидких фазах, реакции полимеризации, реакции фотохимического распада и синтеза многих органических и неорганических веществ, процессы старения полимеров и их фотоокислительной деструкции. На необходимость изучения закономерностей цепных реакций указывает хотя бы то, что цепными являются процессы горения компонентов топлива летательных аппаратов (водорода, углеводородов). В настоящее время промышленностью выпускаются химические лазеры, в основе действия которых лежат цепные реакции. Все современные способы получения атомной или термоядерной энергии и соответствующие устройства высвобождения энергии (ядерные реакторы, атомные и водородные бомбы) связаны с цепными процессами, идущими с участием медленных или быстрых нейтронов. Таким образом, цепные процессы занимают важное место в научно-техническом прогрессе.

Выдающийся вклад в развитие представления о цепных реакциях внесли лауреаты Нобелевской премии по химии С. Хиншельвуд и Н. Н. Семенов, а также академики Н. М. Эмануэль, Ю. Б. Харитон, В. Н. Кондратьев, Н. С. Ениколопов, А. Е. Шилов.

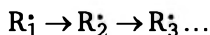
### 4.1. Свободные радикалы

Химические превращения веществ чрезвычайно разнообразны и, как правило, сложны. В большинстве случаев химический процесс осуществляется не просто путем прямого перехода молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, а состоит из нескольких стадий.

Характерной особенностью химических реакций, состоящих из нескольких стадий, является образование на одних стадиях частиц, расходующихся затем в других стадиях. Различают *лабильные (реакционно-способные) промежуточные частицы*, количество которых

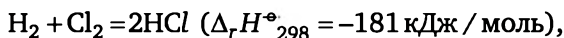
в реакционной смеси на протяжении всей реакции на несколько порядков меньше, чем количество исходных веществ и продуктов реакции, и *стабильные* промежуточные частицы, содержание которых на некоторых стадиях реакции может составлять несколько процентов и даже десятков процентов от взятого количества исходных веществ.

Как сейчас установлено, во многих химических процессах лабильными промежуточными частицами могут быть *свободные радикалы* (*монорадикалы*) — это *нейтральные частицы* (атомы или группы атомов), обладающие *неспаренным электроном*, или, как иногда говорят, *свободной валентностью*. Примеры:  $\text{Br}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NH}_2^\bullet$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ . Вследствие наличия неспаренного электрона, радикалы, как правило, обладают высокой химической активностью. Они легко вступают в реакции с валентно-насыщенными молекулами (молекулами исходных веществ или растворителя). Особенностью таких реакций является то, что при этом свободная валентность не может исчезнуть, т. е. по крайней мере один из продуктов этой реакции будет свободным радикалом (принцип неуничтожимости свободной валентности). Образовавшийся радикал, в свою очередь, вступит в реакцию с другой молекулой исходного вещества или растворителя с образованием нового свободного радикала. Таким образом, в системе возникает последовательное превращение одних свободных радикалов в другие:

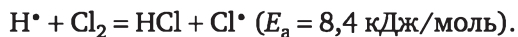
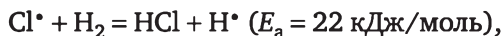


Точкой обозначается наличие неспаренного электрона.

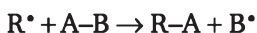
Сравним молекулярные реакции и реакции с участием свободных радикалов. Во многих случаях даже экзотермические молекулярные реакции требуют для своего протекания очень высокой энергии активации и поэтому практически не осуществляются. Например, экзотермическая реакция



согласно квантово-химическому расчету, имеет энергию активации более 150 кДж/моль. В то же время реакции атомов хлора и водорода с молекулами водорода и хлора протекают очень быстро с гораздо меньшими энергиями активации:



Если на некоторой стадии образуется свободный радикал, уже принимавший участие в одной из предыдущих стадий, то с этой стадии в системе начинается регулярное (циклическое) чередование нескольких последовательных стадий. Например:





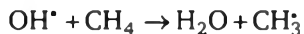
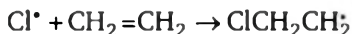
В этом случае говорят, что происходит *цепь превращений*.

Для рассмотрения природы свободных радикалов необходимо вспомнить основные представления о химической связи. Согласно современным теориям валентности, связь между атомами обусловлена обобществлением двух электронов с антипараллельными спинами. Возможно также образование двойной связи, в которой двумя атомами обобществляются четыре электрона, и тройной связи, где обобществляются шесть электронов, а также возможны связи нецелочисленного порядка. Ограничимся рассмотрением одинарной связи, когда у двух атомов имеется два общих электрона. Одинарная связь между двумя различными атомами А и В может быть разорвана тремя разными способами:

1.  $A:B \rightarrow A:^- + B^+$ ,
2.  $A:B \rightarrow A^+ + :B^-$ ,
3.  $A:B \rightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$ .

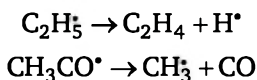
Заряженные частицы, образующиеся по способам (1) и (2), называются *ионами*, разрыв одинарной связи, дающей ионы, называется *гетеролитическим*. Незаряженные частицы, образующиеся по способу (3) и имеющие неспаренные электроны, называются *свободными радикалами*. Разрыв связи, приводящий к образованию двух радикалов, называется *гомолитическим*. Наличие неспаренных электронов обуславливает высокую химическую активность свободных радикалов. В настоящее время доказано, что они играют важную роль во многих реакциях как активные промежуточные частицы. Примерами свободных радикалов являются атомы водорода  $H^{\bullet}$ , хлора  $Cl^{\bullet}$ , фтора  $F^{\bullet}$ , метил  $CH_3^{\bullet}$ , гидроксил  $OH^{\bullet}$ . Бирадикалом является молекула кислорода  $O_2$ , имеющая два неспаренных электрона. Неспаренные электроны имеют и ряд других простых молекул. Например, оксид азота  $NO$  и диоксид азота  $NO_2$ .

Поскольку радикалы являются валентно-ненасыщенными частицами (имеются неспаренные электроны), то они легко реагируют с другими молекулами, присоединяясь к ним или отрывая у них атомы или группы атомов. Например:



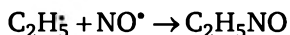
Энергия активации реакций радикалов с молекулами обычно значительно ниже, чем энергия активации для реакций молекул между собой, и составляет 10—20 кДж/моль, реже 40—80 кДж/моль. В результате взаимодействия радикала с молекулой образуется снова свободный радикал, который может вступить в реакцию с другой молекулой.

Сохраняется свободная валентность и в мономолекулярных реакциях монарадикалов. Например:



Таким образом, во всех реакциях, где один монарадикал превращается мономолекулярно или реагирует с валентно-насыщенными молекулами (имеющими четное число электронов), свободная валентность не исчезает, а сохраняется. Это положение носит название *принципа неуничтожимости свободной валентности*.

Этот принцип не выполняется, если реагирующая с радикалом частица имеет нечетное число электронов, например:



В целом радикалы относятся к числу исключительно реакционно-способных частиц. Отметим, что имеется особый класс свободных радикалов, называемых *долгоживущими радикалами*, которые могут существовать в виде жидкостей или даже в твердом состоянии (например, трифенилметил  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\bullet$ ). Это особый случай радикалов, а в общем это крайне нестабильные реакционно-способные частицы.

## 4.2. Основные представления о цепном механизме химических превращений

Процессы, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов, идущих с сохранением свободной валентности, называются *цепными процессами*.

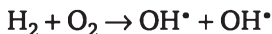
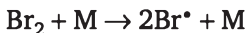
Реакционно-способные частицы, участвующие в цепной реакции, часто называют *активными центрами* цепной реакции. По цепному механизму протекает ряд важных химических реакций: окисление молекулярным кислородом неорганических и органических веществ, галогенирование многих соединений, некоторые реакции термического распада, реакции полимеризации. По цепному механизму осуществляются и ядерные реакции деления.

Любая цепная реакция обязательно включает три основных стадии: зарождение, продолжение и обрыв цепи. Рассмотрим каждую из стадий цепного процесса.

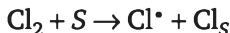
**1. Зарождение цепей.** Стадиями зарождения цепей называются элементарные реакции, в которых образуются реакционноспособные частицы (свободные радикалы) из валентно-насыщенных молекул исходных веществ.

Зарождение цепей может происходить при столкновениях валентно-насыщенных молекул с другими молекулами (М). Например:

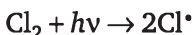




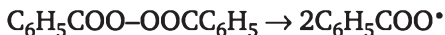
В некоторых случаях процесс зарождения цепей оказывается гетерогенным и идет на стенках реакционного сосуда (S). Например:



Здесь  $\text{Cl}_\text{S}$  — адсорбированный атом хлора. Образование свободных радикалов может происходить также за счет воздействий на систему извне. В этом случае процесс зарождения цепей принято называть *иницированием*. Иницирование может быть осуществлено действием света и ионизирующих излучений. Например, освещение смеси ( $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ) приводит к появлению атомов хлора, которые далее участвуют в цепной реакции образования хлороводорода (HCl):



Свободные радикалы могут быть получены при введении в систему добавок специальных веществ — *инициаторов*, легко образующих свободные радикалы. В качестве инициаторов часто используют перекиси, легко распадающиеся с образованием свободных радикалов при сравнительно низких температурах. Например, перекись бензоила распадается следующим образом:



Инициаторами могут быть также некоторые химически активные газы, которые либо имеют неспаренный электрон ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), либо легко распадаются на свободные атомы и радикалы (например,  $\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}$ ). В некоторых случаях в качестве инициаторов применяют вещества, сами по себе не распадающиеся на свободные радикалы, но способные реагировать с компонентами системы с образованием свободных радикалов. Например, в качестве инициаторов в реакциях окисления углеводородов (RH) могут быть использованы соединения металлов переменной валентности. Свободные радикалы при этом образуются при взаимодействии иона металла с углеводородом. Например:



**2. Продолжение цепей.** Стадиями продолжения цепей называются элементарные реакции с участием свободных радикалов, идущие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции.

Цепные реакции, как правило, включают две или большее число элементарных стадий продолжения цепи. Ниже приведены примеры реакций продолжения цепи для некоторых химических процессов.



1. Реакция хлора с водородом:

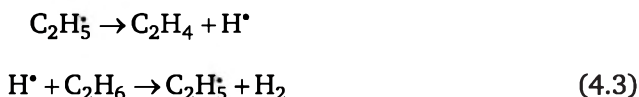


2. Низкотемпературное окисление углеводородов:



( $\text{R}^\bullet$  — радикал углеводорода).

3. Распад этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  как пример термического распада углеводородов:



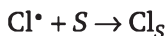
В стадиях продолжения цепей должна быть по крайней мере одна стадия, в которой расходуется исходное вещество, и одна стадия, в которой образуются продукты реакции.

Совокупность последовательных стадий продолжения цепи, из многократного повторения которой складывается цепной процесс, называется *звеном цепной реакции*.

Звеньями цепи являются, например, приведенные выше реакции (4.1—4.3). В звено цепного процесса могут входить разнообразные радикальные реакции распада, присоединения, отрыва, замещения, изомеризации.

**3. Обрыв цепей.** Стадией обрыва цепей называется реакция (или совокупность реакций), в результате которой погибают активные центры (свободные радикалы), ведущие цепную реакцию.

Различают линейный и квадратичный обрыв цепей. Реакции обрыва цепей, скорость которых пропорциональна концентрации свободных радикалов (см. уравнение (4.4)), называются *реакциями линейного обрыва цепей*. Так, важную роль в газовых цепных реакциях при малых давлениях играет обрыв цепей в результате захвата свободных радикалов стенками реакционного сосуда (обрыв цепей на стенках). Например:

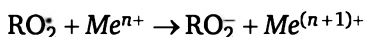


Скорость линейного обрыва цепей  $r_r$  описывается уравнением

$$r_r = k_r \cdot n, \quad (4.4)$$

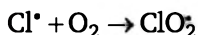
где  $k_r$  — эффективная константа скорости гибели активных центров;  $n$  — концентрация активных центров цепной реакции. Обрыв цепей

на стенках является гетерогенным химическим процессом, и в этом случае цепная реакция в целом является гомогенно-гетерогенной. Линейный обрыв цепей имеет место и при взаимодействии свободных радикалов с соединениями металлов переменной валентности. Например, свободные пероксидные радикалы  $RO_2^{\cdot}$ , являющиеся промежуточными частицами в реакциях окисления углеводов, могут реагировать с соединениями металлов переменной валентности по схеме



с образованием валентно-насыщенного аниона пероксида.

В некоторых случаях к обрыву цепи может привести взаимодействие свободных радикалов с ингибиторами. *Ингибиторами* цепных реакций называются вещества, добавление которых в идущую цепную реакцию приводит к замене активных частиц, ведущих цепь, на малоактивные, неспособные к продолжению цепей. Например, при взаимодействии атома хлора с молекулой кислорода образуется малоактивный радикал  $ClO_2^{\cdot}$  :

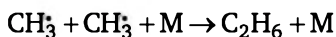


Такой путь обрыва цепей называется *обрывом цепей на молекулах ингибитора*. С точки зрения формальной кинетики он описывается уравнением

$$r_r = k_r \cdot C_{Cl^{\cdot}} \cdot C_{O_2},$$

т. е. в кинетическое уравнение концентрация гибнущих активных радикалов входит в первой степени (линейный обрыв).

Реакции обрыва цепей, скорость которых пропорциональна произведению концентраций двух разных по химической природе активных центров или квадрату концентрации одного активного центра, называются *реакциями квадратичного обрыва цепей* (см. (4.5)). Примером могут служить следующие реакции в газовой фазе:

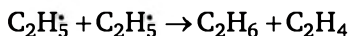


Квадратичный обрыв цепи может приводить к образованию одной частицы, например:



Такой тип квадратичного обрыва цепей называется *рекомбинацией*. В некоторых случаях в результате обрыва цепей могут образоваться две

частицы. Например, взаимодействие двух этильных радикалов ( $C_2H_5$ ) может дать одну молекулу этана и одну молекулу этилена ( $C_2H_4$ ):



Реакция квадратичного обрыва цепей, идущая с образованием двух частиц, называется реакцией *диспропорционирования*.

Квадратичный обрыв цепей является основным путем гибели свободных радикалов в цепных реакциях, протекающих в жидкой фазе и в газовой фазе при больших давлениях, когда диффузия свободных радикалов к стенке крайне затруднена. Скорость квадратичного обрыва цепей (гибели активных центров  $r_r$ ) записывается в виде

$$r_r = 2k_r \cdot n^2, \quad (4.5)$$

где  $n$  — концентрация активных центров;  $k_r$  — константа скорости квадратичного обрыва цепей.

**Длина цепи.** Для описания закономерностей протекания цепных реакций Н. Н. Семеновым было введено понятие «длина цепи». *Длиной цепи*  $\nu$  называют среднее число звеньев, приходящееся на каждый свободный радикал (атом), образовавшийся в результате реакции зарождения цепи.

Длина цепи показывает, сколько раз в среднем успевает регенерироваться данный атом или радикал с момента зарождения цепи до ее обрыва. Длина цепи, характеризующая данный цепной процесс в заданных условиях, является статистической величиной, так же как и другие кинетические характеристики химических процессов. Длина цепи зависит от температуры, давления, наличия примесей, формы реакционного сосуда и состояния его стенок. Например, для фотохимической реакции образования хлористого водорода длина цепи составляет  $10^5$ , т. е. в среднем один атом  $Cl^*$ , образующийся на стадии зарождения, дает начало цепи, длина которой составляет  $10^5$  звеньев.

Данный тип активных центров после зарождения цепи успевает  $\nu$  раз регенерироваться прежде, чем он погибнет. Следовательно, скорость продолжения цепи  $r_n$  в  $\nu$  раз больше скорости обрыва  $r_r$ :

$$\nu = \frac{r_n}{r_r}. \quad (4.6)$$

Активный центр в неразветвленном цепном процессе может вступить либо в реакцию продолжения цепи, либо в реакцию обрыва. Поэтому отношение

$$\alpha = \frac{r_n}{r_n + r_r}$$

представляет собой вероятность продолжения цепей, а отношение

$$\beta = \frac{r_r}{r_n + r_r}$$

является вероятностью обрыва цепей. Длину цепи мы можем представить как отношение вероятности продолжения цепей к вероятности обрыва цепей:

$$v = \frac{\alpha}{\beta}.$$

В установившемся стационарном режиме неразветвленного цепного процесса число образовавшихся в единицу времени активных центров равно числу погибших, т. е. скорости зарождения  $r_0$  и обрыва  $r_r$  равны. Поэтому для стационарного режима можем записать уравнение (4.6) в виде

$$v = \frac{r_n}{r_r} = \frac{r_n}{r_0}. \quad (4.7)$$

В каждом цикле продолжения цепей расходуется исходный реагент. Поэтому скорость продолжения цепей при длинных цепях, когда скоростями зарождения и обрыва цепей можно пренебречь, равна скорости цепного процесса. Из уравнения (4.7) следует, что скорость неразветвленного цепного процесса  $r$  равна:

$$r = r_n = r_0 \cdot v. \quad (4.8)$$

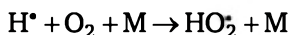
Из соотношения (4.8) вытекают характерные кинетические особенности цепных реакций.

1. Скорость неразветвленной цепной реакции может быть значительно увеличена путем малых добавок веществ, способных образовывать свободные радикалы, т. е. значительно увеличивать скорость зарождения цепей.

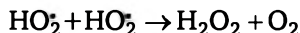
2. Скорость неразветвленной цепной реакции может быть значительно увеличена путем различных физических воздействий на систему (свет, ионизирующие излучения), способствующих возникновению свободных радикалов.

3. Скорость цепной реакции может быть резко уменьшена добавлением в реакционную смесь малых количеств ингибиторов.

Например, в реакционной системе ( $H_2 + Cl_2$ ) молекула  $O_2$  вступает в реакцию



и образующийся радикал приводит к уничтожению свободной валентности на поверхности реактора или в объеме:



Таким образом, в результате увеличения скорости обрыва цепей, обусловленной реакцией  $\text{H}^\bullet$  с  $\text{O}_2$ , сокращается длина цепи и уменьшается скорость процесса в целом.

4. Скорость цепных реакций в газовой фазе зависит от давления, размеров сосуда, материала стенок сосуда и их состояния, так как эти факторы оказывают влияние на диффузию радикалов к стенке и их гибель на стенках сосуда.

Многочисленными исследованиями установлено, что для реализации цепной реакции в системе должны выполняться следующие условия:

- 1) генерирование свободных радикалов;
- 2) принцип неуничтожимости свободной валентности;
- 3) принцип цикличности радикальных стадий;
- 4) преимущественное протекание реакций продолжения цепей.

### 4.3. Неразветвленные цепные реакции

Цепные реакции подразделяют на неразветвленные, разветвленные и цепные реакции с вырожденным разветвлением.

Цепные реакции со звеньями, в результате которых не происходит увеличения числа активных центров (свободных радикалов), относятся к классу *неразветвленных цепных реакций*.

Неразветвленная цепная реакция состоит из элементарных стадий зарождения, продолжения и обрыва цепей.

Общие черты механизма цепных реакций были впервые обнаружены при изучении фотохимической реакции образования хлористого водорода М. Боденштейном в 1913 г. В частности, М. Боденштейн обнаружил, что один поглощенный квант света вызывает превращение многих молекул. Для этой реакции В. Нернстом был предложен следующий механизм (1918 г.).

#### Схема 1

1. Зарождение цепей:



2. Продолжение цепей:



3. Обрыв цепей:



На первой стадии под действием кванта света из молекул хлора образуются атомы хлора. Атом хлора легко реагирует с молекулой  $H_2$ , давая одну молекулу хлористого водорода и атом водорода, обладающий высокой химической активностью (атом водорода является простейшим по строению свободным радикалом). Далее атом водорода так же легко вступает в реакцию с молекулой  $Cl_2$ , образуя еще одну молекулу  $HCl$  и вновь атом  $Cl^{\bullet}$  (является активным свободным радикалом). Этот процесс повторяется очень много раз, образуя в каждом звене (схема 1, реакции (4.10) и (4.11), рис. 4.1) две молекулы продукта  $HCl$ .

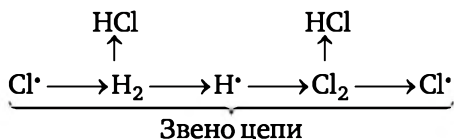
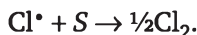


Рис. 4.1. Схема развития цепи в неразветвленной цепной реакции водорода с хлором

Эту схему необходимо дополнить реакциями обрыва цепи. Наиболее естественно предположить, что гибель радикалов  $Cl^{\bullet}$  и  $H^{\bullet}$  происходит за счет рекомбинации атомов либо в молекулу  $H_2$  (из двух атомов  $H^{\bullet}$ ), либо в молекулу  $Cl_2$  (из двух атомов  $Cl^{\bullet}$ ), либо при реакции атомов  $H^{\bullet}$  и  $Cl^{\bullet}$  в молекулу  $HCl$ . Здесь необходимо учесть два обстоятельства. Во-первых, подобная рекомбинация при двойных соударениях маловероятна, поскольку выделяющаяся при этом процессе энергия образования химической связи такова, что молекулы  $Cl_2$  и  $H_2$  снова распадутся на атомы. Необходимо участие какой-либо третьей молекулы, которая принимала бы на себя («отнимала») часть выделяющейся при реакции энергии. Такими молекулами могут быть молекулы  $Cl_2$  или  $H_2$ , либо молекула инертного газа, если он присутствует в смеси. Во-вторых, экспериментально доказано, что устанавливающаяся в ходе реакции концентрация атомов  $H^{\bullet}$  значительно меньше концентрации атомов  $Cl^{\bullet}$ . Поэтому принимать во внимание в этом процессе достаточно только одну реакцию обрыва цепи:



В дальнейшем Н. Н. Семеновым этот механизм был дополнен экспериментально доказанной реакцией обрыва цепи на стенке ( $S$ ):



Таким образом, один атом хлора, образующийся на первой стадии, вызывает целую цепь превращений.

**Лимитирующая стадия продолжения цепи.** В тех случаях, когда стадия продолжения цепи состоит из двух или более реакций, ведущие цепь активные центры обычно различаются по своей активности. На-

пример, цепную реакцию водорода с хлором ведут атомы  $H^\bullet$  и  $Cl^\bullet$ . Атом хлора реагирует с молекулой водорода (схема 1, реакция (4.10)) с константой скорости:

$$k_2 = 4,8 \cdot 10^{10} \cdot e^{-22000/RT} = 7,1 \cdot 10^6 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)} (300 \text{ К}),$$

атом водорода реагирует с молекулой хлора (схема 1, реакция (4.11)) с константой скорости:

$$k_3 = 1,8 \cdot 10^{11} \cdot e^{-8400/RT} = 6,2 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)} (300 \text{ К}).$$

При длинных цепях скорости этих двух реакций практически одинаковы:

$$k_2 C_{H_2} C_{Cl^\bullet} = k_3 C_{Cl_2} C_{H^\bullet}.$$

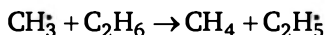
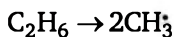
При равных концентрациях,  $C_{Cl_2} = C_{H_2}$ , отношение  $C_{Cl^\bullet} / C_{H^\bullet} \approx 10^3$ . Это означает, что концентрация атомов хлора значительно больше концентрации атомов водорода, и обрыв цепей практически происходит по реакции рекомбинации атомов хлора (схема 1, реакция (4.12)). Следовательно, реакция (4.10) лимитирует продолжение цепи. Если увеличить концентрацию хлора, то это увеличит скорость превращения атомов водорода, но не ускорит протекание цепной реакции в целом (при постоянной скорости зарождения). Увеличение концентрации водорода, наоборот, ускорит цепной процесс в целом, увеличив число циклов продолжения цепи. Таким образом, лимитирующей является такая стадия продолжения цепи, в которой участвует активный центр, ответственный за гибель цепей. Обычно это центр, наименее активный в продолжении цепи. По причине относительно невысокой реакционной способности он присутствует в наиболее высокой концентрации, и поэтому обрыв цепей происходит именно с его участием.

**Примеры цепных неразветвленных реакций.** Приведем еще важные примеры неразветвленных цепных реакций.

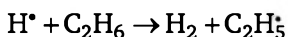
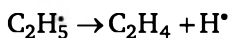
**Крекинг насыщенных углеводородов.** Крекинг насыщенных углеводородов играет важную роль в процессах переработки нефти и нефтепродуктов. В качестве простого примера приведем схему термического распада этана:  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ .

#### Схема 2

1. Зарождение цепей:

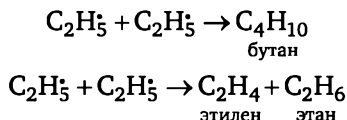


2. Продолжение цепей:





### 3. Обрыв цепей:



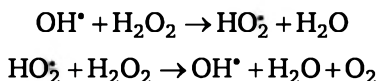
Разложение пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). В газовой фазе разложение пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ) протекает по схеме 3:

#### Схема 3

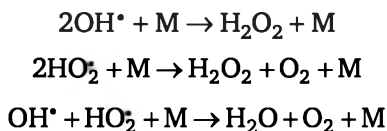
##### 1. Зарождение цепей:



##### 2. Продолжение цепей:



##### 3. Реакции обрыва цепей:



## 4.4. Кинетика неразветвленных цепных реакций\*

Рассмотрим общие закономерности протекания неразветвленных цепных процессов.

Найдем полное выражение скорости цепной реакции как функции времени. Пусть  $r_0$  — скорость зарождения активных центров. Будем считать, что обрыв цепей происходит по линейному закону. Тогда в общем виде скорость линейного обрыва цепи можем записать в виде

$$r_r = k_r \cdot n = g \cdot n,$$

где  $n$  — концентрация активных центров;  $k_r = g$  — константа скорости линейного обрыва цепи. Тогда кинетическое уравнение для активных центров неразветвленной цепной реакции в случае линейного обрыва цепи может быть записано в виде

$$\frac{dn}{dt} = r_0 - g \cdot n. \quad (4.13)$$



В начальный момент времени  $t = 0$  концентрация активных центров  $n = 0$ . Проинтегрируем уравнение (4.13). Разделяем переменные

$$\frac{dn}{\frac{r_0}{g} - n} = g dt$$

и интегрируем, предполагая, что  $g$  не зависит от времени:

$$\ln \left( \frac{r_0}{g} - n \right) = -gt + C.$$

Константу интегрирования находим из начальных условий. При  $t = 0$   $n = 0$ , следовательно,  $C = \ln(r_0/g)$ . Отсюда:

$$\ln \left( \frac{\frac{r_0}{g} - n}{\frac{r_0}{g}} \right) = -gt$$

После потенцирования окончательно получаем выражение для концентрации активных центров:

$$\frac{r_0}{g} - n = \frac{r_0}{g} e^{-gt}; \quad n = \frac{r_0}{g} (1 - e^{-gt}).$$

Скорость реакции  $r$  будет пропорциональна концентрации активных центров  $n$ :

$$r = \chi \cdot n = \chi \cdot \frac{r_0}{g} (1 - e^{-gt}). \quad (4.14)$$

Для удобства анализа этого математического выражения перейдем к следующим безразмерным координатам:  $W = \frac{g \cdot r}{\chi \cdot r_0}$  — безразмерная

скорость;  $\tau = g \cdot t$  — безразмерное время. Тогда уравнение для скорости реакции принимает вид (начальные условия: при  $\tau = 0$ ,  $W = 0$ ):

$$W = 1 - e^{-\tau}.$$

При  $\tau \rightarrow \infty$   $W \rightarrow 1$ , т. е. имеем соотношение (4.14) в виде

$$r = \chi \frac{r_0}{g}.$$

Это выражение для стационарной скорости цепной неразветвленной реакции. В этом случае мы не учитывали расходования исходных веществ.

Чтобы учесть расходование реагентов, обозначим через  $x = f(t)$  количество прореагировавшего вещества. Тогда скорость реакции  $r = dx/dt$ , а безразмерная скорость равна

$$W = \frac{g}{\chi} \cdot \frac{dx}{r_0} = \frac{d\left(\frac{g}{\chi \cdot r_0} \cdot x\right)}{dt} \frac{g}{g} = \frac{d\left(\frac{g^2}{\chi \cdot r_0} \cdot x\right)}{d\tau}.$$

Введем обозначение  $\eta = \frac{g^2}{\chi \cdot r_0} x$  — количество прореагировавшего вещества в безразмерных координатах. Тогда получаем уравнение

$$W = \frac{d\eta}{d\tau} = 1 - e^{-\tau}.$$

Интегрирование этого уравнения при начальных условиях ( $\tau = 0$ ,  $\eta = 0$ ) приводит к уравнению

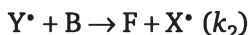
$$\eta = \tau - (1 - e^{-\tau}).$$

При больших значениях времени  $\tau$  получаем соотношение

$$\eta \approx \tau - 1 \approx \tau = g \cdot t.$$

Таким образом, количество прореагировавшего вещества растет по линейному закону.

**Кинетика цепной реакции с участием двух радикалов различной активности.** Рассмотрим особенности кинетики стационарных цепных реакций на общем примере цепной реакции, протекающей с участием двух радикалов в смеси двух веществ А и В. Пусть звено цепи состоит из двух элементарных реакций, в каждой из которых расходуются исходные вещества и образуются продукты реакции D и F:



Здесь  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости элементарных реакций. Обозначим скорость зарождения радикалов  $X^{\bullet}$  из вещества В через  $r_0$ . Для скорости образования конечных продуктов D и F можем записать уравнения:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_{X^{\bullet}}, \quad (4.15)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_F}{dt} = k_2 \cdot C_B \cdot C_{Y^{\bullet}}. \quad (4.16)$$

Как видно, для вычисления скоростей образования продуктов необходимо знать концентрации радикалов  $X^\bullet$  и  $Y^\bullet$ , которые могут быть найдены из дифференциальных уравнений, записанных для скоростей изменения их концентраций:

$$\frac{dC_{X^\bullet}}{dt} = r_0 - k_1 \cdot C_A \cdot C_{X^\bullet} + k_2 C_B \cdot C_{Y^\bullet} - r_{r1}, \quad (4.17)$$

$$\frac{dC_{Y^\bullet}}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_{X^\bullet} - k_2 C_B \cdot C_{Y^\bullet} - r_{r2}, \quad (4.18)$$

где  $r_{r1}$  и  $r_{r2}$  — скорости обрыва цепей, связанные с гибелью радикалов  $X^\bullet$  и  $Y^\bullet$  соответственно.

Поскольку нас интересуют стационарные концентрации радикалов, то их можно найти из алгебраических уравнений (4.17) и (4.18), приравняв производные нулю:

$$\frac{dC_{X^\bullet}}{dt} = r_0 - k_1 \cdot C_A \cdot C_{X^\bullet} + k_2 C_B \cdot C_{Y^\bullet} - r_{r1} = 0, \quad (4.19)$$

$$\frac{dC_{Y^\bullet}}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_{X^\bullet} - k_2 C_B \cdot C_{Y^\bullet} - r_{r2} = 0. \quad (4.20)$$

Рассмотрим следствия, которые вытекают из решения этой кинетической задачи. Складывая алгебраические уравнения (4.19) и (4.20), получаем соотношение

$$r_0 = r_{r1} + r_{r2}.$$

Таким образом, если цепная реакция происходит в стационарном режиме, то скорость зарождения всегда равна скорости гибели цепей.

Если цепи реакции длинные, т. е.  $k_2 C_B C_{Y^\bullet} \gg r_{r2}$ , то и в уравнении (4.20) можно пренебречь членом  $r_{r2}$ . Тогда получаем соотношение

$$k_1 \cdot C_A \cdot C_{X^\bullet} \approx k_2 C_B \cdot C_{Y^\bullet}.$$

Отсюда для стационарных концентраций радикалов получаем соотношение

$$\frac{C_{X^\bullet}}{C_{Y^\bullet}} = \frac{k_2 \cdot C_B}{k_1 \cdot C_A}.$$

При условии  $C_A = C_B$  (экспериментально это всегда достижимо) получаем:

$$\frac{C_{X^\bullet}}{C_{Y^\bullet}} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Таким образом, концентрации радикалов цепной реакции в стационарном режиме обратно пропорциональны константам скоростей ста-

дий продолжения цепей. Различие в концентрациях свободных радикалов при стационарном режиме приводит к значительному отличию скоростей гибели различных радикалов. Это связано с тем, что энергии активации реакций обрыва цепей обычно очень малы (2—8 кДж/моль). Следовательно, константы скорости обрыва цепей незначительно зависят от природы радикалов. Отношение скоростей гибели цепи на различных свободных радикалах будет определяться, прежде всего, отношением концентраций этих свободных радикалов и, как правило, сильно отличается от единицы.

Приняв, что обрыв цепей происходит только на одном из свободных радикалов, можно условие стационарности записать в следующем виде:

$$r_0 = r_r$$

При линейном обрыве цепей уравнение (4.15) приобретает вид:

$$r_0 = r_r = k_r \cdot C_{R^*},$$

где  $k_r$  — константа скорости гибели цепей;  $C_{R^*}$  — концентрация свободных радикалов, на которых происходит обрыв цепей. Отсюда концентрация свободных радикалов равна:

$$C_{R^*} = \frac{r_0}{k_r}. \quad (4.21)$$

После подстановки (4.21) в одно из уравнений (4.17) или (4.18) получаем уравнение для скорости цепной реакции:

$$r = k_i \frac{r_0}{k_r} C_i. \quad (4.22)$$

При квадратичном обрыве цепей условие стационарности принимает вид:

$$r_0 = r_r = 2k_r \cdot C_{R^*}^2. \quad (4.23)$$

Тогда концентрация свободных радикалов равна

$$C_{R^*} = \sqrt{\frac{r_0}{2k_r}}, \quad (4.24)$$

а уравнение для скорости цепной реакции имеет вид:

$$r = k_i \sqrt{\frac{r_0}{2k_r}} C_i. \quad (4.25)$$

Полученные уравнения показывают, что в выражение для скорости цепной неразветвленной реакции с длинными цепями и одной пре-

обладающей реакцией обрыва цепей входит скорость только одной из стадий продолжения цепи, идущей с участием свободного радикала, на котором происходит обрыв цепей. Эта стадия является лимитирующей стадией звена цепи. Таким образом, индекс  $i$  в формулах относится к лимитирующей стадии продолжения цепи. В этом случае если лимитирующая стадия звена цепи является мономолекулярной реакцией, то выражения (4.22) и (4.25) приобретают вид:

$$r = k_i \frac{r_0}{k_t},$$

$$r = k_i \sqrt{\frac{r_0}{2k_t}}.$$

## 4.5. Разветвленные цепные реакции

Разветвленные цепные реакции обладают рядом существенных отличий от неразветвленных. Механизм этих реакций был открыт группами Н. Н. Семенова и С. Хиншельвуда в 1925—1928 гг.

В некоторых цепных реакциях могут иметь место стадии, где происходит увеличение числа активных центров. В этих стадиях могут принимать участие активные центры или стабильные промежуточные продукты реакции.

Элементарная стадия цепной реакции, в которой превращение активных промежуточных частиц или реакционно-способных продуктов реакции приводит к увеличению числа активных центров, называется *разветвлением цепей*.

Цепные реакции, в которых разветвление цепей происходит при участии активных центров, называются *разветвленными цепными реакциями*.

При благоприятных условиях в ходе такой реакции возрастает концентрация активных центров и увеличивается скорость реакции. Это часто приводит к воспламенению или взрыву.

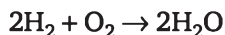
Все известные цепные разветвленные реакции экзотермичны (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Тепловые эффекты некоторых разветвленных цепных реакций

| Стехиометрическое уравнение                                    | $\Delta_r H^\circ_{298}$ ,<br>кДж/моль |
|--|--|
| $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$     | –484                                   |
| $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$             | –566                                   |
| $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$ | –1067                                  |
| $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{HF}$               | –537                                   |

Рассмотрим цепную разветвленную реакцию водорода с кислородом:



Это модельная реакция, на примере которой был детально изучен механизм разветвленного цепного процесса. Установлено, что при не очень высоких давлениях (несколько десятков миллиметров ртутного столба) следующий механизм реакции хорошо описывает экспериментальные данные:

#### Схема 4

1. Зарождение цепи:



2. Продолжение цепи:



3. Разветвление цепей:



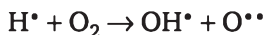
4. Обрыв цепей на стенке:



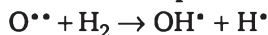
5. Обрыв цепей в объеме:



Разветвление цепей происходит в результате реакции



Вместо одной свободной валентности у атома водорода образуется три свободные валентности (три неспаренных электрона) — одна у гидроксила  $\text{OH}^\bullet$  и две у атома кислорода  $\text{O}^{\bullet\bullet}$ . Затем реакция атома кислорода с молекулой  $\text{H}_2$  приводит к появлению двух активных центров, каждый из которых имеет неспаренный электрон:



Таким образом, появление двух свободных валентностей в реакции (4.28) (схема 4) приводит к появлению двух новых активных центров, т. е. двух новых цепей. Наконец, в конце цикла развития цепи образуются активные центры той же природы, что и образующиеся в результате реакции зарождения цепи:

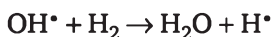


Схема развития цепи представлена на рис. 4.2.

Разветвление цепей может происходить в реакции радикала с валентно насыщенным молекулой с образованием другого радикала и би-радикала, имеющего две свободные валентности (два неспаренных электрона), как это происходит в реакции (4.28).



Рис. 4.2. Схема развития цепи в случае разветвленной цепной реакции водорода с кислородом

## 4.6. Кинетика разветвленных цепных реакций\*

В общем виде скорость разветвления цепи  $r_p$  может быть записана в виде

$$r_p = 2\alpha k \cdot C_A \cdot n = f \cdot n,$$

где  $\alpha$  — вероятность разветвления в каждом звене цепи,  $n$  — концентрация активных центров;  $C_A$  — концентрация исходного вещества А, участвующего в лимитирующей стадии продолжения цепи;  $k$  — константа скорости этой стадии. Множитель  $f$  в начальной фазе реакции, когда можно пренебречь расходом исходного вещества, может рассматриваться как постоянная величина.

Кинетическое уравнение для активных центров цепной реакции в случае линейного обрыва цепей может быть записано в виде:

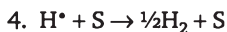
$$\frac{dn}{dt} = r_0 + f \cdot n - g \cdot n, \quad (4.32)$$

где  $g$  — эффективная константа скорости линейного обрыва цепей;  $r_0$  — скорость зарождения цепей.

### Пример

Рассмотрим реакцию  $H_2$  с  $O_2$ . При невысоких давлениях она проходит через следующие стадии продолжения и обрыва цепи:

1.  $OH\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$
2.  $H\cdot + O_2 \rightarrow OH\cdot + O\cdot$
3.  $O\cdot + H_2 \rightarrow OH\cdot + H\cdot$



Стадия 2 является стадией разветвления цепи, а скорость разветвления цепи в этом случае равна

$$r_p = 2k_2 \cdot C_{\text{H}^\bullet} \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Уравнение (4.32) для окисления водорода можно записать в виде

$$\frac{dC_{\text{H}^\bullet}}{dt} = r_0 + 2k_2 \cdot C_{\text{H}^\bullet} \cdot C_{\text{O}_2} - k_4 \cdot C_{\text{H}^\bullet} - k_5 \cdot C_{\text{H}^\bullet} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{M}}. \quad (4.33)$$

Экспериментально установлено, что  $C_{\text{H}^\bullet} \gg C_{\text{OH}^\bullet}$  и  $C_{\text{O}^\bullet}$ . Тогда концентрация активных центров равна

$$n = C_{\text{H}^\bullet} + C_{\text{OH}^\bullet} + C_{\text{O}^\bullet} \approx C_{\text{H}^\bullet}.$$

Введем обозначения в уравнении (4.33):

$$2k_2 \cdot C_{\text{O}_2} = f; \quad k_4 + k_5 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{M}} = g; \quad C_{\text{H}^\bullet} = n,$$

получим уравнение (4.32). Модельное уравнение (4.32) можно переписать в виде

$$\frac{dn}{dt} = r_0 + \varphi \cdot n, \quad (4.34)$$

$$\varphi = f - g = 2k_2 \cdot C_{\text{O}_2} - k_4 - k_5 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{M}}.$$

Проинтегрируем уравнение (4.34). Разделяем переменные:

$$\frac{dn}{\frac{r_0}{\varphi} + n} = \varphi dt$$

и интегрируем, предполагая, что  $f$  и  $g$  не зависят от времени:

$$\ln \left( \frac{\frac{r_0}{\varphi} + n}{\frac{r_0}{\varphi}} \right) = \varphi \cdot t + C.$$

Константу интегрирования  $C$  находим из начальных условий. При  $t = 0$   $n = 0$ ,  $C = \ln (r_0 / \varphi)$ . Отсюда следует:

$$\ln \left( \frac{\frac{r_0}{\varphi} + n}{\frac{r_0}{\varphi}} \right) = \varphi \cdot t.$$



После потенцирования получаем:

$$n = \frac{r_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1).$$

Проанализируем полученное выражение. Если вероятность обрыва больше вероятности разветвления ( $g > f$  и  $\varphi < 0$ ), тогда с течением времени  $e^{\varphi t} \rightarrow 0$  и в системе установится стационарная концентрация свободных радикалов:

$$n = \frac{r_0}{g - f}.$$

В этом случае в системе будет протекать стационарная цепная реакция, по своим кинетическим характеристикам не отличающаяся от неразветвленных цепных реакций.

Если вероятность разветвления больше вероятности обрыва ( $f > g$  и  $\varphi > 0$ ), число активных центров при  $\varphi t > 1$  будет возрастать по экспоненциальному закону:

$$n \approx \frac{r_0}{\varphi} e^{\varphi t}. \quad (4.35)$$

В этом случае имеет место прогрессивное нарастание концентрации активных центров, а следовательно, и скорости цепной реакции. Через каждые  $1/\varphi$  секунд концентрация активных центров, а следовательно, и скорость цепной реакции возрастает в  $e$  раз. Таким образом, через некоторое время практически полное отсутствие реакции сменяется взрывным протеканием процесса. Такое воспламенение, вызванное резким ускорением реакции в результате прогрессирующего нарастания концентрации активных центров при постоянной температуре, называется *цепным воспламенением*. Цепное воспламенение (взрывное протекание процесса) является общим свойством цепных разветвленных реакций.

---

Для разветвленных цепных реакций характерно наличие периода индукции, когда скорость реакции настолько мала, что ее продукты не обнаруживаются в системе. В этот период при  $\varphi t < 1$  происходит процесс накопления промежуточных продуктов — свободных радикалов. Величина периода индукции зависит от периода накопления промежуточных продуктов и колеблется от долей секунды в случае простых радикалов (например, в случае горения водорода) до нескольких часов и даже суток в случае промежуточных органических перекисей (например, при окислении углеводов).

Установлено, что разветвленными цепными реакциями являются реакции окисления молекулярным кислородом в газовой фазе таких веществ, как  $H_2$ ,  $PH_3$ ,  $SiH_4$ ,  $CS_2$ ,  $CO$ , фосфора и ряд реакций с участием молекулярного фтора.

#### 4.7. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях\*

Важной кинетической особенностью разветвленных цепных реакций являются критические или предельные явления. Как показано ранее, скорость разветвленной цепной реакции зависит от соотношения скорости разветвления  $r_p = fn$  и скорости обрыва цепей  $r_t = gn$ . При  $f < g$  устанавливается стационарная концентрация активных центров и реакция идет с постоянной скоростью, которая может быть очень мала. При условии  $f > g$  ( $\varphi > 0$ ) активные центры накапливаются по экспоненциальному закону (см. (4.34)). Переход от условия  $f < g$  к условию  $f > g$  может произойти при незначительном изменении одного из параметров, определяющих скорости обрыва или разветвления цепей: давления, температуры, состава реакционной смеси, размера реакционного сосуда и др. Незначительное изменение одного из параметров может привести к переходу от медленного протекания процесса к быстрому взрывному или наоборот. Явления, состоящие в резком изменении кинетики реакции при незначительном изменении условий ее протекания, получили название *предельных или критических явлений*.

Запишем модельное уравнение (4.34) реакции окисления водорода в виде

$$\frac{dn}{dt} = r_0 + \varphi \cdot C_{H^*}.$$

Критическое условие ( $f = g$ ), отделяющее стационарный режим от нестационарного режима, имеет вид:

$$2k_2 \cdot C_{O_2} = k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M.$$

На нижнем пределе воспламенения при малом давлении ( $p_1$ ) выполняется соотношение

$$k_4 \gg k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M,$$

и критическое условие принимает вид (обрыв цепей в кинетической области):

$$2k_2 \cdot C_{O_2} = k_4.$$

Введем обозначение  $\gamma_{O_2} = \frac{C_{O_2}}{p}$ . Тогда получаем соотношение

$$p_1 = \frac{k_4}{2k_2 \cdot \gamma_{O_2}}.$$

На верхнем пределе воспламенения при достаточно большом давлении ( $p_2$ ) выполняется условие

$$k_4 \ll k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M,$$

и критическое условие выражается равенством:

$$2k_2 \cdot C_{O_2} = k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M.$$

Введем обозначение  $\gamma_M = \frac{C_M}{p}$ . Тогда получаем соотношение

$$p_2 = \frac{2k_2}{k_5 \cdot \gamma_M}.$$

Рассмотрим предельные явления на примере реакции водорода с кислородом. Зависимость пределов, при которых происходит взрыв, от температуры и давления для стехиометрической смеси водорода с кислородом представлена на рис. 4.3.

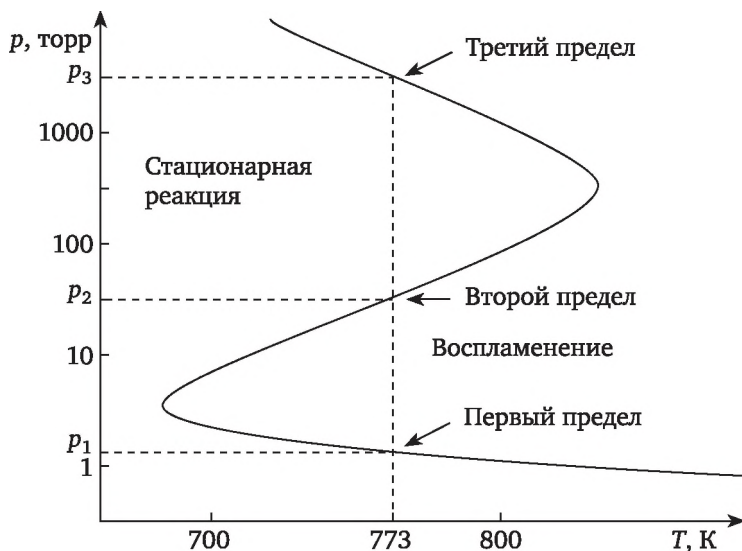


Рис. 4.3. Зависимость пределов воспламенения для реакции водорода с кислородом от температуры ( $p$  — общее давление)

Рассмотрим сечение при температуре 773 К. При давлениях, меньших 1 торр<sup>1</sup>, смесь реагирует очень медленно. По мере возрастания давления скорость несколько увеличивается, а при давлении около 1 торр незначительное изменение условий вызывает переход от медленного протекания реакции к быстрому взрывному процессу.

<sup>1</sup> 1 торр = 1 мм. рт. ст. = 133,322 Па.

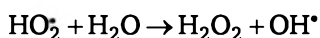
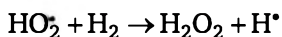
Существует еще одна область условий, при которых реакция протекает медленно. Для температуры 773 К эта область находится приблизительно в пределах давлений от 50 до 1200 торр.

Границы областей, характеризуемые параметрами, при которых происходит переход от одного режима протекания цепного процесса к другому, называют *пределами воспламенения*.

При малых давлениях большая часть радикалов дезактивируется на стенках сосуда. При увеличении давления доля радикалов, достигающих стенок, уменьшается, и число радикалов по мере протекания реакции начинает резко увеличиваться. Происходит взрыв. Такая картина имеет место в области условий, находящихся между первым и вторым пределами. Так, добавление стеклянных шариков увеличивает предельное значение давления. Добавление инертного газа уменьшает предельное давление, так как замедляет диффузию радикалов к стенкам.

Существование второго предела воспламенения связано с тем, что при достаточно больших давлениях скорость дезактивации радикалов вследствие тройных соударений становится большей, чем скорость разветвления цепей. Это подтверждается отсутствием зависимости давления и температуры, соответствующих второму пределу, от размеров и удельной поверхности сосуда, а также сдвигом второго предела в сторону более низких давлений кислорода и водорода при добавлении инертных газов.

Наличие третьего предела в рассматриваемой реакции связано с образованием новых радикалов при тройных соударениях в объеме и при соударениях радикалов с адсорбированными на стенках сосуда молекулами. Если и дальше увеличивать давление, то нереакционно-способный радикал  $\text{HO}_2^{\bullet}$  начинает участвовать в реакциях:



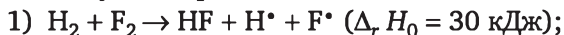
Эти реакции регенерируют реакционно-способные радикалы  $\text{H}^{\bullet}$  и  $\text{OH}^{\bullet}$ , которые участвуют в экзотермических реакциях (1) и (2) (см. схему 4). Выделяемая при реакции теплота не успевает отводиться во внешнюю среду, и смесь разогревается, что приводит к увеличению скорости процесса. В дополнение увеличивается концентрация термически нестабильных пероксидов и происходит тепловой взрыв.

#### 4.8. Реакции с энергетическим разветвлением цепей

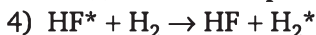
Если одна из стадий продолжения цепи сильно экзотермична, то возможно разветвление цепи в результате распада возбужденной молекулы продукта реакции на два свободных радикала (энергетическое разветвление цепи). Реакции такого типа открыты в 1963 г. в Институте химической физики РАН Н. Н. Семеновым, А. Е. Шиловым, В. И. Веде-

неевым и А. М. Чайкиным. Большинство таких реакций включает в качестве одного из реагентов фтор  $F_2$ .

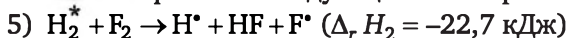
Рассмотрим в качестве примера реакцию  $H_2 + F_2$ . Ее механизм состоит из следующих реакций:



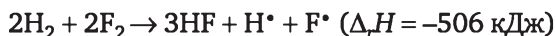
Образующаяся в экзотермических реакциях (2) и (3) молекула  $HF$  колебательно возбуждена (отмечено звездочкой). Энергия возбуждения молекулы  $HF$  может быть передана молекуле  $H_2$ , которая при этом переходит в возбужденное состояние и может легко образовать два свободных атома при взаимодействии с молекулой  $F_2$ :



Константа скорости последующей экзотермической реакции



на несколько порядков больше, чем реакции (1). Сумма реакций (2)—(5) отражает разветвленно-цепной механизм реакции



**Химические лазеры на цепных реакциях.** Принцип работы лазеров основан на эффекте индуцированного испускания излучения в термодинамически неравновесных квантовых системах. При индуцированных переходах квантовая система может переводиться из одного энергетического состояния в другое как с поглощением энергии электромагнитного поля (переход с нижнего энергетического уровня на верхний), так и с излучением электромагнитной энергии (переход с верхнего уровня на нижний). Индуцированное излучение — это излучение вынужденное, стимулированное внешним излучением.

Если квантовая система является равновесной, то она поглощает энергию внешнего излучения, поскольку число частиц, находящихся на нижнем энергетическом уровне, больше, чем на верхнем. При равновесии распределение частиц по уровням подчиняется формуле Больцмана:

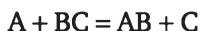
$$n_2 = n_1 \exp \left( -\frac{E_2 - E_1}{k_B \cdot T} \right),$$

где  $n_2$  — число частиц в состоянии  $E_2$ ;  $n_1$  — число частиц в состоянии  $E_1$ ;  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Для работы лазера необходимо создание таких условий, когда равновесное распределение населенностей так нарушено, что верхнее энергетическое состояние заселено сильнее, чем нижнее. В этом случае говорят, что распределение населенностей инвертировано.

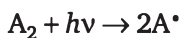
Различные типы лазеров различаются методами создания инверсии населенностей на энергетических уровнях квантовых систем. В химических лазерах инверсия населенностей создается в результате химических реакций, при которых образуются возбужденные атомы, молекулы, радикалы. В газофазных химических реакциях неравновесное распределение химической энергии среди продуктов реакции проявляется наиболее сильно и сохраняется наиболее долго.

Для создания химических лазеров могут использоваться только экзотермические химические реакции, поскольку необходима энергия для образования продуктов реакции в возбужденном состоянии. Простейший случай реакции, используемой в химическом лазере, можно представить реакцией замещения:

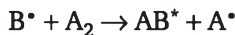
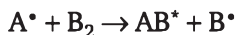


Однако для эффективной накачки химического лазера важна проблема снижения затрат энергии на инициирование химической реакции. Эта проблема решается использованием цепных химических реакций. В этих реакциях каждый химически активный центр (радикал) воспроизводится в процессе реакции. Многократность участия радикалов в реакции в ходе цепного химического процесса может перекрыть энергозатраты на создание того небольшого числа радикалов, которое необходимо для начала развития цепного процесса. В простейшем случае мы имеем двухатомные молекулы  $A_2$  и  $B_2$ . Тогда продукт  $AB$  может быть получен по реакции  $A_2 + B_2 = 2AB$ .

Но прямая нецепная реакция имеет большую энергию активации и идет со скоростью, недостаточной для образования инверсии населенностей. Если применить внешнее иницирующее воздействие, например, подвергнуть газ воздействию УФ-излучения, то в результате часть молекул  $A_2$  диссоциирует:



и возможно установление быстрой цепной реакции:

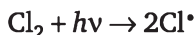


Вторая реакция в цепи восстанавливает исходную ситуацию, и выработка молекул  $AB^{\bullet}$  в возбужденном состоянии продолжается.

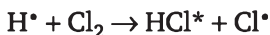
Поскольку в цепных реакциях с энергетическим разветвлением цепей возникает высокая инверсная заселенность колебательных уровней, они представляют интерес для создания мощных лазеров с химической накачкой. В химических лазерах на цепных реакциях используются следующие системы:  $(H_2 + F_2)$ ,  $(H_2 + Cl_2)$ ,  $(H_2 + Br_2)$ ,  $(D_2 + F_2)$ . Галоген-

новодородные лазеры в среднем работают в инфракрасном диапазоне, для них характерны следующие длины волн: HF-лазер — 2,7 мкм, HCl-лазер — 3,7 мкм, HBr-лазер — 4,2 мкм, DF-лазер — 4,3 мкм.

Первый химический лазер был основан на реакции в смеси молекулярного водорода и хлора:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ . Она развивается следующим образом. Ультрафиолетовым излучением небольшая часть молекул хлора разлагается на атомы (радикалы):

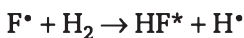
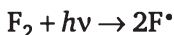


которые начинают реакцию с длинной цепью:



В первой реакции этого процесса молекулы HCl получаются невозбужденными. Во второй реакции выделяется довольно много энергии, так что молекулы HCl оказываются возбужденными, и за счет этого происходит генерация лазерного излучения. Однако оказалось, что затраты энергии на создание атомов хлора в сотни раз превосходят энергию лазерного излучения. Выяснилось, что в этой реакции сравнительно медленно протекает первая стадия, и поэтому развитие цепи в целом уступает по скорости процессам, дезактивирующим возбужденные молекулы.

Реакцию с большой хемолазерной длиной цепи удалось найти, используя смесь молекул водорода (или дейтерия) и фтора. Кинетически развитие цепного процесса в этой смеси полностью подобно развитию цепи в смеси водорода и хлора:



Отличие состоит в том, что в обеих стадиях цепи получают колебательно-возбужденные молекулы HF\* (или DF\*). Энергия, выделяющаяся в процессе реакции водорода с фтором, в три раза выше, чем при реакции водорода с хлором. Кроме того, оказалось, что скорость обеих стадий реакции водорода с фтором выше скорости релаксационных процессов. Это и обуславливает возникновение длинной хемолазерной цепи во фторводородном процессе.

Таким образом, привлечение цепных реакций приводит к снижению относительной доли энергозатрат на инициирование реакций, обеспечивающих получение инверсии заселенностей уровней. В результате потребление энергии во время работы химического лазера может быть малым, что является большим достоинством.



## 4.9. Реакции с вырожденным разветвлением цепи

Образование активных центров (инициирование цепей) в результате превращений стабильных продуктов цепной реакции называется *вырожденным разветвлением цепей*. Соответствующие реакции называются *цепными реакциями с вырожденным разветвлением цепей* или *вырожденно-разветвленными цепными реакциями*.

Эти реакции являются, в сущности, реакциями с неразветвленными цепями, в которых при развитии цепи возникают такие молекулярные промежуточные вещества, которые могут значительно легче, чем молекулы исходных веществ, образовывать свободные радикалы. В отличие от разветвленных цепных реакций, где разветвление цепей происходит в процессе развития самой цепи, в вырожденно-разветвленных реакциях разветвление происходит спустя большое время после того, как данная цепь погибает. В связи с этим при малой скорости инициирования не только сама реакция идет с малой скоростью, но и значительно удлиняется период индукции, который для разных реакций такого типа меняется от нескольких минут до нескольких часов. Большой вклад в изучение механизмов и развитие теории этих реакций внесли Н. М. Эмануэль и А. Б. Налбандян.

Окисление углеводов является типичным примером реакций с вырожденным разветвлением. Исследование этих процессов очень важно, так как углеводы являются компонентами различных топлив. Процесс цепного окисления углеводов при низких температурах состоит из следующих стадий (RH — окисляемый углеводород).

### Схема 5

1. Зарождение цепи:



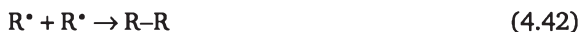
2. Продолжение цепи:



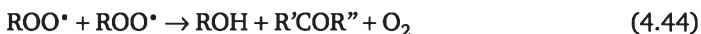
3. Вырожденное разветвление цепи:



4. Обрыв цепи:







Зарождение цепей по реакции (4.36) происходит крайне редко, поскольку энергия, которую надо затратить на этот процесс, обычно гораздо больше энергии, затрачиваемой на реакции (4.39), (4.40), (4.41). Поэтому вначале реакция идет неизмеримо медленно и лишь по мере накопления гидроперекиси постепенно ускоряется до измеримых величин. Отсюда длинный период индукции, измеряемый нередко часами. Если к системе с самого начала добавить гидроперекись, то реакция пойдет с измеримой скоростью, определяемой концентрацией добавленной гидроперекиси ROOH.

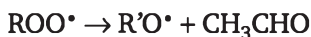
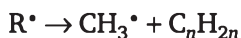
Взаимодействие пероксидного радикала ROO<sup>•</sup> с углеводородом по реакции (4.38) приводит к образованию гидроперекиси ROOH, которая может довольно легко распадаться по реакциям (4.39), (4.40), (4.41). При этом следует отметить, что реакции (4.40) и (4.41) энергетически выгоднее, чем реакция (4.39). Таким образом, углеводороды, окисляясь, как бы обеспечивают себя инициатором, накопление которого приводит к резкому возрастанию скорости реакции.

Обрыв цепи в окисляющемся углеводороде при достаточно большой концентрации растворенного кислорода обычно происходит в результате взаимодействия двух пероксидных радикалов по реакции (4.44). В этом случае реакция R<sup>•</sup> с O<sub>2</sub> не лимитирует процесс. С уменьшением концентрации кислорода режим цепного окисления изменяется. Чем меньше содержание кислорода, тем в большей степени продолжение цепи лимитирует реакция R<sup>•</sup> + O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub><sup>•</sup>, а обрыв цепей все интенсивнее идет по реакциям:



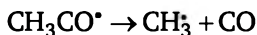
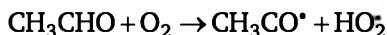
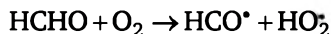
Приведенная принципиальная схема цепного окисления углеводородов характерна для процессов, протекающих при сравнительно низких температурах.

Окисление углеводородов в газовой фазе протекает обычно при достаточно высоких температурах (выше 200 °C). При этом становятся возможными другие, энергетически более выгодные направления в цепном окислении углеводородов. В условиях высоких температур образующиеся свободные радикалы оказываются нестабильными и подвергаются разложению до того, как прореагируют с молекулой углеводорода. Поэтому становятся возможными следующие реакции продолжения цепей:





Роль гидроперекиси  $ROOH$  как промежуточного продукта, обуславливающего реакцию вырожденного разветвления цепей, при высокотемпературном окислении снижается. Основными веществами, ответственными за такие реакции, становятся альдегиды:



## Контрольные вопросы и задания

1. Какие реакции называются цепными?
2. Какие условия должны выполняться в химической системе для реализации цепной реакции?
3. Назовите основные стадии цепных реакций.
4. Что называется звеном цепи?
5. Какие цепные реакции называются неразветвленными?
6. Приведите схему цепной реакции водорода с хлором.
7. Что называется длиной цепи?
8. Каковы характерные кинетические особенности цепных реакций?
9. Какие цепные реакции называются разветвленными?
10. Приведите основные стадии реакции водорода с кислородом.
11. Что называется энергетическим разветвлением цепи?
12. Чем обусловлено наличие пределов воспламенения в реакции водорода с кислородом?
13. Что характерно для цепных реакций с вырожденным разветвлением цепи?
14. Какие частицы называются свободными радикалами? Какова их роль в цепных реакциях?

## Примеры решения задач

**Пример 4.1.** Энергия активации мономолекулярной реакции зарождения цепи  $E_a = 334,4$  кДж/моль. Рассчитать длину цепи, если в течение времени  $t = 1$  ч при температуре  $500$  °C превращается 1 % исходного вещества А.

*Решение.* Скорость цепной реакции  $r = -dC_A/dt$  связана со скоростью зарождения цепи  $r_0 = k \cdot C_{A0}$  и длиной цепи  $\nu$  уравнением  $r = r_0 \cdot \nu$ . Следовательно, можем записать:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_{A0} \cdot \nu.$$

Разделяем переменные и интегрируем это уравнение:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} -dC_A = k \cdot C_{A0} \cdot v \int_0^t dt;$$

$$C_{A0} - C_A = k \cdot C_{A0} \cdot v \cdot t.$$

Отсюда получаем:

$$v = \frac{C_{A0} - C_A}{k \cdot t}.$$

Константа скорости определяется по уравнению Аррениуса:

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

Проводим вычисления, при этом учитываем, что предэкспоненциальный множитель для мономолекулярных реакций порядка  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ :

$$k = 10^{13} \cdot e^{-334400/(8,31 \cdot 773)} = 2,46 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1},$$

$$v = \frac{0,01}{2,46 \cdot 10^{-10} \cdot 3600} \approx 1,13 \cdot 10^4.$$

**Пример 4.2.** В реакционном сосуде, содержащем эквимольную смесь водорода с хлором ( $\text{H}_2:\text{Cl}_2 = 1:1$ ), протекает реакция  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  по схеме:

1.  $\text{Cl}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet + \text{M}$
2.  $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\bullet$
3.  $\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$
4.  $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$

Вывести формулу для расчета длины цепи в предположении, что цепи длинные.

*Решение.* Поскольку в обрыве цепи участвуют только атомы хлора, то они находятся в наибольшей концентрации по сравнению с атомами водорода и лимитирующей стадией продолжения цепи будет реакция (2). Тогда скорость продолжения цепи равна

$$r = r_p = 2k_2 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}^\bullet}.$$

Длина цепи равна отношению скорости реакции и скорости зарождения цепи:

$$v = \frac{r}{r_0}.$$

В стационарных условиях скорость зарождения цепи  $r_0$  равна скорости обрыва цепи  $r_t$ :

$$r_0 = r_r; \quad r_0 = 2k_1 \cdot C_{\text{Cl}_2} \cdot C_M; \quad r_r = 2k_4 \cdot C_{\text{Cl}^\bullet}^2 \cdot C_M;$$

$$2k_1 \cdot C_{\text{Cl}_2} \cdot C_M = 2k_4 \cdot C_{\text{Cl}^\bullet}^2 \cdot C_M.$$

Из последнего равенства выражаем концентрацию атомов хлора:

$$C_{\text{Cl}^\bullet} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot C_{\text{Cl}_2}}{k_4}}.$$

Подставим полученные выражения в формулу для длины цепи, при этом учтем, что  $C_M = 2C_{\text{H}_2}$ , так как водород и хлор содержатся в равных концентрациях:

$$\nu = \frac{r}{r_0} = \frac{2k_2 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}^\bullet}}{2k_1 \cdot C_{\text{Cl}_2} \cdot C_M} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{H}_2}}{k_1 \cdot C_{\text{Cl}_2} \cdot C_M} \sqrt{\frac{k_1 \cdot C_{\text{Cl}_2}}{k_4}} = k_2 \sqrt{\frac{1}{4k_1 \cdot k_4 \cdot C_{\text{Cl}_2}}}.$$

**Пример 4.3.** В стехиометрической смеси кислорода и водорода на нижнем пределе воспламенения давление кислорода при  $T = 820 \text{ К}$  равно  $133,3 \text{ Па}$ . Механизм реакции можно представить схемой 4. Скорость зарождения радикалов равна  $r_0 = 1,66 \cdot 10^{-13} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ . Обрыв цепей осуществляется на стенках реактора и  $k_4 = 50 \text{ с}^{-1}$ . Определить время, необходимое для того, чтобы прореагировал 1 % исходного кислорода при

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{кр}} = 133,3 \text{ Па}.$$

*Решение.* Определим начальную концентрацию кислорода в смеси:

$$C_{\text{O}_2^0} = \frac{p_{\text{O}_2}}{RT} = \frac{133,3 \text{ Па}}{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 820 \text{ К}} = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Предполагая, что цепи длинные, запишем выражение для скорости реакции:

$$r = -\frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{H}^\bullet} \cdot C_{\text{O}_2}. \quad (4.45)$$

Скорость изменения концентрации атомов водорода из (4.32) равна

$$\frac{dC_{\text{H}^\bullet}}{dt} = r_0 + 2k_2 \cdot C_{\text{H}^\bullet} \cdot C_{\text{O}_2} - k_4 C_{\text{H}^\bullet}.$$

На нижнем пределе скорости разветвления и гибели активных центров равны:

$$2k_2 \cdot C_{O_2} \cdot C_{H^\bullet} = k_4 \cdot C_{H^\bullet}$$

Тогда получаем соотношение

$$\frac{dC_{H^\bullet}}{dt} = r_0; \quad C_{H^\bullet} = r_0 \cdot t.$$

Подставляя это выражение в уравнение (4.45), получаем на нижнем пределе воспламенения:

$$-\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_2 \cdot C_{O_2} \cdot r_0 \cdot t = \frac{k_4}{2} r_0 \cdot t.$$

Разделяем переменные и интегрируем:

$$-\int_{C_{O_2}}^{C_{O_2_0}} dC_{O_2} = \frac{k_4}{2} r_0 \int_0^t t dt;$$

$$C_{O_2_0} - C_{O_2} = \frac{k_4}{4} r_0 \cdot t^2; \quad \Delta C_{O_2} = \frac{k_4}{4} r_0 \cdot t^2.$$

Выражаем время и проводим вычисления:

$$t = \sqrt{\frac{4\Delta C_{O_2}}{k_4 \cdot r_0}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,01 \cdot 1,96 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 1,66 \cdot 10^{-13}}} = 307 \text{ с.}$$

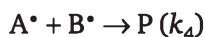
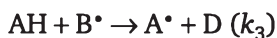
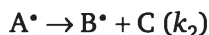
## Задачи

**4.1.** Предложен следующий механизм для гомогенного пиролиза метана (М — инертная молекула):

1.  $CH_4 + M \rightarrow CH_3 + H^\bullet + M (k_1)$
2.  $CH_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 + H^\bullet (k_2)$
3.  $CH_4 + H^\bullet \rightarrow CH_3 + H_2 (k_3)$
4.  $H^\bullet + CH_3 + M \rightarrow CH_4 + M (k_4)$

Вывести уравнение для скорости образования  $C_2H_6$  на основе приведенного механизма, используя метод стационарных концентраций. Концентрации  $CH_3$  и  $H^\bullet$  очень малы, поэтому стационарны и не должны входить в уравнение.

**4.2.** Дана схема цепной реакции:



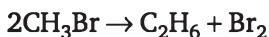
Используя метод квазистационарных концентраций, вывести уравнение для скорости образования продукта Р.

**4.3.** Термическое разложение этилхлорида в газовой фазе протекает по уравнению  $C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$ . Предполагается следующий механизм реакции:

1.  $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5 + Cl^\bullet$
2.  $C_2H_5 + C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4Cl^\bullet + C_2H_6$
3.  $Cl^\bullet + C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4Cl^\bullet + HCl$
4.  $C_2H_4Cl^\bullet \rightarrow C_2H_4 + Cl^\bullet$
5.  $Cl^\bullet + C_2H_4Cl^\bullet \rightarrow C_2H_4Cl_2$

Предполагая, что цепи длинные и давление высокое, вывести кинетическое уравнение для скорости разложения этилхлорида.

**4.4.** Предполагают, что реакция разложения бромметана



может протекать по следующему механизму:

1.  $CH_3Br \rightarrow CH_3^\bullet + Br^\bullet (k_1)$
2.  $CH_3^\bullet + CH_3Br \rightarrow C_2H_6 + Br^\bullet (k_2)$
3.  $Br^\bullet + CH_3Br \rightarrow CH_3^\bullet + Br_2 (k_3)$
4.  $2CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6 (k_4)$

Используя метод квазистационарных концентраций, вывести уравнение для скорости образования этана.

**4.5.** Термическое разложение углеводорода  $R_2$  протекает по следующему механизму:

1.  $R_2 \rightarrow 2R^\bullet (k_1)$
2.  $R^\bullet + R_2 \rightarrow P_B + R'^\bullet (k_2)$
3.  $R'^\bullet \rightarrow P_A + R^\bullet (k_3)$
4.  $2R^\bullet \rightarrow P_A + P_B (k_4)$

Здесь  $R_2$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  — устойчивые углеводороды,  $R^\bullet$  и  $R'^\bullet$  — радикалы. Найти зависимость скорости разложения  $R_2$  от концентрации  $R_2$ .

**4.6.** Дана следующая схема разложения ацетальдегида:

1.  $CH_3CHO \rightarrow CH_3^\bullet + CHO^\bullet (k_1)$
2.  $CH_3^\bullet + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_2CHO^\bullet (k_2)$
3.  $CH_2CHO^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + CO (k_3)$
4.  $CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6 (k_4)$   $CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6 (k_4)$

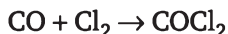
Используя приближение стационарных концентраций, вывести выражение для скорости образования метана и скорости расходования ацетальдегида.

**4.7.** Дана следующая схема радикального хлорирования тетра-хлорэтилена в растворе четыреххлористого углерода:

1.  $Cl_2 \rightarrow 2Cl^\bullet (k_1)$
2.  $Cl^\bullet + C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_5^\bullet (k_2)$
3.  $C_2Cl_5^\bullet + Cl_2 \rightarrow Cl^\bullet + C_2Cl_6 (k_3)$
4.  $2C_2Cl_5^\bullet \rightarrow C_2Cl_6 + C_2Cl_4 (k_4)$

Используя приближение квазистационарных концентраций, вывести выражение для скорости образования гексахлорэтана.

4.8. Предполагают, что реакция образования фосгена

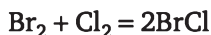


может протекать по следующему механизму:

1.  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$  ( $k_1$ )
2.  $2\text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$  ( $k_2$ )
3.  $\text{CO} + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{COCl}^\bullet$  ( $k_3$ )
4.  $\text{COCl}^\bullet \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}^\bullet$  ( $k_4$ )
5.  $\text{COCl}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl}^\bullet$  ( $k_5$ )

Используя приближение квазистационарных концентраций, вывести выражение для скорости образования фосгена.

4.9. Неразветвленная цепная реакция в газовой фазе



протекает по следующему механизму:

1.  $\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Br}^\bullet + \text{M}$
2.  $\text{Br}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Cl}^\bullet$
3.  $\text{Cl}^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Br}^\bullet$
4.  $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$

Используя метод квазистационарных концентраций, определить порядок реакции по хлору и бром.

4.10. Выведите уравнение для скорости образования  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  в результате следующего механизма:

1.  $\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Br}^\bullet + \text{M}$
2.  $\text{Br}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^\bullet$
3.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{Br}^\bullet$
4.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^\bullet \rightarrow \text{продукты}$

4.11. Разложение  $\text{KrF}_2$  в газовой фазе протекает по следующему механизму:

1.  $\text{KrF}_2 + \text{KrF}_2 \rightarrow \text{KrF}_2 + \text{KrF}^\bullet + \text{F}^\bullet$
2.  $\text{F}^\bullet + \text{KrF}_2 \rightarrow \text{F}_2 + \text{KrF}^\bullet$
3.  $\text{KrF}^\bullet + \text{KrF}_2 \rightarrow \text{KrF}_2 + \text{Kr} + \text{F}^\bullet$
4.  $\text{F}^\bullet + \text{F}^\bullet + \text{KrF}_2 \rightarrow \text{F}_2 + \text{KrF}_2$

Вывести кинетическое уравнение для скорости разложения  $\text{KrF}_2$ .

4.12. Реакция бромирования  $\text{CHCl}_3$  в газовой фазе при температурах 150—180 °C протекает по следующему механизму:

1.  $\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Br}^\bullet + \text{M}$
2.  $\text{Br}^\bullet + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HBr} + \text{CCl}_3^\bullet$
3.  $\text{CCl}_3^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CBrCl}_3 + \text{Br}^\bullet$
4.  $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$

Вывести кинетическое уравнение для скорости образования  $\text{HBr}$ , пользуясь методом квазистационарных концентраций.

**4.13.** В реакционном сосуде, содержащем эквимольную смесь водорода с хлором ( $\text{H}_2:\text{Cl}_2 = 1:1$ ) протекает фотохимическая реакция  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  при  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$  ( $101,3 \text{ Па}$ ) по схеме:

1.  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$  ( $k_1$ )
2.  $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\bullet$  ( $k_2$ )
3.  $\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$  ( $k_3$ )
4.  $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$  ( $k_4$ )

Скорость генерации атомов хлора  $r_0 = 10^{-10} \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$ ,

$$k_2 = 1,45 \cdot 10^{10} \exp(-22\,000/RT) \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1},$$

$$k_4 = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Рассчитать квазистационарную концентрацию атомов хлора в этой системе и длину цепи.

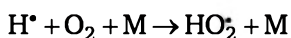
**4.14.** Для термического распада 1-бромпропана экспериментально установлено, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель равны:  $E_a = 142,1 \text{ кДж/моль}$ ,  $A = 3,3 \cdot 10^{10} \text{ моль}^{-1/2}\cdot\text{см}^{3/2}\cdot\text{с}^{-1}$ . Определить длину цепи при  $T = 350^\circ\text{C}$  и давлении 1-бромпропана  $5,33 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Зарождение цепи протекает по уравнению  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} = \text{C}_3\text{H}_7^\bullet + \text{Br}^\bullet$ . Энергия разрыва связи C–Br в 1-бромпропане равна  $284,2 \text{ кДж/моль}$ .

**4.15.** Фотохимическое разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  осуществляется в результате следующего механизма:

1.  $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$ ,  $k_1 = 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ .
2.  $\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ ,  $k_2 = 3 \cdot 10^7 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$ .
3.  $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ,  $k_3 = 3 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$ .
4.  $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ ,  $k_4 = 2 \cdot 10^6 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$ .

Рассчитать длину цепи при  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3 \text{ моль/л}$ , используя метод квазистационарных концентраций.

**4.16.** Верхний предел воспламенения стехиометрической смеси водорода и кислорода ( $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ ) при  $T = 800 \text{ K}$  равен  $5,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$ . Обрыв цепей в этих условиях происходит по реакции (6) (схема 4):



с константой скорости  $3,6 \cdot 10^9 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$ . Оценить константу скорости разветвления цепей в этих условиях (реакция 3, схема 4).



## Глава 5

# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

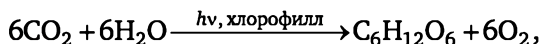
В фотохимии рассматриваются закономерности влияния электромагнитных колебаний видимого и ультрафиолетового (УФ) участков спектра на реакционную способность химических веществ.

*Фотохимическими* называются реакции, в которых активация частиц одного из реагирующих веществ осуществляется в результате поглощения кванта излучения.

Термические и фотохимические реакции представляют собой два различных аспекта химии, хотя для их описания можно использовать одни и те же модели и теоретические основы. При воздействии на химическую систему электромагнитными колебаниями с частотой видимого и УФ участков спектра изменяется энергия движения электронов. Поглощая квант энергии, электроны переходят с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). Образуется молекула в возбужденном состоянии, обладающая избыточной энергией. Распределение электронной плотности в возбужденных молекулах существенно отличается от распределения электронной плотности в исходных молекулах. Повышается энергия колебательного движения ядер. Физические и химические свойства возбужденных молекул отличаются от свойств молекул в невозбужденном состоянии. Появляется возможность получения новых веществ, синтез которых невозможен при термическом (тепловом) воздействии на систему.

Можно выделить две группы фотохимических процессов. Первая группа включает процессы, инициируемые облучением. Такие процессы могут протекать и без воздействия света ( $\Delta G < 0$ ). Световая энергия обеспечивает лишь появление исходных активных частиц и тем самым инициирует процесс.

Ко второй группе относятся процессы, которые в данных условиях самопроизвольно идти не могут ( $\Delta G > 0$ ). Для их осуществления необходима затрата работы извне. Требуемая для этого энергия поставляется в форме электромагнитных световых колебаний. Поглощение света изменяет запас свободной энергии системы (и как следствие константу равновесия). Важнейшим примером такого процесса является фотосинтез. Процесс фотосинтеза протекает под действием солнечной энергии в листьях растений:



$$\Delta_r G^\ominus = 2860 \text{ кДж/моль}.$$

Благодаря фотосинтезу осуществляется кругооборот кислорода и  $\text{CO}_2$  в природе.

Действительный механизм фотосинтеза чрезвычайно сложен. Процесс протекает только в присутствии хлорофилла, который поглощает красные, синие и в меньшей степени зеленые лучи. Активированный таким образом хлорофилл содействует образованию из диоксида углерода и воды углеводов, необходимых для роста растений, и кислорода.

## 5.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом

Электромагнитное излучение одновременно проявляет свойства, характеризующие его как электромагнитную волну и как поток частиц — фотонов. Электромагнитное излучение характеризуется частотой  $\nu$ , длиной волны  $\lambda$  или волновым числом  $\tilde{\nu}$ , которые связаны между собой соотношениями:

$$\nu = c / \lambda, \quad \tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c,$$

где  $c$  — скорость света в вакууме, равная  $2,998 \cdot 10^8$  м/с.

Частота излучения  $\nu$  показывает, сколько полных колебаний напряженности электромагнитного поля совершается в одну секунду. Единица измерения частоты — герц (Гц), размерность — секунда в минус первой степени ( $\text{с}^{-1}$ ). Величина, обратная частоте, называется *периодом колебаний*  $T$ :

$$T = \frac{1}{\nu}.$$

Длина волны  $\lambda$  — расстояние, которое проходит волна за время одного периода (нм).

Энергия волны электромагнитного излучения (фотона) связана с частотой уравнением Планка:

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

где  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка. Энергия, соответствующая 1 молю фотонов (квантов), равна

$$E_m = N_A h \frac{c}{\lambda},$$

где  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$  — постоянная Авогадро.

Для проведения фотохимических реакций интерес представляет широкая область оптического излучения, лежащая в диапазоне от 1 нм до 1000 нм. Эту область формально подразделяют на вакуумное ультрафиолетовое излучение ( $1 < \lambda < 200$  нм), ближнее ультрафиолетовое излучение ( $200 < \lambda < 400$  нм), видимое излучение ( $400 < \lambda < 750$  нм), ближнее инфракрасное излучение ( $750 < \lambda < 1000$  нм).

При поглощении оптического излучения молекулы, ионы, атомы, радикалы и другие типы частиц, участвующих в химических превращениях, могут переходить в электронно-возбужденные состояния. В них происходят изменения физических и химических свойств молекул по сравнению с основным состоянием. Изменяются геометрия, распределение электронной плотности, дипольный момент, кислотно-основные свойства. Молекулы в возбужденном состоянии обладают другой реакционной способностью, что может проявляться не только в изменении скорости реакции, но и в другом направлении реакции.

Интенсивность светового потока после прохождения слоя вещества  $I_t$  описывается законом Бугера — Ламберта — Бера, который имеет вид:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\epsilon' \cdot C \cdot l},$$

где  $I_0$  — начальная интенсивность световой энергии;  $\epsilon'$  — молярный коэффициент поглощения;  $C$  — концентрация поглощающих частиц,  $l$  — длина пути светового потока в образце.

Отсюда получаем соотношения:

$$\ln(I_0/I_t) = \epsilon' \cdot C \cdot l,$$

$$\lg(I_0/I_t) = \epsilon \cdot C \cdot l,$$

где  $\epsilon$  — десятичный молярный коэффициент поглощения.

Отношение величин  $I_t/I_0$  называют *пропусканием*  $T$ . Поглощаемый свет  $I_a$  представляет собой разность ( $I_0 - I_t$ ) (если пренебречь рассеиванием и отражением). *Оптическая плотность*  $D$  определяется выражением

$$D = \lg(I_0/I_t) = \epsilon \cdot C \cdot l.$$

Количество световой энергии, поглощаемой системой, зависит, следовательно, от концентрации реагента, толщины образца и молярного коэффициента поглощения при данной длине волны.

## 5.2. Законы фотохимии

Общие закономерности фотохимических реакций описываются следующими законами фотохимии.

- 
1. *Закон Гротгуса* (1817) — *Дрепера* (1843): химические изменения в системе может произвести только поглощаемое ею световое излучение.
-

Это условие необходимое, но не достаточное для того, чтобы произошла фотохимическая реакция. Многие химические системы поглощают световую энергию без каких-либо химических изменений.

---

2. Закон Вант-Гоффа (1904) устанавливает количественную зависимость между скоростью фотохимической реакции и количеством поглощенной энергии: количество химически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной световой энергии.

---

3. Закон фотохимической эквивалентности Штарка — Эйнштейна (1912): каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу.

---

Для протекания фотохимической реакции необходимо взаимодействие излучения с реагентом. Согласно квантовой механике, энергия излучения квантована. Иными словами, ее можно рассматривать как совокупность дискретных порций энергии, называемых квантами (фотонами).

Энергия тем больше, чем меньше длина волны. Видимая область спектра соответствует длинам волн от 400 до 750 нм.

Если величина кванта энергии соответствует разнице энергии двух состояний молекулы, энергия поглощается и происходит переход из одного состояния в другое.

Под действием света могут происходить такие реакции, в которых участвующие вещества (или одно из них) поглощают свет, которым облучается реагирующая смесь. При этом необходимо, чтобы энергия света была значительно больше энергии активации реакции.

Используя значения постоянных величин:  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $c = 2,998 \cdot 10^8$  м/с, можно рассчитать количество энергии света различной длины волны, поглощаемое 1 молем реагирующего вещества (табл. 5.1).

Таким образом, в видимой части спектра наиболее активны фиолетовые лучи, наименее активны — красные.

Таблица 5.1

Энергия света в видимой части спектра

| Цвет излучения | $\lambda$ , нм | $E$ , кДж/моль |
|----------------|----------------|----------------|
| Красный        | 750—650        | 158,2—182,4    |
| Оранжевый      | 650—590        | 182,4—200,8    |
| Желтый         | 590—575        | 200,8—206,3    |
| Зеленый        | 575—490        | 206,3—241,8    |
| Синий          | 490—455        | 241,8—260,7    |
| Фиолетовый     | 455—395        | 260,7—300,4    |

### 5.3. Диаграммы состояний возбужденных молекул

Для графического изображения различных электронных состояний молекул можно использовать диаграммы состояний энергетических уровней. Состояния молекул могут быть синглетные, дублетные и триплетные.

В спектроскопии *мультиплетностью* называют величину  $(2S + 1)$ , где  $S$  — общий электронный спин. В большинстве молекул все электроны спаренные и  $S = 0$ . В этом случае мультиплетность равна 1. Такие молекулы находятся в *синглетном* состоянии. Частица, имеющая один неспаренный электрон ( $S = 1/2$ ), имеет мультиплетность  $2S + 1 = 2$ . Это *дублетное* состояние. Для частицы с двумя неспаренными электронами  $S = 1$  и мультиплетность равна  $2S + 1 = 3$ . Эти частицы находятся в *триплетном* состоянии.

На диаграмме электронных состояний можно показать все физические процессы, приводящие к переходам из одних состояний в другие. Синглетные и триплетные состояния расположены в порядке возрастания энергии (рис. 5.1) и пронумерованы в том же порядке  $S_0, S_1, S_2, \dots$  и  $T_1, T_2, \dots$  соответственно. Для ясности состояния различной мультиплетности разнесены по горизонтали. Обычно представляют интерес лишь несколько первых низкоэнергетических уровней — это самая низкоэнергетическая точка полной поверхности потенциальной энергии, а горизонтальные оси в простой диаграмме состояний не имеют никакого значения.

**Диаграмма Яблонского.** Поглощение излучения молекулами и образование возбужденных состояний вызывает в дальнейшем протекание физических процессов, приводящих к переходам из одних состояний в другие. Это поглощение фотона основным состоянием с образованием возбужденного синглетного состояния ( $\rightarrow$ ), излучательные процессы ( $- - - - \rightarrow$ ) (флуоресценция, разрешенная по спину, и фосфоресценция, запрещенная по спину), и безызлучательные процессы ( $\sim \sim \sim \rightarrow$ ) (внутренняя конверсия, разрешенная по спину, и интеркомбинационная конверсия, запрещенная по спину). Все эти процессы можно представить на *диаграмме Яблонского* (см. рис. 5.1).

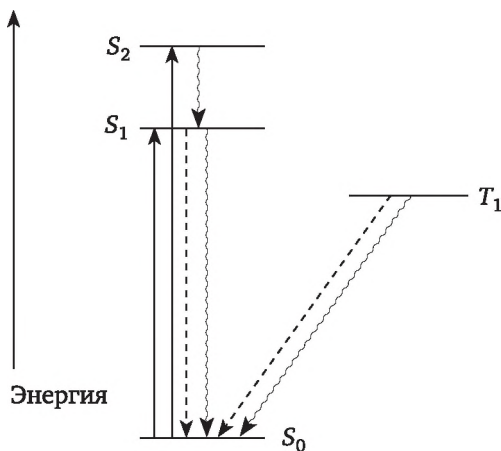
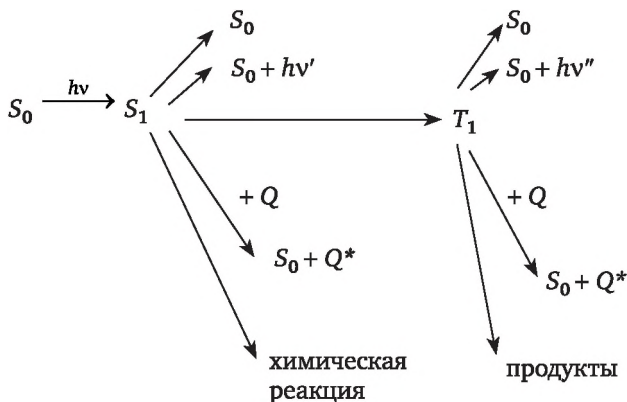


Рис. 5.1. Простая диаграмма Яблонского

Молекулы в возбужденных состояниях могут также вступать в химические реакции и участвовать в процессах переноса энергии. Последний процесс — бимолекулярный, часто называемый процессом тушения. При этом молекула переходит из возбужденного состояния в основное безызлучательным путем, а молекула тушителя  $Q$  возбуждается и переходит в состояние с более высокой энергией. Все процессы можно свести в следующую диаграмму:



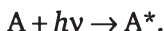
## 5.4. Фотохимические процессы

При поглощении молекулой  $A$  кванта света (фотона) получается возбужденная молекула  $A^*$ , которая характеризуется увеличенной энергией электронов. Перераспределение этой энергии может приводить к разрыву связей и к образованию активных частиц  $A$  и  $B$  (атомов, ионов, радикалов), которые вступают в дальнейшие реакции.

Процесс возбуждения длится очень короткий промежуток времени — порядка  $10^{-8}$  с. Если за это время молекула не успевает прореагировать, то происходит ее дезактивация (путем излучения света или при соударении).

Можно выделить следующие стадии фотохимического процесса.

1. Первичный акт — *фотохимическая активация*:



Затем возбужденная молекула может испытывать следующие превращения (*вторичные процессы*).

2. *Флуоресценция* — быстрое испускание света и переход в исходное электронное состояние:



Флуоресценция происходит при излучательных переходах между состояниями одинаковой мультиплетности (например,  $S_1 \rightarrow S_0$ ) с константой скорости  $k_f = 10^6 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

3. *Фосфоресценция* — испускание света с некоторой задержкой по времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счет безызлучательных процессов перешла в другое возбужденное состояние. Типичным является переход  $T_1 \rightarrow S_0$ . Константа скорости этого процесса гораздо меньше ( $k_p = 10^{-2} \div 10^4 \text{ с}^{-1}$ ), чем для процесса флуоресценции.

4. *Диссоциация*:  $A^* \rightarrow D + F$ .

5. *Реакция с другими молекулами*:  $A^* + B \rightarrow P$ .

6. *Деактивация при соударении (тушение)*:  $A^* + Q \rightarrow A + Q^*$ .

Вторичные процессы, развивающиеся после первичного акта, иногда приводят к участию в процессе очень большого количества молекул. Так бывает, если в результате поглощения кванта начинается цепная реакция (например, водорода с хлором), когда на каждый поглощенный квант приходится много превращенных молекул.

**Квантовый выход.** Важными характеристиками фотохимической реакции являются квантовый выход первичной фотохимической реакции  $\Phi_1$  и полный квантовый выход фотохимического процесса  $\Phi$ .

*Квантовый выход первичной фотохимической реакции  $\Phi_1$*  есть отношение числа прореагировавших возбужденных молекул в первичной фотохимической реакции  $n^*$  к числу поглощенных фотонов  $n_\phi$ :

$$\Phi_1 = \frac{n^*}{n_\phi}.$$

Очевидно, что  $\Phi_1$  не может быть больше единицы.

*Полный квантовый выход фотохимического процесса  $\Phi$*  есть отношение числа образовавшихся в результате процесса молекул  $n_M$  к числу поглощенных фотонов  $n_\phi$ :

$$\Phi_M = \frac{n_M}{n_\phi}.$$

Из этого определения следует, что квантовый выход по образовавшемуся веществу равен отношению скорости образования вещества  $r_M$  к скорости инициирования реакции при поглощении излучения  $r_0$ :

$$\Phi_M = \frac{r_M}{r_0}.$$

Полный квантовый выход фотохимического процесса может быть меньше и много больше единицы (табл. 5.2). Так, в результате взаимодействия водорода с хлором полный квантовый выход достигает  $10^5$  молекул HCl на один поглощенный квант ( $\lambda = 400 \text{ нм}$ ).

Полный квантовый выход в реакциях, протекающих в растворах, обычно меньше единицы. Например, полный квантовый выход фотохимической реакции разложения щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в водном растворе равен  $4 \cdot 10^{-3}$ . Низкие значения квантовых выходов реакций



в растворах обуславливаются высокими скоростями дезактивации возбужденных молекул и рекомбинацией радикальных частиц, образовавшихся в результате распада молекул. Отличие величины  $\Phi$  от единицы не означает отклонения от закона фотохимической эквивалентности Эйнштейна, а связано с вторичными процессами, которые идут без поглощения света. Если  $\Phi < 1$ , значительная часть активных молекул успевает дезактивироваться, а если  $\Phi > 1$ , то вторичные процессы идут по цепному механизму.

Таблица 5.2

Примеры величин квантового выхода в фотохимических реакциях

| Реакция   | Фаза    | Длина волны, нм | $\Phi$    |
|---|---------|-----------------|-----------|
| $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$                                      | газ     | 400—436         | до $10^5$ |
| $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$                                     | газ     | 410             | до 1500   |
| $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$                   | раствор | 310             | до 80     |
| $2\text{CBrCl}_3 + \text{Cl}_2 = 2\text{CCl}_4 + \text{Br}_2$                 | раствор | 390—440         | 1         |
| $2\text{NH}_3 = 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2$                                    | газ     | 210             | 0,25      |
| $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$                    | газ     | < 200           | 0,68      |
| <i>транс</i> - $\text{ClCH=CHCl} \rightarrow$ <i>цис</i> - $\text{ClCH=CHCl}$ | газ     | 300—380         | 0,61      |
| $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$                             | газ     | 238—313         | 0,30      |
| $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$   | газ     | 130—190         | 2,00      |

## 5.5. Кинетика фотохимических реакций\*

Согласно законам Вант-Гоффа и Бугера — Ламберта — Бера, количество вещества  $A$ , которое вступило в фотохимическую реакцию, пропорционально интенсивности поглощенного излучения. Количество поглощенной энергии излучения слоем раствора длиной  $l$  с поперечным сечением  $1 \text{ см}^2$  равно

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 - I_0 \cdot e^{-\epsilon' \cdot C \cdot l} = I_0(1 - e^{-\epsilon' \cdot C \cdot l}).$$

Скорость фотохимической реакции  $r$  пропорциональна  $I_a$ :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k' \cdot I_0(1 - e^{-\epsilon' \cdot C \cdot l}).$$

Здесь  $k'$  — коэффициент пропорциональности. Рассмотрим два предельных случая.

1. Если  $\epsilon' \cdot C \cdot l \ll 1$ , то  $e^{-\epsilon' \cdot C \cdot l} \approx 1 - \epsilon' \cdot C \cdot l$  и скорость реакции равна

$$r = k' \cdot I_0 \cdot \epsilon' \cdot C \cdot l = k \cdot C.$$



Таким образом, реакция протекает по уравнению первого порядка с константой скорости:

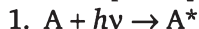
$$k = k' \cdot I_0 \cdot \epsilon' \cdot l.$$

2. Если  $\epsilon' \cdot C \cdot l \gg 1$ , то все излучение поглощается и скорость реакции определяется величиной  $I_0$ :

$$r = k' \cdot I_0,$$

т. е. реакция протекает по нулевому порядку.

Рассмотрим простейшую схему фотохимической реакции:



Предположим, что скорость образования возбужденных молекул:

$$r_1 = k_1 \cdot I_0 \cdot C_A;$$

скорость дезактивации:

$$r_2 = k_2 \cdot C_{A^*};$$

скорость химической реакции:

$$r_3 = k_3 \cdot C_{A^*}.$$

Запишем выражение для скорости изменения концентрации возбужденных молекул:

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = k_1 \cdot I_0 \cdot C_A - k_2 \cdot C_{A^*} - k_3 \cdot C_{A^*}.$$

Применим метод квазистационарных концентраций, полагая  $dC_{A^*}/dt = 0$ , и выразим концентрацию возбужденных молекул:

$$C_{A^*} = \frac{k_1 \cdot I_0 \cdot C_A}{k_2 + k_3} = \frac{r_1}{k_2 + k_3}.$$

Подставим это выражение в формулу для  $r_3$  и получим:

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot I_0 \cdot C_A}{k_2 + k_3}.$$

Квантовый выход для первичной фотохимической реакции:

$$\Phi_1 = \frac{r_3}{r_1} = \frac{k_3}{k_2 + k_3}.$$

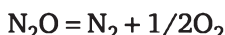
Из этого уравнения видно, что  $\Phi_1$  не может быть больше единицы. Аналогично можно анализировать и более сложные схемы фотохимических процессов.

### Контрольные вопросы и задания

1. Какие реакции называются фотохимическими?
2. Что называют оптической плотностью?
3. Запишите выражение закона Бугера — Ламберта — Бера.
4. В чем заключается первый закон фотохимии?
5. Сформулируйте закон Эйнштейна — Штарка.
6. Приведите математическую формулировку закона Вант-Гоффа.
7. Как рассчитать энергию одного моля кванта излучения?
8. Что называют мультиплетностью в спектроскопии?
9. Какие состояния частиц называют синглетными, дублетными, триплетными?
10. Какие процессы отражаются на диаграмме Яблонского?
11. Перечислите основные стадии фотохимического процесса.
12. Что такое флуоресценция?
13. Что такое фосфоресценция?
14. Что называют квантовым выходом первичной фотохимической реакции?
15. Что называют полным квантовым выходом фотохимического процесса?
16. О чем свидетельствует значение полного квантового выхода  $\Phi > 1$ ?

### Примеры решения задач

**Пример 5.1.** При фотолизе оксида азота(I) излучением длиной волны 147 нм:



квантовый выход по молекулярному азоту составил 1,44. Вычислить количество образовавшихся молекул азота за 60 мин, если за 1 с поглощалось  $W = 50$  Дж излучения.

*Решение.* Энергия одного фотона равна

$$E_{\Phi} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} (\text{Дж} \cdot \text{с}) \cdot 2,998 \cdot 10^8 (\text{м} / \text{с})}{147 \cdot 10^{-9} (\text{м})} = 1,35 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Следовательно, число поглощенных фотонов за 60 мин равно

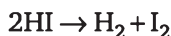
$$n = \frac{W}{E_{\Phi}} t.$$

Число образовавшихся молекул азота равно

$$n\text{N}_2 = \Phi \cdot n = \Phi \frac{W}{E_{\Phi}} t = 1,44 \frac{50}{1,35 \cdot 10^{-18}} 3600 = 1,92 \cdot 10^{23}$$

молекул, что составляет 0,319 моль.

**Пример 5.2.** Фотохимическое разложение HI в газовой фазе



протекает по следующему механизму:

1.  $\text{HI} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{I}$
2.  $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$
3.  $\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2$

Определить квантовый выход реакции разложения HI.

*Решение.* Скорость разложения йодоводорода равна

$$r = -\frac{dC_{\text{HI}}}{dt} = k_1 \cdot I_a + k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HI}}.$$

Применим метод квазистационарных концентраций к атомам водорода:

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dt} = k_1 \cdot I_a - k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HI}} \approx 0.$$

Следовательно, получаем соотношение

$$k_1 \cdot I_a = k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HI}}; \quad r = \frac{dC_{\text{HI}}}{dt} = 2k_1 \cdot I_a.$$

Квантовый выход реакции равен отношению скорости реакции к скорости инициирования (скорости первой стадии):

$$\Phi = \frac{r}{r_1} = \frac{2k_1 \cdot I_a}{k_1 \cdot I_a} = 2.$$

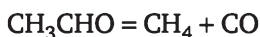
## Задачи

**5.1.** Энергия активации фотохимической реакции равна 150 кДж/моль. Определить, какова должна быть минимальная длина волны излучения, чтобы инициировать эту реакцию.

**5.2.** Определить, сколько моль квантов энергии излучает лазер мощностью 0,1 Вт, длиной волны  $\lambda = 560$  нм в течение 1 ч.

**5.3.** Газообразный бромистый водород освещали при температуре 25 °С и давлении 13 330 Па в течение 10 ч. Определить число молей газа, подвергшихся разложению, если за 1 с поглощалось  $9,95 \cdot 10^{10}$  фотонов и квантовый выход реакции равен единице.

**5.4.** При фотохимическом разложении ацетальдегида



при  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  за 1 с поглощалось  $3,2 \cdot 10^{17}$  фотонов. Квантовый выход реакции  $\Phi = 0,3$ . Определить, сколько молей ацетальдегида разложилось, если облучение проводилось в течение одного часа.

5.5. Фотохимическое разложение азометана при облучении светом длиной волны 366 нм протекает по уравнению

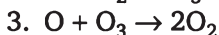
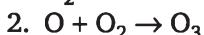
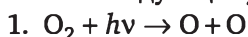


Определить, сколько метильных радикалов образуется в секунду, если за 1 с поглощалось  $10^{16}$  фотонов. Квантовый выход реакции по азоту  $\Phi(\text{N}_2) = 1,0$ .

5.6. Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) разлагается УФ излучением с длиной волны  $\lambda = 200$  нм с квантовым выходом  $\Phi = 0,14$ . Определить, сколько джоулей излучения необходимо для разложения 2 г аммиака.

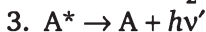
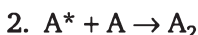
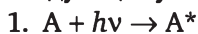
5.7. В фотохимической реакции  $\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{C}$  квантовый выход равен  $\Phi = 210$ . В результате реакции из 0,3 моль вещества А образовалось  $2,28 \cdot 10^{-3}$  моль вещества В. Определить, сколько фотонов поглотило вещество А.

5.8. Фотохимическая реакция образования озона из кислорода протекает по следующему механизму:



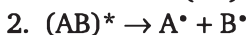
Определить квантовый выход реакции в предположении, что  $k_3 \ll k_2$ .

5.9. Фотохимическая реакция димеризации вещества А протекает по следующему механизму:



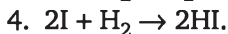
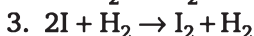
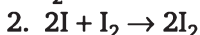
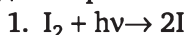
Вывести кинетическое уравнение для скорости образования димера  $\text{A}_2$  и уравнение для квантового выхода димера.

5.10. Фотохимическое инициирование цепной неразветвленной реакции протекает по схеме:



Квантовый выход реакции при давлении  $1,33 \cdot 10^3$  Па и температуре 298 К равен 7. Рассчитать длину цепи, если  $k_3/k_2 = 1330,1$  л/моль.

5.11. Предполагается, что механизм фотохимической реакции водорода с парами йода при  $T = 480$  К следующий:



Вывести кинетическое уравнение для скорости образования HI.

**5.12.** Фотохимическое разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  осуществляется в результате следующего механизма:

1.  $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$ ,  $k_1 = 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ ;
2.  $\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ ,  $k_2 = 3 \cdot 10^7 \text{ л/(\text{моль} \cdot \text{с})}$ ;
3.  $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ,  $k_3 = 3 \text{ л/(\text{моль} \cdot \text{с})}$ ;
4.  $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ ,  $k_4 = 2 \cdot 10^6 \text{ л/(\text{моль} \cdot \text{с})}$ .

Рассчитать скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  при концентрации пероксида водорода  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3 \text{ моль/л}$ .

## Глава 6

# ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции, протекающие на границе раздела фаз, называются *гетерогенными*.

Гетерогенные процессы широко распространены в природе и часто используются на практике. Примерами могут служить процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, химические реакции на границе двух фаз, электрохимические процессы на границе твердое тело — раствор электролита, гетерогенный катализ. Гетерогенные процессы могут протекать на границе между разными фазами: твердая — твердая ( $T_1 - T_2$ ), твердая — жидкая ( $T - Ж$ ), твердая — газообразная ( $T - Г$ ), жидкая — жидкая ( $Ж_1 - Ж_2$ ), жидкая — газообразная ( $Ж - Г$ ).

В этом разделе будут рассмотрены гетерогенные реакции с участием твердых веществ. Кинетика реакций с участием твердых веществ в настоящее время занимает одно из ведущих мест среди проблем химической кинетики. Химические процессы в гетерогенных системах очень сильно отличаются от процессов, протекающих в гомогенных системах. Природа этих процессов значительно сложнее.

Прежде всего отметим, что экспериментальное изучение кинетики гетерогенных реакций является довольно трудной задачей. Одна из трудностей обусловлена природой твердых веществ. Для одной и той же системы скорость процесса зависит от структуры твердого вещества, наличия дефектов в кристаллической решетке и содержания различных примесей. В этом заключается основная трудность получения удовлетворительной воспроизводимости результатов. Другая существенная проблема состоит в разделении особенностей химических реакций и закономерностей явлений переноса. Явления переноса могут проявляться в большей или меньшей степени в зависимости от экспериментальных условий протекания процесса [7].

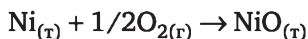
### 6.1. Реакции на границе твердое тело — газ и твердое тело — жидкость

Гетерогенные реакции этого типа широко используются в химической технологии. К ним относятся реакции горения твердого и жидко-

го топлива, окисления металлов, восстановления металлов из оксидов и сульфидов, реакции, идущие на поверхности твердых катализаторов.

Приведем примеры некоторых типов гетерогенных реакций.

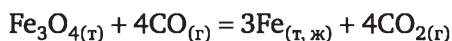
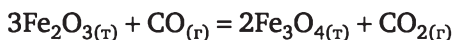
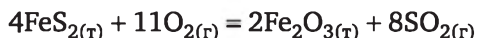
1. Реакция окисления металла ( $T_1 + \Gamma \rightarrow T_2$ ):



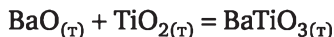
2. Реакция разложения карбоната кальция ( $T_1 \rightarrow T_2 + \Gamma$ ):



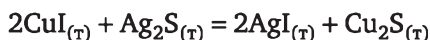
3. Реакции обжига и восстановления, играющие важную роль в металлургии ( $T_1 + \Gamma_1 \rightarrow T_2 + \Gamma_2$ ):



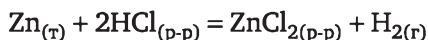
4. Реакции с участием трех твердых фаз ( $T_1 + T_2 \rightarrow T_3$ ):



5. Реакции двойного обмена в твердой фазе ( $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + T_4$ ):



6. Взаимодействие металлического цинка с раствором соляной кислоты ( $T_1 + Ж_1 \rightarrow Ж_2 + \Gamma$ ):



В гетерогенных реакциях, как правило, можно выделить по меньшей мере три стадии: 1 — перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, т. е. в реакционную зону; 2 — собственно химическое взаимодействие; 3 — перенос продуктов реакции из реакционной зоны.

Могут быть и другие стадии, например, адсорбция и десорбция; дополнительные химические превращения продукта реакции у поверхности твердого тела: комплексообразование, димеризация, протонирование.

Скорость всего процесса определяется лимитирующей стадией. Если скорость собственно химического взаимодействия значительно больше скоростей подвода реагентов к реакционной зоне и отвода продуктов, то общая скорость процесса будет определяться скоростями переноса реагентов и продуктов реакции в реакционную зону и из нее, и для самопроизвольных термически инициируемых реакций будет определяться процессами переноса веществ. В этом случае говорят, что реакция протекает в диффузионном режиме или находится в диффузионной области.

Перенос вещества к границе между фазами может осуществляться за счет конвекции и диффузии. *Конвекцией* называется перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с твердой поверхностью может происходить из-за разной плотности раствора в объеме раствора и вблизи поверхности твердого тела, что вызывается неодинаковой концентрацией или температурой раствора. Конвекцию можно создавать также перемещением твердого тела в растворе или раствора вблизи поверхности твердого тела (вращение твердого тела, перемешивание раствора).

*Диффузия* — это направленное перемещение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Подвод вещества диффузией определяется *первым законом Фика*, согласно которому количество  $dn$  вещества, продиффундировавшего через площадку  $S$  в направлении от большей концентрации к меньшей, пропорционально времени  $dt$  и градиенту концентрации ( $dC/dx$ ):

$$dn = -DS \frac{dC}{dx} dt.$$

Коэффициент  $D$  называется *коэффициентом диффузии*. Он зависит от природы диффундирующего вещества и среды, а также от температуры.

В том случае, когда собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, т. е. диффузия протекает сравнительно быстро, то говорят, что реакция протекает в *кинетическом режиме* или находится в *кинетической области*. В том случае, когда скорости реакции и диффузии приблизительно равны, то говорят о *переходном режиме* или *переходной области* гетерогенной реакции.

При повышении температуры лимитирующая стадия и соответственно механизм гетерогенной реакции могут измениться. Это связано с разным характером зависимости константы скорости химической реакции  $k$  и коэффициента диффузии от температуры. Константа скорости химической реакции зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_x/RT} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_x}{RT},$$

где  $E_x$  — энергия активации гетерогенной реакции. Зависимость коэффициента диффузии от температуры определяется аналогичным выражением:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_D/RT} \quad \text{или} \quad \ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT},$$

где  $E_D$  — энергия активации процесса диффузии.

Предположим, что при низкой температуре лимитирующей стадией гетерогенного процесса является химическая реакция (кинетическая



область). При повышении температуры константа скорости химической реакции быстро увеличивается и, начиная с некоторой температуры, когда скорость реакции станет больше скорости диффузии, лимитирующей стадией становится диффузионный процесс (диффузионная область). При этом происходит постепенный переход из кинетической области гетерогенного процесса в диффузионную. Для гетерогенной реакции типичная форма зависимости логарифма скорости  $\ln r$  от  $(1/T)$  приведена на рис. 6.1.

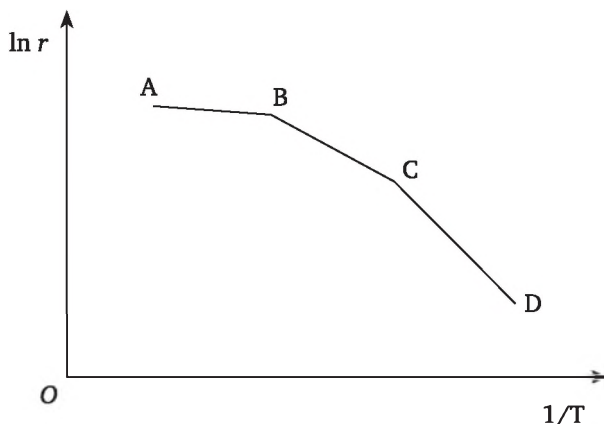


Рис. 6.1. Зависимость логарифма скорости гетерогенной реакции от  $1/T$

При повышении температуры на графике изменяется тангенс угла наклона от  $(-E_x/R)$  (прямая DC) до  $(-E_D/R)$  (прямая AB). По величине энергии активации можно судить о механизме процесса. Для диффузионного процесса энергия активации имеет значения в пределах 5—20 кДж/моль. В кинетической области энергия активации обычно равна 50—200 кДж/моль. В промежуточной области (прямая BC) гетерогенная реакция контролируется как диффузией, так и химической реакцией на границе раздела фаз.

## 6.2. Скорость гетерогенной реакции

При количественном описании гетерогенного процесса существуют разные подходы к определению скорости реакции. В одном из них используют понятие поверхностной концентрации.

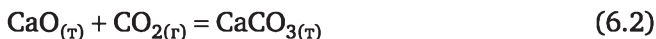
*Скорость гетерогенной химической реакции измеряется изменением поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), участвующих в реакции, за единицу времени:*

$$r = \pm \frac{dC_s}{dt}. \quad (6.1)$$

Здесь  $C_s$  — поверхностная концентрация вещества — количество молей вещества, приходящееся на единицу реакционной поверхности

(моль/м<sup>2</sup> или моль/см<sup>2</sup>). Размерность скорости гетерогенной реакции [моль/(м<sup>2</sup>·с)] или [моль/(см<sup>2</sup>·с)].

Концентрации веществ в твердом состоянии постоянны, поэтому в кинетическое уравнение гетерогенных реакций они не входят. Например, в реакции



соударения между молекулами CO<sub>2</sub> и твердого вещества могут происходить только на поверхности раздела фаз. В этом случае, в соответствии с основным законом химической кинетики, в выражение скорости реакции будет входить только поверхностная концентрация CO<sub>2</sub> ( $C_{S\text{CO}_2}$ ):

$$r = k \cdot C_{S\text{CO}_2}.$$

Обычно в ходе гетерогенного процесса поверхностная концентрация вещества не может быть измерена непосредственно. На практике экспериментальному измерению доступна лишь объемная концентрация вещества в газовой и жидкой фазах. Поэтому часто вычисляют скорость гетерогенной реакции, используя вместо поверхностной концентрации объемную концентрацию. Например, скорость реакции (6.2) рассчитывают по уравнению

$$r' = k \cdot C_{\text{CO}_2},$$

где  $r'$  — скорость реакции, моль/(л·с);  $k$  — константа скорости, с<sup>-1</sup>;  $C_{\text{CO}_2}$  — объемная концентрация CO<sub>2</sub> в газовой фазе, моль/л.

Измерение скорости гетерогенных реакций в моль/(л·с) приводит к тому, что  $r'$  становится функцией площади реакционной поверхности  $S$ , так как чем больше эта площадь, тем больше число столкновений молекул реагирующих веществ, находящихся в разных фазах гетерогенной системы. Отметим, что при постоянной температуре на единице поверхности раздела фаз число столкновений молекул постоянно. Поэтому при правильном толковании основного закона химической кинетики применительно к гетерогенным реакциям скорость гетерогенной реакции (6.1) не зависит от площади поверхности раздела фаз, так же как скорость гомогенной реакции не зависит от объема системы.

При другом подходе скорость гетерогенной реакции с участием твердого вещества определяют через степень превращения вещества.

*Степень превращения вещества  $\alpha$*  представляет собой относительное изменение количества исходного реагирующего вещества к моменту времени  $t$ :

$$\alpha = \frac{n_0 - n_t}{n_0} = \frac{m_0 - m_t}{m_0},$$

где  $n_0$  — начальное количество исходного вещества, моль;  $n_t$  — количество исходного вещества в момент времени  $t$ , моль;  $m_0$  — начальная масса исходного вещества;  $m_t$  — масса исходного вещества в момент времени  $t$ .

На рис. 6.2 показана типичная кривая зависимости степени превращения от времени. Участок 1 соответствует периоду индукции, когда реакция протекает очень медленно. После индукционного периода следует участок ускорения 2, продолжающийся до точки перегиба (обозначена крестиком). Участок 3 соответствует замедлению реакции.

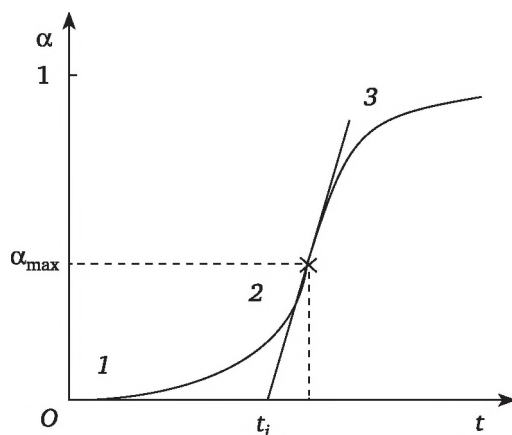


Рис. 6.2. Кинетическая кривая для гетерогенной реакции с участием твердого вещества

Скорость реакции в данный момент определяется по углу наклона касательной в точке кинетической кривой, соответствующей этому моменту времени. Можно отметить, что для многих процессов кривая  $\alpha = f(t)$  имеет S-образный вид (сигмоидная кривая). Пересечение касательной, проведенной в точке перегиба, с осью абсцисс дает значение времени, называемое периодом индукции  $t_i$ .

На рис. 6.3 представлена зависимость скорости реакции от степени превращения твердого реагента. На нем отчетливо видно увеличение скорости реакции, достигающей максимума в момент времени, соответствующий точке перегиба на рис. 6.2.

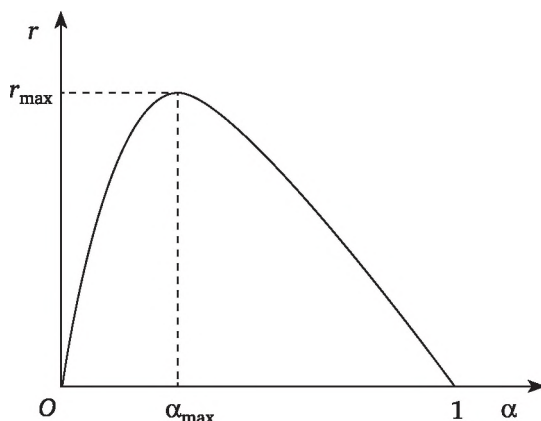


Рис. 6.3. Зависимость скорости гетерогенного процесса от степени превращения твердого реагента

В реакциях, ход которых описывается сигмоидной кривой, продукты реакции не появляются равномерно по всему образцу. Они возникают в виде отдельных островков, зародышей, что схематично показано на рис. 6.4. Обычно процесс образования зародышей происходит на поверхности твердого реагента.

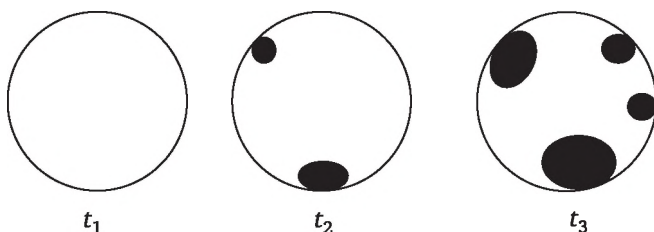


Рис. 6.4. Схема образования зародышей при протекании гетерогенной реакции с участием твердого реагента

Рассмотрим гетерогенную реакцию, в которой отвод продуктов происходит быстро и скорость процесса определяется двумя первыми стадиями. Пусть достигнут квазистационарный режим, при котором скорость подвода вещества  $r_{\text{диф}}$  равна скорости его расходования в результате химической реакции  $r_p$ :

$$r_{\text{диф}} = r_p.$$

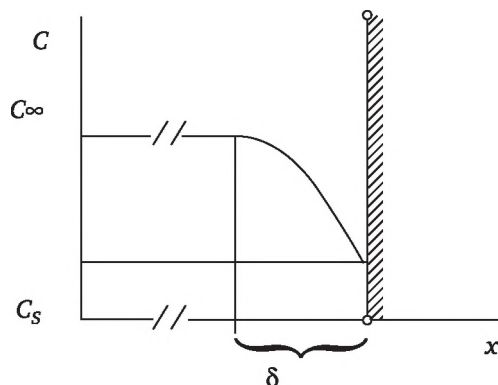
Рассмотрим наиболее простой случай, когда скорость реакции описывается уравнением первого порядка:

$$r_p = k \cdot C_s,$$

где  $C_s$  — концентрация вещества на поверхности раздела фаз. Предположим, что поверхность равнодоступна. Схематическое распределение концентраций в рассматриваемом случае представлено на рис. 6.5. Здесь  $x$  — координата поверхности раздела фаз. Левее поверхности раздела находится фаза, из которой происходит диффузия реагирующего вещества. Концентрация его в основной части объема обозначена  $C_\infty$ . Так как точное значение градиента концентрации на поверхности раздела фаз найти нельзя, принимают, что он равен

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_x \cong \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_s - C_\infty}{\delta},$$

где  $\delta$  — толщина слоя, в котором происходит основное изменение концентраций.



**Рис. 6.5. Распределение концентрации вблизи поверхности раздела фаз при гетерогенной реакции**

Тогда из закона Фика получим для количества вещества, подводимого в единицу времени к единице поверхности раздела:

$$\frac{dn}{S \cdot dt} = \frac{D}{\delta} \cdot (C_{\infty} - C_s).$$

Введя обозначение  $\beta = D/\delta$  и приравнявая количество подведенного и прореагировавшего вещества, получим:

$$\beta \cdot (C_{\infty} - C_s) = k \cdot C_s.$$

Отсюда можно найти концентрацию на поверхности:

$$C_s = \frac{\beta}{k + \beta} \cdot C_{\infty}.$$

Выразим скорость через концентрацию  $C_{\infty}$ :

$$r = \frac{\beta}{k + \beta} \cdot k \cdot C_{\infty} = k^* \cdot C_{\infty}.$$

Таким образом, весь процесс описывается уравнением первого порядка с эффективной константой скорости  $k^* = \frac{\beta \cdot k}{\beta + k}$ .

Рассмотрим следующие предельные случаи.

1.  $k < \beta$ , т. е. диффузия происходит быстрее химической реакции. В этом случае  $k^* \approx k$  и  $r = k \cdot C_{\infty}$ . Реакция идет в *кинетической области*.

2.  $k \gg \beta$ , т. е. диффузия происходит медленнее, чем химическая реакция. Тогда  $k^* \approx \beta$  и  $r = \beta \cdot C_{\infty}$ . Тоже первый порядок, но константой скорости процесса служит константа скорости диффузии. Реакция протекает в *диффузионной области*.

Когда  $k$  и  $\beta$  соизмеримы друг с другом, наблюдается *переходная область*. При этом с повышением температуры скорость химической реакции увеличивается и процесс сдвигается в диффузионную область. С другой стороны, увеличение интенсивности перемешивания приводит к увеличению скорости диффузии (вследствие уменьшения  $\delta$ ) и сдвигу процесса в кинетическую область. Полезно иметь в виду, что для газов коэффициент диффузии зависит от давления (обратно пропорционален давлению). Поэтому уменьшение давления увеличивает вероятность протекания реакции в кинетической области.

При кинетическом анализе гетерогенных химических реакций надо быть уверенным, что процесс идет в кинетической области. Критерием этого служит сильная зависимость скорости процесса от температуры  $T$  и отсутствие зависимости от условий перемешивания.

В приведенном выше анализе рассматривались скорости в расчете на единицу площади поверхности раздела фаз. Для перехода к экспериментально наблюдаемым величинам скорости (изменение количества исходного вещества в единицу времени в единице объема фазы, в которой находится это вещество) надо умножить  $r$  на отношение  $S/V$ , где  $S$  — площадь поверхности раздела фаз;  $V$  — объем фазы, в которой находится исходное вещество.

### 6.3. Твердофазные реакции

Реакции между веществами в твердой фазе и реакции полиморфных превращений называются *твердофазными*.

Рассмотрим реакции, происходящие между различными кристаллическими веществами на границе их раздела. Подобные реакции существенно отличаются от реакций, проходящих в жидкой или газовой фазах. Различие обусловлено тем, что атомы, ионы или молекулы кристаллических фаз значительно менее подвижны, и взаимодействие возможно лишь в местах контакта реагирующих веществ. При этом на границе раздела двух реагирующих веществ образуется слой продукта и дальнейшее прохождение твердофазной реакции зависит от скорости диффузии взаимодействующих веществ через этот слой. Заметим, что продукт тоже участвует в процессах диффузии. Это обстоятельство делает механизм протекания твердофазного процесса еще более сложным.

Твердофазная реакция возможна, т. е. может протекать самопроизвольно, если изменение энергии Гиббса  $\Delta G < 0$ . Изменения энтальпий твердофазных реакций очень малы по сравнению с изменениями энтальпий реакций, в которых хотя бы один из реагентов или продуктов не является твердой фазой. Твердофазные взаимодействия сопровождаются также малыми изменениями энтропии, поскольку в твердых фазах реагентов более высокая степень упорядоченности по сравнению с газо- и жидкофазными веществами. В качестве приме-

ра в табл. 6.1 представлены значения изменения энтальпии и энтропии некоторых твердофазных реакций.

Таблица 6.1

**Стандартные изменения энтальпий и энтропий некоторых гетерогенных реакций**

| Реакция  | $\Delta_r H^\circ_{298}$ , кДж/моль | $\Delta_r S^\circ_{298}$ , Дж/(моль·К) |
|--|-------------------------------------|--|
| $\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{FeO}$             | –265                                | –69,9                                  |
| $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ | –30                                 | –1,6                                   |
| $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$                      | –911                                | –182                                   |
| $\text{Si} + \text{C}_{(\text{графит})} = \text{SiC}$        | –66                                 | –7,9                                   |

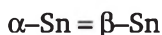
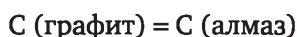
Другой характерной особенностью твердофазных реакций является их *топохимический характер*, т. е. локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов и продуктов. В отличие от этого в газо- и жидкофазных системах при интенсивном перемешивании эффективные столкновения молекул реагентов могут происходить в любой точке пространства, занимаемого системой.

Важнейшие типы твердофазных реакций можно выразить следующими схемами:

- 1)  $T_1 \rightarrow T_2$ ;
- 2)  $T_1 + T_2 \rightarrow T_3$ ;
- 3)  $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + T_4$ ,

где  $T_i$  — твердофазный реагент или продукт.

Типичным примером реакций типа (1) являются полиморфные превращения простых и сложных веществ, широко используемые при создании неорганических материалов. Примеры:



Реакции типа (2) широко используются для синтеза многочисленных функциональных материалов. Типичным примером может служить синтез ферритов — магнитных диэлектриков, например по реакции

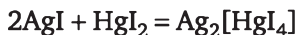


Реакции типа (3) очень важны при эксплуатации композиционных материалов, когда взаимодействуют матрица и наполнитель. Реакции этого типа необходимо учитывать также при получении гетероструктур специальными методами (например, плазменным или лазерным напылением), при этом возможно взаимодействие покрытия с подложкой, на которую это покрытие наносится. В обоих случаях реакции типа (3) нежелательны и их пытаются избежать, подбирая соответствующие компоненты и учитывая условия эксплуатации.



При протекании твердофазных процессов особую роль играют наличие дефектов в кристаллах реагирующих веществ и скорость диффузии, которая обеспечивает подход реагентов друг к другу (т. е. скорость переноса веществ через слой продукта). Для осуществления реакции между твердыми веществами необходимо обеспечить доступ реагентов друг к другу и отвод продуктов. Реакция практически не проходит, если исходные вещества не способны перемещаться навстречу друг другу через слой продуктов.

Например, при взаимодействии йодидов серебра и ртути(II) с образованием комплексной соли



обе частицы — катионы серебра  $\text{Ag}^+$  и ртути  $\text{Hg}^{2+}$  — диффундируют через слой продукта, и количества исходных веществ уменьшаются за счет роста слоя продукта (рис. 6.6). На поверхностях раздела слоя продукта и двух исходных веществ протекают реакции:

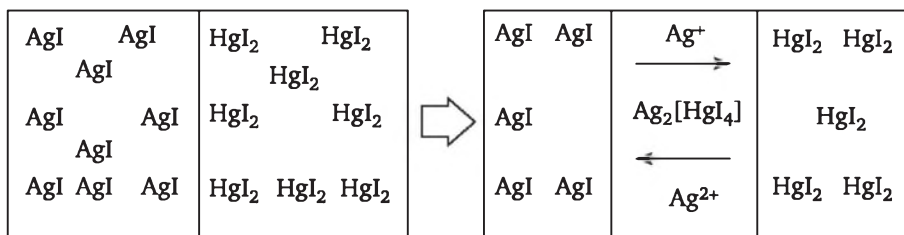
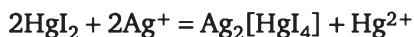


Рис. 6.6. Схема, поясняющая механизм твердофазной реакции

Материал, изложенный в этом разделе, свидетельствует о чрезвычайной сложности гетерогенных процессов. Поэтому при их изучении и применении необходимо учитывать влияние многих факторов.

## Контрольные вопросы и задания

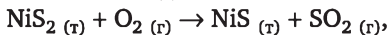
1. Назовите основные стадии гетерогенных реакций.
2. Какие подходы используют для определения скорости гетерогенных реакций?
3. Что называется диффузией?
4. Что называется кинетическим режимом гетерогенной реакции?
5. Что называется диффузионным режимом гетерогенной реакции?
6. Сформулируйте первый закон Фика.
7. В каком режиме протекает гетерогенная реакция, если известно, что скорость процесса сильно зависит от температуры и слабо зависит от интенсивности перемешивания в системе?



8. В чем особенность применения основного закона химической кинетики к гетерогенным реакциям?

9. Какой порядок имеет реакция, лимитируемая диффузией?

10. Какой вид имеет кинетическое уравнение для гетерогенной реакции

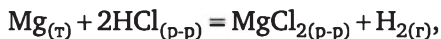


если известно, что при определенных условиях общий порядок реакции равен 0,5?

11. Какие факторы влияют на скорость твердофазных реакций?

## Примеры решения задач

**Пример 6.1.** Определить, как изменится скорость гетерогенной реакции 2-го порядка



если концентрацию HCl увеличить в 4 раза?

*Решение.* Так как реакция гетерогенная, то в кинетическое уравнение не будет входить концентрация твердого вещества, и оно будет иметь следующий вид:

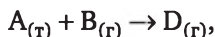
$$r = k \cdot C_{\text{HCl}}^2.$$

Обозначим концентрацию HCl через  $C_1 = x$ , тогда после увеличения концентрации она станет равной  $C_2 = 4x$ . Подставим эти концентрации в кинетическое уравнение и запишем выражение для отношения скоростей:

$$r_1 = k \cdot x^2; \quad r_2 = k \cdot (4x)^2; \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{k \cdot (4x)^2}{k \cdot x^2} = 16.$$

Таким образом, скорость реакции увеличится в 16 раз.

**Пример 6.2.** Определить порядок гетерогенной реакции



если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 3 раза скорость реакции возросла в 5,2 раза.

*Решение.* Так как реакция гетерогенная, то в кинетическое уравнение не будет входить концентрация твердого вещества, и оно будет иметь следующий вид:

$$r = k \cdot C_{\text{В}}^n.$$

Обозначим концентрацию вещества В для первого случая через  $C_{\text{В}1} = x$ , тогда после увеличения концентрации она станет равной  $C_{\text{В}2} = 3x$ . Подставим эти концентрации в кинетическое уравнение и запишем выражение для отношения скоростей:

$$r_1 = k \cdot x^n; \quad r_2 = k \cdot (3x)^n;$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k \cdot (3x)^n}{k \cdot x^n} = 3^n.$$

Прологарифмируем это выражение и найдем порядок реакции  $n$ :

$$\lg \frac{r_2}{r_1} = n \cdot \lg 3, \quad n = \frac{\lg \frac{r_2}{r_1}}{\lg 3} = \frac{\lg 5,2}{\lg 3} = \frac{0,716}{0,477} = 1,5.$$

В данном случае частный порядок реакции по веществу В и общий порядок реакции совпадают.

**Пример 6.3.** Гетерогенная реакция окисления меди проходит в диффузионном режиме при  $T = 773$  К. Определить коэффициент диффузии кислорода, если за один час образовалась оксидная пленка  $\text{Cu}_2\text{O}$  толщиной  $\delta = 5 \cdot 10^{-7}$  м. Плотность ее  $\rho = 6,1$  г/см<sup>3</sup>. Давление считать равным  $10^5$  Па.

*Решение.* Используем уравнение первого закона Фика для диффузионного режима гетерогенной реакции:

$$\frac{dn}{Sdt} = D \frac{C}{\delta}.$$

Поскольку  $\delta$  является функцией времени, то необходимо преобразовать это выражение. Найдем  $d\delta$ :

$$d\delta = \frac{dV}{S} = \frac{dm}{\rho \cdot S} = \frac{dn \cdot M}{\rho \cdot S},$$

где  $V$  — объем оксида;  $m$  — масса кислорода в оксидной пленке;  $M$  — молярная масса кислорода;  $\rho$  — плотность пленки;  $S$  — площадь окисления. Тогда получаем:

$$\frac{dn}{Sdt} = \frac{\rho \cdot d\delta}{M \cdot dt} = D \frac{C}{\delta}, \quad \delta \cdot d\delta = D \frac{M \cdot C}{\rho} dt.$$

После интегрирования получаем соотношение

$$\delta^2 = 2D \frac{M \cdot C}{\rho} t,$$

где  $C$  — концентрация кислорода в воздухе. Далее получаем выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{\delta^2 \cdot \rho}{2M C t}.$$

Рассчитываем молярную концентрацию кислорода:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{p_{O_2}}{RT} = \frac{0,21 \cdot 10^5}{8,31 \cdot 773} = 3,11 \text{ моль/м}^3,$$

где  $p_{O_2} = 0,21 \cdot 10^5$  Па — давление кислорода в воздухе. Теперь вычисляем коэффициент диффузии:

$$D = 25 \cdot 10^{-14} \cdot 6100 / 2 \cdot 32 \cdot 10^{-3} \cdot 3,11 \cdot 3600 = 2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

**Пример 6.4.** Определить скорость растворения куска мрамора в 1,0 М растворе соляной кислоты:



если концентрация кислоты через 1 ч уменьшилась в 4 раза. Известно, что это реакция первого порядка.

*Решение.* Если кислота поступает к твердому телу за счет диффузии, то ее концентрация вблизи твердой поверхности из-за быстрой реакции практически падает до нуля. В этом случае скорость растворения определяется по изменению концентрации кислоты в объеме:

$$r = k \cdot C,$$

где  $C = C_0 - C_x$  — концентрация кислоты в объеме в данный момент времени. В этом случае константу скорости определим из уравнения

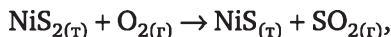
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{60} \ln \frac{1,00}{0,25} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

а скорость реакции — из уравнения:

$$r = k \cdot C = 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,25 = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(л·мин)}.$$

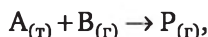
## Задачи

**6.1.** Записать кинетическое уравнение для гетерогенной реакции



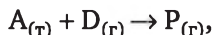
если известно, что при определенных условиях общий порядок реакции равен 0,5.

**6.2.** Написать кинетическое уравнение для гетерогенной реакции



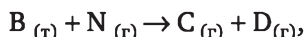
если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 2 раза скорость реакции возрастает 1,4 раза.

**6.3.** Рассчитать скорость гетерогенной реакции



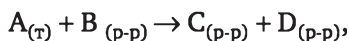
если известно, что общий порядок реакции  $n = 1,5$ , константа скорости  $k = 0,3$ , концентрация  $C_D = 0,4$  моль/л. Указать размерность константы скорости, если время измеряется в минутах.

6.4. Рассчитать скорость гетерогенной реакции



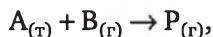
если известно, что порядок реакции равен  $n = 0,5$ , константа скорости  $k = 0,02$ , концентрация  $C_N = 0,3$  моль/л. Указать размерность константы скорости, если время измеряется в минутах.

6.5. Определить, как изменится скорость гетерогенной реакции



если начальную концентрацию вещества В увеличить в 4 раза. Порядок реакции равен  $n = 1,5$ . Указать размерность константы скорости, если время измеряется в минутах.

6.6. Определить порядок гетерогенной реакции



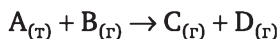
если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 3 раза скорость реакции возрастает 9 раз.

6.7. Написать кинетическое уравнение для прямой гетерогенной реакции



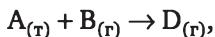
если известно, что при определенных условиях скорость реакции не зависит от парциального давления водорода. Определить, как изменится скорость реакции, если концентрацию водорода увеличить в 2 раза.

6.8. Известно, что гетерогенная реакция



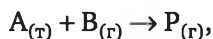
является реакцией 2-го порядка. Записать кинетическое уравнение реакции и определить, как изменится скорость реакции, если концентрацию вещества В увеличить в 5 раз.

6.9. Записать кинетическое уравнение для гетерогенной реакции



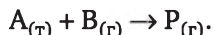
если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 3 раза скорость реакции возросла в 5,2 раза.

6.10. Записать кинетическое уравнение для гетерогенной реакции



если известно, что при увеличении концентрации вещества В в 2,4 раза скорость реакции возросла в 1,55 раза. Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в системе в 4 раза?

6.11. Между веществами А и В протекает гетерогенная реакция второго порядка по схеме



Исходная смесь содержала по 0,5 моль веществ А и В в реакторе объемом 2 л. Определить, как изменится скорость реакции к моменту времени, когда в реакторе останется 0,2 моль вещества В.

6.12. Энергия активации процесса восстановления меди из сульфида



в интервале температур 1073—1173 К составляет 54,5 кДж/моль, а кинетическое уравнение имеет вид  $\alpha = k\sqrt{t}$ , где  $\alpha$  — степень превращения. Определить значение  $\alpha$  при  $T = 1173$  К и  $t = 15$  мин, если при  $T = 1073$  К и  $t = 10$  мин  $\alpha = 5$  %.

6.13. Окисление сульфида молибдена проходит в диффузионном режиме в условиях стационарной диффузии. Скорость окисления при температуре 873 К равна 168 мг/(см<sup>2</sup>·мин). Оценить величину диффузионного газового слоя на границе сульфида с воздухом ( $p = 10^5$  Па). Зависимость коэффициента диффузии кислорода от температуры описывается уравнением:  $D(\text{O}_2) = 0,18 (T/273)^{1,7}$ , см<sup>2</sup>/с.

## Глава 7

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Катализ является важным разделом химической кинетики, который имеет практическое значение и динамично развивается в настоящее время. Гомогенные и гетерогенные катализаторы широко используются в промышленности основного органического синтеза, в нефтехимической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности. Например, в нефтехимической промышленности более половины добываемой нефти перерабатывается с помощью каталитических процессов в моторное топливо, различные мономеры для получения полимерных волокон и пластмасс. С помощью каталитических процессов производится около 80 % продукции.

Термин «катализ» был введен шведским ученым Берцелиусом в 1835 г. в работе, обобщавшей уже известные факты ускорения реакций. К тому времени химики уже знали о влиянии на протекание многих реакций веществ, участие которых в химических превращениях явно не проявляется.

В то время уже были известны такие примеры каталитических реакций, как дегидратация спиртов на глине (Пристли, 1783; Дейхман, 1797); этерификации уксусной кислоты в присутствии минеральных кислот (Шееле, 1797); влияние оксидов азота на окисление диоксида серы (Дезорм, Клеман, 1806); разложение аммиака и пероксида водорода под влиянием различных твердых веществ (Тенар, 1813–1818); окисление углеводородов до оксида углерода и водорода при комнатной температуре в присутствии платины (Дэви, 1817; Доберейнер, 1821); быстрое горение водорода в присутствии измельченной платины (Доберейнер, 1821).

После обобщений Берцелиуса были развернуты систематические исследования явлений катализа. Основой первого промышленного процесса с использованием гетерогенного катализа явился процесс Дикона — получение хлора окислением хлористого водорода при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в присутствии солей меди, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



Отметим основные области применения каталитических технологий.

К наиболее крупным отраслям промышленности, использующим каталитические процессы, относится переработка нефти с получением

различных видов топлива и сырья для химической промышленности (этилен, пропилен, бутилен, амилены, диены, ароматические соединения, парафины). Классическими примерами каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии являются каталитический крекинг высококипящих нефтяных фракций (алюмосиликатные катализаторы), гидрокрекинг (Ni, Co, Mo, Pt на носителях), каталитический риформинг бензиновых фракций (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt — Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), алкилирование изопарафинов олефинами (кислотные катализаторы), скелетная изомеризация парафинов (Pt, Pd, Rh на цеолитах).

Широко используются каталитические процессы в основном органическом синтезе (различные классы органических соединений, мономеров) и синтезе полимеров.

К важным промышленным каталитическим процессам получения неорганических веществ относятся синтез аммиака, контактный метод получения серной кислоты, получение азотной кислоты из аммиака, получение серы окислением сероводорода.

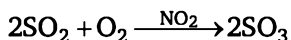
В настоящее время возросла роль катализаторов при разработке экологически безопасных технологий. Очистка различных газовых выбросов и промышленных сточных вод от вредных для живой природы веществ эффективно решается сегодня каталитическими методами.

В связи с этим изучение каталитических процессов и разработка технологии приготовления новых катализаторов является приоритетным направлением в современной науке и технике. Целенаправленный поиск катализаторов невозможен без экспериментального изучения механизмов каталитических реакций и развития теоретических представлений катализа [7].

## 7.1. Основные понятия катализа

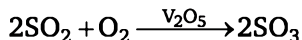
Достаточно полное определение катализа предложил академик Г. К. Боресков: «Катализом называется ускорение химических реакций в присутствии определённых веществ, многократно химически взаимодействующих с реагентами, но не входящих в состав продуктов реакции».

Все каталитические процессы подразделяют на две группы. К *гомогенному катализу* относятся процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе и образуют гомогенную систему, например, некоторые газофазные каталитические реакции, многие каталитические реакции в растворах. Примером гомогенной каталитической реакции является окисление оксида серы(IV) кислородом в присутствии оксида азота(IV):



При *гетерогенном катализе* катализатор представляет самостоятельную фазу, граничащую с фазой реагентов. В этом случае каталити-

ческая реакция протекает на поверхности раздела фаз: газ — твердое тело, жидкость — твердое тело, жидкость — газ. Наибольшее практическое значение имеют каталитические реакции, когда катализатор находится в твердой фазе, а реагенты — в жидкой или газообразной. Примером гетерогенного каталитического процесса является окисление оксида серы(IV) кислородом в присутствии оксида ванадия(V):



Специфика гетерогенных каталитических процессов определяется двумя обстоятельствами.

1. Особенности взаимодействия реагирующих молекул с поверхностью катализатора. Установлено, что в гетерогенном катализе значительную роль играет адсорбция реагирующих молекул на поверхности катализатора (см. подп. 7.5). Гетерогенный катализатор, благодаря промежуточному взаимодействию с реагирующими веществами, способствует протеканию реакции по новому энергетически выгодному пути.

2. Первичный каталитический процесс идет на поверхности раздела фаз в очень ограниченном реакционном объеме системы. Поэтому во многих гетерогенных каталитических реакциях существенную роль играют процессы переноса (диффузии) реагентов к поверхности раздела фаз и отвод от нее продуктов реакции.

В особую группу выделяют *ферментативные каталитические реакции*, что связано с происхождением катализаторов, называемых ферментами. *Ферменты* (или *энзимы*) — это специфические вещества, как правило, белковой природы, выполняющие каталитические функции в биологических системах. Они отличаются от обычных катализаторов высокой активностью, уникальной селективностью и работают при температуре живого организма. Ферментативный катализ занимает промежуточное положение между гомогенным и гетерогенным катализом, поэтому его часто относят к микрогетерогенному катализу.

Можно выделить следующие общие закономерности каталитических реакций.

1. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия. Он в одинаковой степени изменяет константы скорости прямой и обратной реакций и только ускоряет наступление равновесия. Катализатор не входит в состав исходных веществ и продуктов реакции и не может оказать влияние на изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G$ , являющейся функцией состояния. Следовательно, он не может вызвать протекание реакций, для которых в данных условиях  $\Delta_r G > 0$ , а может увеличить скорость реакции в том случае, если  $\Delta_r G < 0$ .

2. Катализатор принимает химическое участие в реакции. Действие катализатора заключается в том, что он образует с реагирующими веществами промежуточный комплекс, который затем разрушается с образованием продуктов реакции, а сам катализатор освобождается и переходит в исходное состояние.



3. Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора (гомогенный катализ) или площади поверхности катализатора (гетерогенный катализ).

4. Основной причиной увеличения скорости в результате катализа является значительное уменьшение энергии активации реакции  $E_a$ .

Например, пероксид водорода в водном растворе медленно разлагается на воду и кислород по уравнению

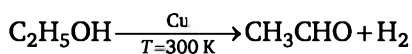
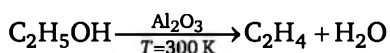


Энергия активации этой реакции составляет 75,6 кДж/моль. В присутствии ионов трехвалентного железа  $\text{Fe}^{3+}$  энергия активации уменьшается до 54,6 кДж/моль. Наименьшее значение энергии активации соответствует каталитическому разложению под действием фермента каталазы — 20 кДж/моль. В его присутствии скорость реакции увеличивается приблизительно в  $10^8$  раз по сравнению с некаталитической реакцией.

Уменьшение энергии активации является не единственной причиной увеличения скорости реакции в присутствии катализатора. В некоторых случаях ускорение процесса обусловлено увеличением предэкспоненциального множителя  $A$ , входящего в уравнение Аррениуса.

5. Катализаторы по своему действию *селективны*, т. е. избирательны. Катализатор увеличивает скорость преимущественно одной из возможных реакций и не влияет заметно на скорость других реакций.

Например, при пропускании паров этанола над оксидом алюминия(III) образуется этилен, а с медным катализатором — ацетальдегид:



Селективность является важным технологическим свойством катализатора, так как ее повышение позволяет уменьшить количество побочных веществ и повысить качество целевого продукта. Селективность катализатора может быть охарактеризована долей реагента, превратившегося в целевой продукт (*интегральная селективность*), или отношением скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям (*дифференциальная селективность*). Наибольшей селективностью (95—100 %) обладают ферменты и некоторые гомогенные катализаторы. Селективность гетерогенных катализаторов обычно не превышает 70 %.

Всем катализаторам в той или иной мере свойственна *специфичность*. Специфичность каталитического действия заключается в том, что реакции данного типа ускоряются катализаторами определенного

химического состава независимо от того, являются они гомогенными или гетерогенными. Так, кислотно-основные реакции ускоряются кислотами или основаниями, а окислительно-восстановительные реакции — переходными металлами и их соединениями. Это явление обусловлено специфичностью химических связей (ковалентной, донорно-акцепторной, водородной). В образовании химической связи с реагентами участвуют лишь определенные группы атомов катализатора. Такую группу атомов принято называть *каталитическим* или *активным центром*.

В гомогенном катализе каждая молекула катализатора может рассматриваться как активный центр. Активные центры гетерогенных катализаторов находятся на поверхности твердого тела и представляют собой один или группу атомов, ионов кристаллической решетки. Более сложное строение имеют активные центры ферментов. Специфичность действия того или иного катализатора определяется химическим составом, строением и структурой его активных центров.

## 7.2. Простейшие механизмы каталитических реакций

Основным положением теории каталитических процессов является представление об образовании неустойчивых промежуточных соединений катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с освобождением катализатора. Для описания механизма каталитических реакций в настоящее время используют две концепции. Одна из них соответствует *слитной* (*одностадийной*) схеме катализа, другая — *стадийной* (*раздельной*) схеме катализа.

Согласно *слитной* схеме катализа, некаталитическая реакция типа



в присутствии катализатора К проходит по схеме



Здесь  $(ABK)^*$  — активированный комплекс исходных веществ и катализатора. Этот процесс в присутствии катализатора проходит в одну стадию, и скорость его описывается кинетическим уравнением:

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_K$$

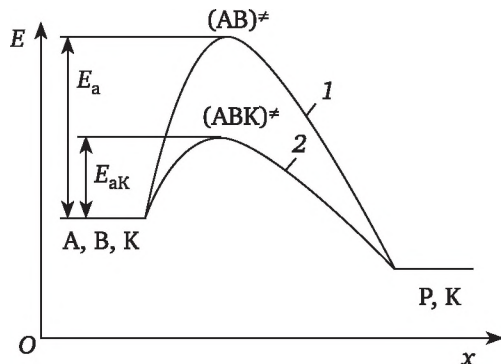
На рис. 7.1 представлена энергетическая диаграмма каталитической реакции, осуществляемой по слитному механизму. В присутствии катализатора процесс идет с меньшей энергией активации (нижняя кривая).

Чаще протекают каталитические реакции, осуществляемые по *стадийной* схеме. В соответствии с этой схемой вещества — реагенты по-

следовательно взаимодействуют, образуя на каждой стадии соответствующий активированный комплекс:

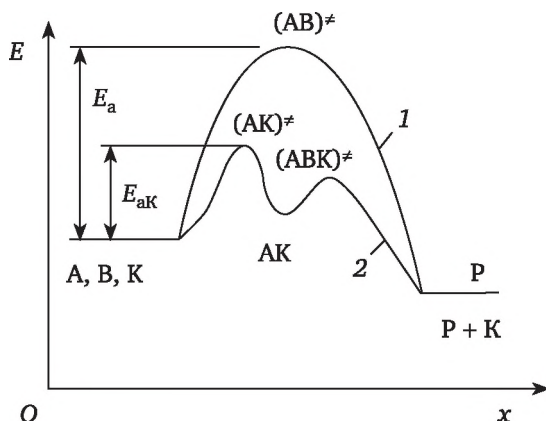
- 1)  $A + K \rightleftharpoons (AK)^{\ddagger} \rightarrow AK$ ;
- 2)  $AK + B \rightarrow (ABK)^{\ddagger} \rightarrow P + K$ .

Согласно записанным уравнениям, промежуточное соединение АК может превратиться по обратной реакции с константой скорости  $k_{-1}$  в исходное вещество и катализатор или в продукты реакции Р и катализатор по второй реакции (константа скорости  $k_2$ ). Соответствующая энергетическая диаграмма представлена на рис. 7.2. Она характеризуется несколькими максимумами (активированные комплексы отдельных стадий) и минимумами (промежуточные соединения).



**Рис. 7.1. Энергетическая диаграмма гомогенной каталитической реакции, протекающей по слитному механизму:**

1 — без катализатора; 2 — с катализатором;  $E_a$  — энергия активации некаталитической реакции;  $E_{aK}$  — энергия активации каталитической реакции;  $(AB)^{\ddagger}$  — активированный комплекс некаталитической реакции;  $(ABK)^{\ddagger}$  — активированный комплекс каталитической реакции;  $x$  — координата реакции



**Рис. 7.2. Энергетическая диаграмма для гомогенной каталитической реакции, протекающей по стадийному механизму:**

1 — некаталитическая реакция; 2 — каталитическая реакция;  $AB^{\ddagger}$  — активированный комплекс некаталитической реакции;  $AK^{\ddagger}$ ,  $ABK^{\ddagger}$  — активированные комплексы каталитической реакции

Каталитические реакции протекают по слитному и стадийному механизмам обычно в разных температурных интервалах. По слитному механизму часто осуществляются гомогенные каталитические реакции при температурах 300—400 К и ферментативные реакции. По стадийной схеме протекают, как правило, гетерогенные каталитические реакции при температурах 600—800 К.

Обе приведенные схемы отражают общую и характерную особенность механизма каталитических реакций, а именно его *цикличность*. В каталитических реакциях один и тот же активный центр или молекула катализатора может многократно ( $10^3$ – $10^{11}$  раз) вступать в химическое взаимодействие с молекулами реагента.

### 7.3. Активность катализаторов

Мерой каталитической активности является число оборотов катализатора. Число циклов, совершаемых на одном активном центре за единицу времени, называют *числом оборотов катализатора*. Для гомогенных катализаторов число оборотов  $n_K$  можно определить, если разделить скорость реакции на молярную концентрацию катализатора:

$$n_K = \frac{r_K}{C_K},$$

где  $r_K$  — скорость реакции, моль/л · с;  $C_K$  — концентрация катализатора, моль/л. Например, для гомогенных кислотно-основных катализаторов при  $T = 298$  К число оборотов составляет  $10^{-7}$ — $10^{-2}$  с $^{-1}$ , а для ферментов —  $10^2$ — $10^5$  с $^{-1}$ .

Для гетерогенных катализаторов число оборотов, как правило, не удается определить, так как природа и число активных центров на поверхности катализатора обычно неизвестны. Поэтому их активность ( $A_K$ ) характеризуют скоростью реакции  $r_K$ , отнесенной к единице площади поверхности катализатора ( $S_K$ ):

$$A_K = \frac{r_K}{S_K}.$$

Активность катализатора зависит от условий протекания процесса: температуры, концентрации реагентов, давления, от природы растворителя, если реакция протекает в жидкой фазе. Поэтому сравнение каталитической активности катализаторов проводят при одинаковых условиях.

Одним из важных отличий гетерогенных катализаторов от гомогенных является зависимость их свойств от условий приготовления и высокая чувствительность к действию небольших количеств посторонних веществ. Добавление некоторых каталитически неактивных веществ иногда значительно увеличивает эффективность катализатора. Такие

вещества называют *промоторами* или *модификаторами*. Например, промоторами железного катализатора при синтезе аммиака являются примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

Присутствие в реакционной системе некоторых веществ даже в очень малом количестве способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. Подобные вещества называют *каталитическими ядами*, а само явление — *отравлением катализатора*. К типичным каталитическим ядам относятся соединения серы ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ , тиофен, тиоспирты), соли ртути, соединения фосфора, мышьяка, свинца. Например, железный катализатор синтеза аммиака полностью теряет каталитические свойства в присутствии 0,1 % серы. Существенная особенность процессов промотирования, модифицирования и отравления состоит в том, что все многообразие действия добавок часто проявляется при их очень малых концентрациях. Воздействие микроколичеств примесей является одной из важнейших характеристик гетерогенного катализа как физико-химического явления.

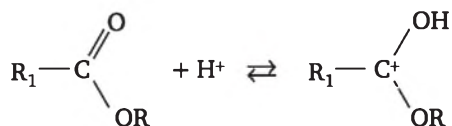
## 7.4. Гомогенный катализ

По характеру промежуточного взаимодействия можно выделить две основные группы каталитических процессов, свойственных как гомогенным, так и гетерогенным каталитическим реакциям. К первой группе относятся процессы, осуществляющиеся по кислотно-основному механизму, а ко второй группе — по окислительно-восстановительному механизму.

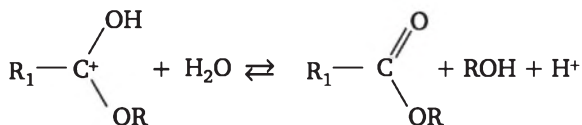
### 7.4.1. Кислотно-основный катализ

Многие гомогенные реакции в растворах катализируются кислотами и основаниями. Примером такой реакции является гидролиз сложных эфиров, который может ускоряться или кислотой, или основанием.

Гидролиз сложных эфиров в кислотной среде включает обратимую стадию присоединения иона водорода к кислороду карбонильной группы за счет донорно-акцепторного взаимодействия с образованием карбоний-катиона:



Карбоний-катион затем реагирует с молекулой воды:

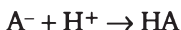


В результате получаются спирт и кислота, а также ион водорода, который вновь вступает в реакцию.

Согласно теории Бренстеда — Лоури, *кислота* — это вещество, способное отдавать ион водорода (протон):

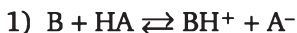


а *основание* — вещество, склонное к присоединению иона водорода:



В этом случае говорят, что частица  $\text{A}^-$  является *сопряженным основанием*.

Рассмотрим вещество В, которое вступает в элементарные реакции с кислотой, основанием или с ними обоими. Например, механизм кислотного катализа можно представить следующей схемой:



Здесь  $\text{HA}$  — кислота ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),  $\text{A}^-$  — сопряженное основание ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ),  $\text{P}_1$  и  $\text{P}_2$  — продукты реакции.

Скорость каталитической реакции равна

$$r = k_K \cdot C_B,$$

где  $k_K$  — константа скорости каталитической реакции. Эту константу можно представить в следующем виде:

$$k_K = k_r + k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-} + k_{\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}} + k_{\text{A}^-} \cdot C_{\text{A}^-}, \quad (7.1)$$

где  $k_r$  — константа скорости некаталитической реакции;  $k_{\text{H}^+}$ ,  $k_{\text{OH}^-}$ ,  $k_{\text{HA}}$ ,  $k_{\text{A}^-}$  — константы скорости каталитических реакций с участием соответствующих частиц.

Выделяют два типа кислотно-основного катализа: специфический и общий кислотно-основной катализ.

Скорость некоторых реакций пропорциональна концентрации иона  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Такие реакции относятся к реакциям со *специфическим кислотно-основным катализом*. В этом случае одна или обе константы ( $k_{\text{H}^+}$  и  $k_{\text{OH}^-}$ ) велики по сравнению с  $k_{\text{HA}}$  и  $k_{\text{A}^-}$ , и уравнение (7.1) упрощается:

$$k_K = k_r + k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}. \quad (7.2)$$

Константы скорости каталитических реакций определяются изменением скоростей в широком интервале значений водородного показателя рН. Рассмотрим реакцию в сильно кислотной среде. Тогда уравнение (7.2) переходит в уравнение

$$k_K = k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}.$$

Логарифмируем это выражение и получаем, учитывая, что  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$  :

$$\begin{aligned} \lg k_K &= \lg k_{\text{H}^+} + \lg C_{\text{H}^+} \quad \text{или} \\ \lg k_K &= \lg k_{\text{H}^+} - \text{pH}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Таким образом, в интервале значений pH, отвечающих кислой среде, зависимость  $\lg k_K$  от pH линейна с тангенсом угла наклона, равным  $-1$ .

В сильно основном растворе уравнение (7.3) переходит в уравнение

$$k_K = k_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-} \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}},$$

где  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  — ионное произведение воды. Логарифмирование этого выражения приводит к уравнению

$$\lg k_K = \lg(k_{\text{OH}^-} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}) + \text{pH}.$$

Таким образом, зависимость  $\lg k_K$  от pH в сильно основной среде линейна с тангенсом угла наклона, равным  $+1$ . В области промежуточных значений pH  $\lg k_K$  становится независимым от концентраций  $C_{\text{H}^+}$  и  $C_{\text{OH}^-}$ . В этом случае  $k_K$  зависит только от  $k_r$ , но не от pH. На рис. 7.3 представлена зависимость  $\lg k_K$  от pH для гидролиза сложных эфиров. Из рисунка видно, что каталитическое действие на эту реакцию оказывают и кислота, и основание.

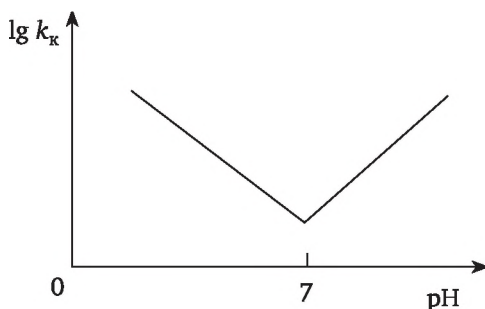


Рис. 7.3. Зависимость константы скорости реакции гидролиза сложных эфиров от pH среды

Реакции, катализируемые всеми кислотами и основаниями, относятся к случаю *общего кислотно-основного катализа*. Если применяют такие условия, когда концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  не влияют на скорость, т. е. если константами  $k_{\text{H}^+}$  и  $k_{\text{OH}^-}$  можно пренебречь, скорость многих реакций зависит от концентраций недиссоциированной кислоты и сопряженного основания  $\text{A}^-$ . Считая, что вклад некаталитической реакции в скорость процесса мал, вместо выражения (7.1) получим уравнение

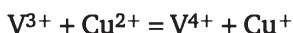
$$k_K = k_{\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}} + k_{\text{A}^-} \cdot C_{\text{A}^-}.$$



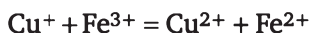
#### 7.4.2. Окислительно-восстановительный катализ

Определяющей стадией многих окислительно-восстановительных реакций является перенос электрона от одного реагента к другому. Этот процесс в ряде случаев протекает медленно. Тогда применяют катализаторы, ускоряющие стадию переноса электрона. К реакциям окислительно-восстановительного типа относят разложение пероксида водорода, гидрирование, окисление органических соединений молекулярным кислородом.

Часто встречается катализ ионных окислительно-восстановительных реакций. При этом ион-катализатор ускоряет реакцию, если в восстановленной форме он реагирует быстрее с окислителем, а в окисленной форме быстрее реагирует с восстановителем по сравнению с протеканием некаталитической реакции. Например, ионы меди(II) ускоряют реакцию  $V^{3+}$  с  $Fe^{3+}$ . На первой медленной стадии происходит окисление ионов ванадия  $V^{3+}$ :



На второй быстрой стадии ионы  $Cu^{+}$  восстанавливают ионы железа  $Fe^{3+}$ :

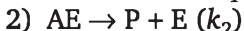
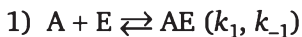


Кинетическое уравнение каталитической реакции соответствует кинетическому уравнению первой (медленной) стадии:

$$r = k \cdot C_{V^{3+}} \cdot C_{Cu^{2+}}.$$

#### 7.4.3. Уравнение Михаэлиса — Ментен\*

Рассмотрим вывод кинетического уравнения для гомогенного каталитического процесса на примере реакции превращения вещества (субстрата) А в продукт Р в присутствии катализатора Е, которое осуществляется по схеме:



Обычно концентрация промежуточного соединения АЕ значительно меньше суммы концентраций реагента и продукта. Поэтому воспользуемся методом квазистационарных концентраций:

$$\frac{dC_{AE}}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_E - k_{-1} \cdot C_{AE} - k_2 \cdot C_{AE} = 0.$$

Отсюда выражаем концентрацию промежуточного соединения:

$$C_{AE} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_E}{k_{-1} + k_2}.$$



Учтем, что  $C_E + C_{AE} = C_{E0}$ , где  $C_{E0}$  — начальная концентрация катализатора, и получим соотношение:

$$C_{AE} = \frac{C_A \cdot C_{E0}}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + C_A}. \quad (7.6)$$

Скорость получения продукта равна

$$r = \frac{dC_P}{dt} = k_2 C_{AE} = \frac{k_2 C_A C_{E0}}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + C_A} = \frac{k_2 C_A C_{E0}}{K_M + C_A}. \quad (7.7)$$

Величина  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  называется *константой Михаэлиса*. Когда

$C_A \ll K_M$ , скорость образования продукта прямо пропорциональна  $C_A$ . Если  $C_A \gg K_M$ , то скорость образования продукта не зависит от  $C_A$  и имеет максимальную величину:

$$r_m = k_2 \cdot C_{E0}. \quad (7.8)$$

В обоих случаях скорость имеет первый порядок относительно концентрации катализатора. Используя обозначение  $r_m$ , уравнение (7.7) можно записать в следующем виде:

$$r = \frac{dC_P}{dt} = \frac{r_m C_A}{K_M + C_A}. \quad (7.9)$$

Это уравнение называют *уравнением Михаэлиса — Ментен*. Оно описывает реакции катализа кислотами, щелочами, металлокомплексными, органическими соединениями, ферментами. Зависимость скорости от концентрации субстрата показана на рис. 7.4.

Х. Лайнуивер и Д. Берк предложили для определения  $r_m$  и  $K_M$  преобразовать уравнение (7.9) следующим образом:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M + C_A}{r_m C_A} = \frac{K_M}{r_m C_A} + \frac{1}{r_m}.$$

В координатах  $\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{C_A}\right)$  должна получаться прямая линия с танген-

сом угла наклона  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{K_M}{r_m}$ ; на оси ординат она отсекает отрезок, рав-

ный  $\frac{1}{r_m}$ , а на оси абсцисс — отрезок, равный  $\left(-\frac{1}{K_M}\right)$ .

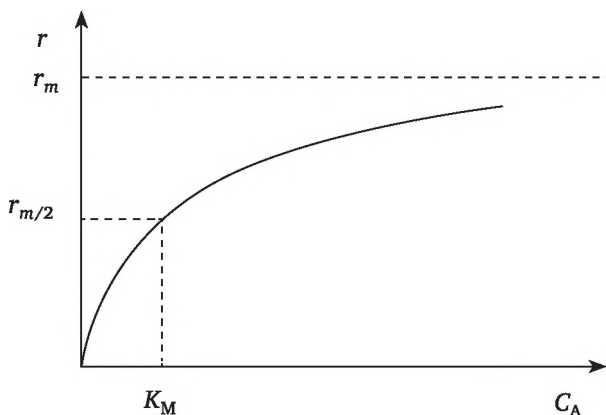


Рис. 7.4. Зависимость скорости каталитической реакции от концентрации субстрата согласно уравнению Михаэлиса — Ментен

Дж. Иди предложил другое преобразование уравнения (7.9):

$$r = r_m - K_M \frac{r}{C_A}.$$

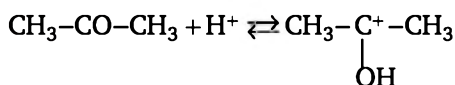
В этом случае величину  $K_M$  можно найти по наклону линейной зависимости  $[r - (r / C_A)]$ .

Определив величину  $r_m$ , при известной концентрации катализатора по уравнению (7.8) можно рассчитать  $k_2$  — константу скорости распада промежуточного соединения АЕ. Константа Михаэлиса, согласно уравнению (7.6), позволяет оценить концентрацию промежуточного соединения  $C_{AE}$ .

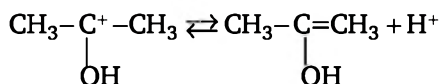
#### 7.4.4. Автокатализ

Явление ускорения реакции под действием продукта самой химической реакции называется *автокатализом*. В этом случае концентрация катализатора в процессе химического превращения непрерывно возрастает. Вначале скорость реакции очень низка, затем она резко увеличивается и лишь на заключительном этапе уменьшается, когда концентрация реагентов становится малой. Начальный промежуток времени, в течение которого реакция протекает с очень малой скоростью, называется *индукционным периодом*.

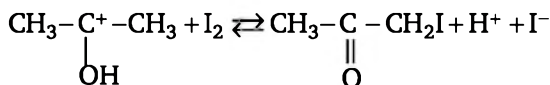
Примером автокаталитической реакции может служить реакция йодирования ацетона, катализируемая в водных растворах ионами водорода. Реакция протекает в три стадии. На первой стадии в результате присоединения к молекуле ацетона иона водорода образуется промежуточное соединение:



На второй стадии ион водорода отщепляется и промежуточное соединение переходит в енольную форму:



На третьей стадии происходит быстрое и необратимое взаимодействие енольной формы с молекулой йода:



Наиболее медленной, определяющей скорость, является первая стадия. Поэтому скорость реакции пропорциональна концентрациям ацетона (А) и ионов водорода:

$$r = k \cdot C_A \cdot C_{\text{H}^+}.$$

В ходе реакции непрерывно возрастает концентрация ионов водорода. Следовательно, йодирование ацетона будет происходить с ускорением, т. е. является автокаталитическим процессом.

Гидролиз сложных эфиров в отсутствие в реакционной смеси кислоты также является автокаталитической реакцией (см. «кисотно-основный катализ» этого параграфа). Продуктом гидролиза является органическая кислота. Поэтому по мере ее накопления в растворе скорость реакции будет постепенно возрастать. Автокатализ наблюдается и для окислительно-восстановительных реакций.

Зависимость скорости автокаталитической реакции от времени представлена на рис. 7.5.

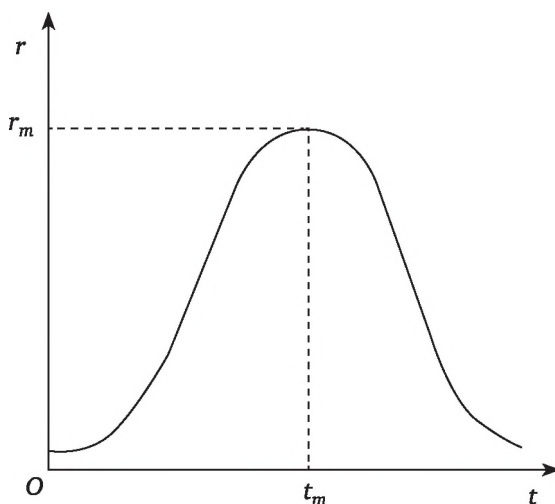


Рис. 7.5. Зависимость скорости автокаталитической реакции от времени

Реакция начинается с очень малой скоростью, но по мере накопления продукта реакции скорость возрастает и проходит через максимум. Достигнув максимального значения, скорость реакции уменьшается за счет снижения концентрации исходного реагента.

## 7.5. Адсорбция

Важное значение в гетерогенных реакциях могут играть процессы адсорбции. В связи с этим рассмотрим их подробнее.

*Адсорбцией* называют процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбирующееся вещество носит название *адсорбата* или *адсорбтива*, адсорбирующее — *адсорбента*. Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*.

Адсорбционное равновесие определяется двумя процессами: притяжением молекул к поверхности под действием межмолекулярных сил и тепловым движением, стремящимся восстановить равенство концентраций в поверхностном слое и объеме фазы. Количественно адсорбцию характеризуют количеством (моль) или массой вещества, накапливающегося на границе раздела фаз, в расчете на единицу площади поверхности раздела: моль/м<sup>2</sup>, кг/м<sup>2</sup>.

Адсорбция является чисто поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул или ионов адсорбата (газа или растворенного вещества) с поверхностью адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, электростатических сил.

Различают два вида адсорбции: адсорбция на твердой поверхности и адсорбция в поверхностном слое жидкости. Рассмотрим подробнее адсорбцию на твердой поверхности.

Поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной энергией Гиббса. Тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса проявляется у твердых тел в способности удерживать на поверхности молекулы газа или растворенного вещества.

Рассматривают физическую и химическую адсорбцию.

Адсорбция, обусловленная действием сил Ван-дер-Ваальса, называется *физической адсорбцией* (*физисорбцией*). Физическая адсорбция является обратимым экзотермическим процессом ( $\Delta H_A < 0$ ). Это явление можно объяснить следующим образом. Когда частица адсорбируется на поверхности, ее поступательная свобода уменьшается, и поэтому процесс сопровождается уменьшением энтропии. Так как  $\Delta G_A = \Delta H_A - T\Delta S_A < 0$ , это значит, что  $\Delta H_A$  должна быть меньше нуля, чтобы  $\Delta G_A$  была отрицательной. Отрицательное изменение энтальпии соответствует экзотермическому процессу. При повышении температуры адсорбция уменьшается, а десорбция увеличивается. Энтальпии физической адсорбции не велики и обычно составляют (–8)–(–20) кДж/моль. Физическая адсорбция не носит специфического избирательного характера.

При физической адсорбции очень быстро устанавливается равновесие между адсорбированными частицами и частицами в газовой фазе. О поверхностной концентрации реагентов можно судить по равновесному распределению молекул адсорбата между поверхностью твердого тела и газовой фазой. Это распределение зависит от давления, температуры, химической природы веществ, от площади поверхности. Равновесное распределение оценивают по *изотермам адсорбции*. Простейшим уравнением для изотермы адсорбции является *уравнение изотермы Ленгмюра*.

Вывод уравнения изотермы Ленгмюра основан на следующих допущениях:

- 1) поверхность адсорбента однородна;
- 2) взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует;
- 3) адсорбция протекает лишь до образования монослоя, т. е. каждый центр может присоединить только одну частицу (мономолекулярная адсорбция);
- 4) процесс динамичен, и при заданных условиях устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией.

---

При рассмотрении гетерогенных процессов с участием адсорбции и десорбции вместо закона действующих масс применяется **закон действующих поверхностей**: *скорость адсорбции пропорциональна количеству столкновений частиц адсорбата со свободными адсорбционными центрами на поверхности (оно пропорционально давлению газа и числу свободных центров); скорость десорбции пропорциональна числу занятых адсорбционных центров; скорость элементарной реакции между адсорбированными частицами реагентов пропорциональна произведению долей покрытия поверхности при адсорбции каждым из них в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам*.

---

Рассмотрим газ А, находящийся при давлении  $p_A$  в равновесии с поверхностью:



Пусть  $N_0$  — общее количество центров на поверхности,  $N_A$  — количество занятых центров адсорбированными молекулами А. Доля поверхности, занятая адсорбированным газом, равна  $\theta = N_A/N_0$ . Тогда доля свободной поверхности равна  $(1 - \theta)$ .

При равновесии скорость адсорбции пропорциональна давлению и свободной площади поверхности:

$$r_A = k_A \cdot p_A(1 - \theta).$$

Скорость десорбции зависит от количества адсорбированного газа и поэтому пропорциональна  $\theta$ :

$$r_d = k_d \cdot \theta.$$

При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны:

$$k_A \cdot p_A(1 - \theta) = k_d \cdot \theta.$$

Отсюда

$$\theta = \frac{k_A \cdot p_A}{k_d + k_A \cdot p_A}.$$

Разделим числитель и знаменатель дроби на  $k_d$  и обозначим  $k_A/k_d = b_A$  (адсорбционный коэффициент). Тогда получаем:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (7.10)$$

Выражение (7.10) называется *уравнение изотермы Ленгмюра*. Оно определяет долю площади поверхности, покрытой молекулами в момент равновесия. Зависимость адсорбции от давления газа описывается кривой на рис. 7.6.

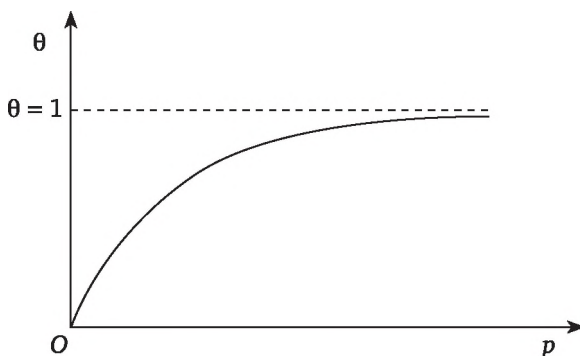


Рис. 7.6. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Важны два предельных случая уравнения изотермы Ленгмюра.

1. Если вещество адсорбируется слабо или давление в системе низкое, то можно считать, что  $b_A \cdot p_A \ll 1$ . При этом уравнение (7.10) переходит в *изотерму Генри*:

$$\theta = b_A \cdot p_A. \quad (7.11)$$

2. При высоких давлениях или при сильной адсорбции  $b_A \cdot p_A \gg 1$ , тогда  $\theta \approx 1$ , что отвечает полному заполнению поверхности. При этом величина адсорбции не зависит от давления (состояние насыщения).

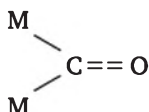
Важное значение имеет ситуация, когда адсорбируются два газа А и В, в связи с возможной реакцией между двумя веществами на поверхности адсорбента. Можно показать, что в этом случае:

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B} \quad (7.12)$$

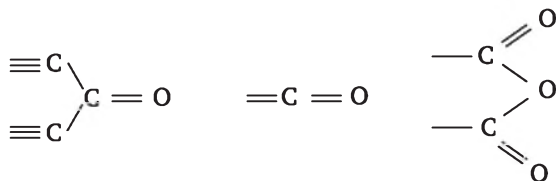
$$\theta_B = \frac{b_B \cdot p_B}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B} \quad (7.13)$$

*Химическая адсорбция* (сокращенно *хемосорбция*) — это процесс адсорбции, который протекает в результате образования химической связи (обычно ковалентной) между адсорбатом и адсорбентом.

Энергия связи адсорбент — адсорбат достаточно велика и примерно равна теплоте образования химических соединений (80—800 кДж/моль). С повышением температуры хемосорбция возрастает, подчиняясь законам химической кинетики и равновесия гетерогенных реакций. Хемосорбция характеризуется высокой специфичностью, т. е. для определенного адсорбата количество хемосорбированного вещества очень чувствительно к химической природе адсорбента. Например, оксид углерода(II) CO удерживается на поверхности меди и платины сравнительно слабо, а на никеле и палладии ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) довольно прочно из-за образования поверхностных соединений типа



Принципиальным отличием хемосорбции от физисорбции является то, что в результате образования более прочных связей хемосорбированное вещество с трудом удаляется с адсорбента, причем десорбция может сопровождаться химическими превращениями. Например, при адсорбции кислорода на поверхности угля образуется настолько прочная связь, что при десорбции в газовую фазу выделяются оксиды CO и CO<sub>2</sub>. Это связывают с образованием так называемых «оксидов Шиллова», образующихся при взаимодействии кислорода с углем:



Особенностью таких соединений является то, что в них атомы углерода сохраняют связь с остальными атомами, образующими кристаллическую решетку угля. Между атомами углерода и атомами кислорода, образующими поверхностные соединения, нельзя установить стехиометрического соотношения. Невозможно провести физическую границу раздела между объемом твердого адсорбента и возникшим химическим соединением. Такое химическое соединение не образует самостоятельной фазы, и его нельзя получить в свободном виде.



Хемосорбция играет важную роль при протекании гетерогенных реакций, которые имеют сложный многостадийный механизм, включающий хемосорбционные процессы.

## 7.6. Гетерогенный катализ

В гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных агрегатных состояниях. Наиболее часто катализатор представляет собой твердое вещество, а реагенты являются газами или жидкостями. Реакция протекает на поверхности катализатора. Следовательно, свойства поверхности (величина площади, химический состав поверхностного слоя, его структура) играют важную роль для активности катализатора.

Гетерогенные каталитические процессы очень сложны. В общем случае можно выделить семь стадий каталитического процесса:

- 1) диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора (внешняя диффузия);
- 2) диффузия в поры катализатора (внутренняя диффузия);
- 3) адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
- 4) химическое превращение на поверхности катализатора (которое может происходить в несколько стадий);
- 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов реакции в порах к внешней поверхности гранул катализатора;
- 7) диффузия продуктов от внешней поверхности катализатора.

В гетерогенном катализе значительную роль играет адсорбция, так как каталитическая реакция протекает в поверхностном слое. Адсорбированные молекулы определенным образом ориентированы к поверхности. При этом происходит уменьшение энергии активации за счет перераспределения связей и повышение энтропии активации.

На рис. 7.7 изображены энергетические диаграммы реакции  $A + B = D + F$ , протекающей с участием гетерогенного катализатора и без него.

От аналогичной энергетической диаграммы с участием гомогенного катализатора (см. рис. 7.2) данная диаграмма отличается наличием энтальпий адсорбции и десорбции. Очень сильное адсорбционное взаимодействие может препятствовать прохождению химического процесса.

Затем молекулы продуктов должны быть оторваны (десорбированы) от поверхности. На это затрачивается энергия (энтальпия десорбции  $\Delta H_{\text{д}} > 0$ ). Слишком большое значение энтальпии десорбции также может затруднять протекание процесса. Только некоторое оптимальное сочетание энергии активации, энтальпий адсорбции и десорбции будет способствовать ускорению каталитического процесса.



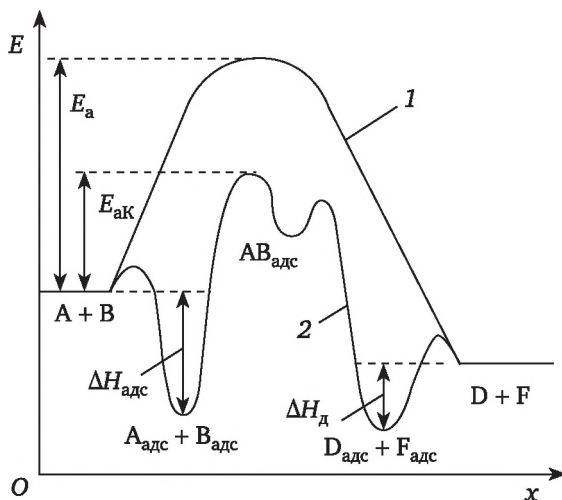
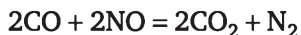


Рис. 7.7. Условные энергетические диаграммы реакций с гетерогенным катализатором (2) и без него (1):

$E_a$  и  $E_{ак}$  — энергии активации некаталитической и каталитической реакций;  
 $\Delta H_{адс}$  — энтальпия адсорбции;  $\Delta H_d$  — энтальпия десорбции

В качестве примера приведем реакцию, протекающую в автомобильных конвертерах выхлопных газов на поверхности гетерогенного катализатора:



На основании экспериментальных данных предполагают следующие стадии этой реакции:

- 1)  $\text{NO} + \text{S} \rightleftharpoons \text{NO}_\text{S}$
- 2)  $\text{CO} + \text{S} \rightleftharpoons \text{CO}_\text{S}$
- 3)  $\text{NO}_\text{S} \rightarrow \text{N}_\text{S} + \text{O}_\text{S}$
- 4)  $\text{CO}_\text{S} + \text{O}_\text{S} \rightarrow \text{CO}_2$
- 5)  $\text{N}_\text{S} + \text{N}_\text{S} \rightarrow \text{N}_2$

Основной стадией в каталитическом восстановлении NO является разрыв связи N–O на поверхности родия. Стадии этого процесса наглядно представлены на рис. 7.8.

По аналогичному механизму протекает реакция окисления угарного газа CO кислородом на катализаторах, входящих в состав конвертеров выхлопных газов в автомобилях. Эта реакция является объектом многочисленных фундаментальных исследований. Катализаторами для этой реакции обычно служат благородные металлы: платина, палладий, родий, иридий. Обычно принимают, что окисление при таком каталитическом процессе идет по механизму, в котором адсорбированные CO, O и CO<sub>2</sub> находятся в равновесии с газовой фазой.

Механизм реакции ( $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ ) можно представить следующим образом:

- 1)  $\text{CO} + \text{S} \xrightarrow{k_1} \text{CO}_\text{S}$
- 2)  $\text{O}_2 + \text{S} \xrightarrow{k_2} 2\text{O}_\text{S}$
- 3)  $\text{CO}_\text{S} + \text{O}_\text{S} \xrightarrow{k_3} \text{CO}_{2\text{S}}$  (лимитирующая стадия)
- 4)  $\text{CO}_{2\text{S}} \xrightarrow{k_4} \text{CO}_2$

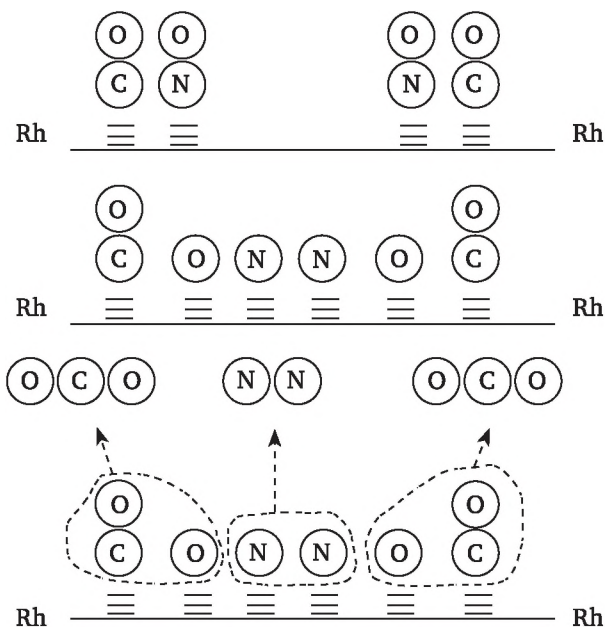


Рис. 7.8. Наглядная схема протекания каталитической реакции  $2\text{CO} + 2\text{NO} = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$  на поверхности родия

Энергетические параметры реакции окисления CO приведены на рис. 7.9.

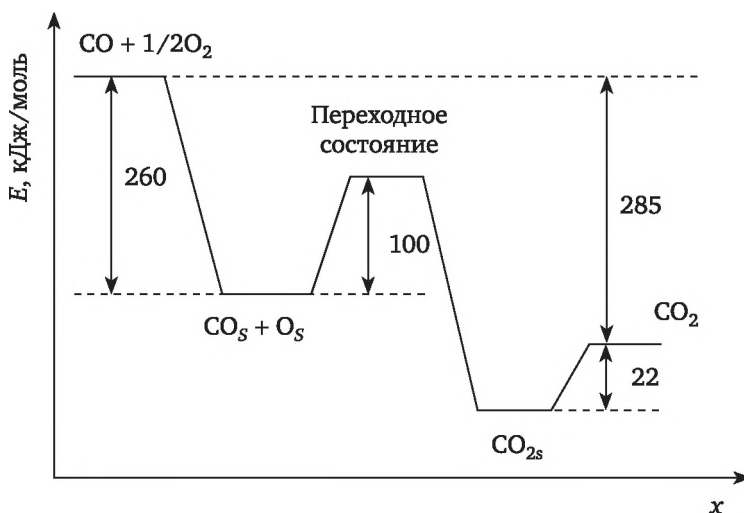


Рис. 7.9. Приближенная энергетическая диаграмма для окисления CO на палладии

Энергия активации для гомогенной реакции в газовой фазе между CO и O<sub>2</sub> оценивается величиной 500 кДж/моль, затрачиваемой на разрыв связи O—O в молекуле кислорода, и, очевидно, диссоциация O<sub>2</sub> представляет собой лимитирующую стадию этой реакции. Катализатор облегчает диссоциацию O<sub>2</sub> и лимитирующей становится реакция между CO<sub>s</sub> и O<sub>s</sub>, энергия активации которой составляет 100 кДж/моль. Таким образом, реакция окисления CO также наглядно показывает, что основная роль катализатора сводится к разрыву связи.

В настоящее время нет единой теории катализа. Для объяснения механизма гетерогенных каталитических реакций предложено несколько теоретических подходов: мультиплетная теория катализа А. А. Баландина, теория активных ансамблей Н. И. Кобозева, электронная теория катализа Ф. Ф. Волькенштейна. Общим для этих теорий является представление об активных центрах — активных участках на поверхности катализатора. Различие заключается во взглядах на природу поверхностных соединений и на природу активных центров поверхности катализатора, участвующих в образовании поверхностных соединений. Рассмотрение основных положений этих теорий выходит за рамки этой книги.

**Кинетика гетерогенных каталитических реакций.** Для гетерогенных каталитических процессов роль одного из реагентов играют адсорбционные центры твердой поверхности, которые следует включать в соответствующие уравнения.

Рассмотрим элементарную химическую реакцию между адсорбированными частицами:



где А и В — реагенты; D и F — продукты;  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_D$ ,  $\nu_F$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты. Если продукты реакции занимают на поверхности больше адсорбционных центров, чем исходные вещества, на величину  $\Delta n$ , то превращение в адсорбционном слое окажется возможным при наличии недостающего числа свободных центров адсорбции Q. Поэтому стехиометрическое уравнение для химической реакции, протекающей в адсорбционном слое, можно записать в виде

$$\nu_A A_a + \nu_B B_a + \Delta n Q = \nu_D D_a + \nu_F F_a. \quad (7.14)$$

Если процесс (7.14) протекает в одну стадию, то скорость его в прямом направлении равна

$$r_1 = k_1 \cdot \theta_A^{\nu_A} \cdot \theta_B^{\nu_B} \cdot \theta^{\Delta n} \quad (\Delta n > 0), \quad (7.15)$$

а для обратной реакции

$$r_{-1} = k_{-1} \cdot \theta_D^{\nu_D} \cdot \theta_F^{\nu_F}. \quad (7.16)$$

Если в элементарном акте принимают участие молекулы вещества А, не занимающие адсорбционных центров на поверхности катализатора (т. е. поступающие из газовой фазы), то уравнение реакции запишется так:



а выражение для скорости реакции будет иметь вид:

$$r_1 = k_1 \cdot p_A \cdot \theta_B^{\nu_B} \cdot \theta^{\Delta n}. \quad (7.17)$$

Уравнения (7.14)—(7.17) относятся к элементарным процессам. Кинетическое уравнение для процесса в целом должно выражать скорость реакции через измеряемые на опыте величины — парциальные давления веществ, участвующих в реакции. Для составления таких уравнений надо знать или постулировать механизм реакции, знать относительные скорости отдельных процессов.

Хотя уравнению изотермы Ленгмюра подчиняются немногие системы, оно оказывается весьма полезным при определении формального кинетического порядка реакции. В основе метода определения порядка гетерогенных каталитических реакций лежит закон действующих поверхностей.

Рассмотрим простейший случай элементарного химического превращения адсорбированных молекул вещества А:



Будем считать, что адсорбция подчиняется уравнению изотермы Ленгмюра. Тогда уравнение для скорости реакции можно записать в виде

$$r = k \cdot \theta_A = k \frac{b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B + b_D \cdot p_D}.$$

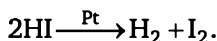
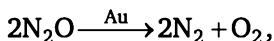
Существенным отличием гетерогенного процесса от гомогенного процесса является то, что для данной элементарной реакции порядок и эффективная энергия активации зависят от адсорбционной способности всех присутствующих в системе веществ.

Предположим, что вещества В и D адсорбируются слабо, тогда  $b_B \cdot p_B \ll 1$  и  $b_D \cdot p_D \ll 1$ . При этом возможны следующие случаи.

1. Вещество А адсорбируется слабо, т. е.  $b_A \cdot p_A \ll 1$ . Уравнение для скорости принимает вид:

$$r = k \cdot b_A \cdot p_A = k' \cdot p_A \quad (k \cdot b_A = k'). \quad (7.18)$$

Реакция следует кинетике первого порядка. Уравнение (7.18) выполняется для следующих реакций каталитического разложения:



2. Вещество А адсорбируется со средней силой, тогда

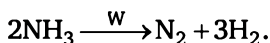
$$r = k \frac{b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A} = k \cdot p_A^m.$$

Здесь показатель степени  $m$  обычно меньше единицы, что приводит к кинетике дробного порядка. Так как адсорбционный коэффициент зависит от температуры, то порядок реакции также зависит от температуры.

Например, для реакции  $2\text{SbH}_3 \xrightarrow{\text{Sb}} 2\text{Sb} + 3\text{H}_2$  при  $T = 25^\circ\text{C}$   $m = 0,6$ . Вследствие уменьшения адсорбции при повышении температуры  $m$  приближается к единице.

3. Вещество А адсорбируется сильно, тогда  $b_A \cdot p_A \gg 1$ . В этих условиях доля поверхности, занятая реагентом, близка к единице, и кинетическое уравнение имеет вид:  $r = k$ .

Реакция подчиняется кинетике нулевого порядка. Например, нулевой порядок наблюдается при разложении аммиака на вольфраме при давлениях больше 20 торр:



## Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются катализаторами?
2. Каковы основные особенности протекания каталитических реакций?
3. Какова основная причина увеличения скорости реакции катализатором?
4. Влияет ли катализатор на положение равновесия данной химической реакции?
5. Что называется интегральной и дифференциальной селективностью катализатора?
6. Какой вид имеет энергетическая диаграмма для гомогенной каталитической реакции, протекающей по слитному механизму?
7. Какой вид имеет энергетическая диаграмма для гомогенной каталитической реакции, протекающей по стадийному механизму?
8. Зависит ли скорость гомогенной каталитической реакции от концентрации катализатора?
9. Назовите основные стадии гетерогенной каталитической реакции.
10. Как выглядит энергетическая диаграмма гетерогенной каталитической реакции?
11. Какие вещества называются промоторами?
12. Что называется адсорбцией?
13. Какая адсорбция называется физической?
14. Чем отличается физическая адсорбция от химической?

15. Какие допущения используют при выводе изотермы адсорбции Лэнгмюра?
16. В чем заключается суть закона действующих поверхностей?
17. Какой вид имеет уравнение изотермы адсорбции Генри? При каких условиях оно выполняется?
18. Какое явление называется автокатализом?

### Примеры решения задач

**Пример 7.1.** Энергия активации реакции гидролиза сахара в водном растворе на фруктозу и глюкозу в присутствии ионов водорода равна  $E_{a1} = 106,9$  кДж/моль, а в присутствии фермента сахаразы —  $E_{a2} = 34,4$  кДж/моль. Определить, во сколько раз быстрее протекает гидролиз сахара при  $T = 25$  °С в присутствии фермента по сравнению с гидролизом в присутствии такого же количества ионов водорода. Предположить, что предэкспоненциальные множители обеих реакций равны.

*Решение.* Запишем уравнение Аррениуса для констант скоростей обеих каталитических реакций:

$$k_1 = A_1 \cdot e^{-E_{a1}/RT}, \quad k_2 = A_2 \cdot e^{-E_{a2}/RT}.$$

Если пренебречь влиянием катализаторов на предэкспоненциальный множитель ( $A_1 \approx A_2$ ), то отношение констант скоростей можно представить в виде

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2}{A_1} \frac{e^{-E_{a2}/RT}}{e^{-E_{a1}/RT}} \approx \frac{e^{-E_{a2}/RT}}{e^{-E_{a1}/RT}} \approx e^{(E_{a1}-E_{a2})/RT}.$$

Вычисления приводят к следующему результату:

$$\frac{k_2}{k_1} \approx e^{\frac{106900-34400}{8,31 \cdot 298}} \approx e^{29,3} \approx 5,18 \cdot 10^{12}.$$

Полученный результат свидетельствует об огромном каталитическом действии фермента.

**Пример 7.2.** Применение гомогенного катализатора при  $T = 20$  °С увеличивает константу скорости некоторой гомогенной химической реакции в 2000 раз. Определить, на сколько уменьшилась энергия активации каталитической реакции.

*Решение.* Запишем уравнение Аррениуса для констант скоростей обеих реакций:

$$k_1 = A_1 \cdot e^{-E_{a1}/RT}, \quad k_2 = A_2 \cdot e^{-E_{a2}/RT}.$$

Если пренебречь влиянием катализаторов на предэкспоненциальный множитель ( $A_1 \approx A_2$ ), то отношение констант скоростей можно представить в виде

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2}{A_1} \frac{e^{-E_{a2}/RT}}{e^{-E_{a1}/RT}} \approx \frac{e^{-E_{a2}/RT}}{e^{-E_{a1}/RT}} \approx e^{(E_{a1}-E_{a2})/RT} \approx e^{\Delta E/RT}.$$

Прологарифмируем это выражение и выразим уменьшение энергии активации  $\Delta E$ :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{RT}, \quad \Delta E = RT \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Вычисления приводят к следующему результату:

$$\Delta E = 8,314 \cdot 293 \cdot \ln 2000 \approx 18\,516 \text{ Дж/моль} \approx 18,5 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 7.3.** Применение катализатора при  $T_1 = 400^\circ\text{C}$  позволяет уменьшить энергию активации химической реакции  $A \rightarrow B$  от  $E_{a1} = 140 \text{ кДж/моль}$  до  $E_{a2} = 90 \text{ кДж/моль}$ . Задание: а) оценить, во сколько раз увеличится константа скорости каталитической реакции по сравнению с некаталитической реакцией при данной температуре в предположении равенства предэкспоненциальных множителей; б) оценить, при какой температуре каталитическая реакция протекала бы с такой же скоростью, что и не каталитическая при  $T = 400^\circ\text{C}$ .

*Решение.* А. Запишем уравнение Аррениуса для констант скоростей обеих реакций:

$$k_1 = A_1 \cdot e^{-E_{a1}/RT_1}, \quad k_2 = A_2 \cdot e^{-E_{a2}/RT_1}.$$

Если пренебречь влиянием катализаторов на предэкспоненциальный множитель ( $A_1 \approx A_2$ ), то отношение констант скоростей можно представить в виде

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2}{A_1} \frac{e^{-E_{a2}/RT_1}}{e^{-E_{a1}/RT_1}} \approx \frac{e^{-E_{a2}/RT_1}}{e^{-E_{a1}/RT_1}} \approx e^{(E_{a1}-E_{a2})/RT_1}.$$

Вычисления приводят к следующему результату:

$$\frac{k_2}{k_1} \approx e^{\frac{140000-90000}{8,314 \cdot 298}} \approx e^{8,94} \approx 7601.$$

Найдём температуру, при которой  $k_1 = k_2$ . Запишем выражения для констант скоростей:

$$A_1 \cdot e^{-E_{a1}/RT_1} = A_2 \cdot e^{-E_{a2}/RT_2}.$$

Учитывая, что  $A_1 \approx A_2$  и основания степенных выражений равны, получаем:

$$\frac{E_{a1}}{RT_1} = \frac{E_{a2}}{RT_2}.$$

Выражаем температуру  $T_2$  и проводим вычисления:

$$T_2 = \frac{E_{a2} \cdot T_1}{E_{a1}},$$

$$T_2 = \frac{90000 \cdot 673}{140000} = 432,6 \text{ K (159,6 } ^\circ\text{C)}.$$

**Пример 7.4.** Скорость гомогенной каталитической реакции изомеризации вещества А при больших концентрациях не зависит от концентрации реагента А. При снижении концентрации А до  $C_{A1} = 0,3$  моль/л скорость реакции уменьшилась в два раза. Определить, во сколько раз уменьшится скорость реакции при понижении концентрации А до  $C_{A2} = 0,06$  моль/л.

*Решение.* При независимости скорости гомогенной каталитической реакции от концентрации реагента она протекает с максимальной скоростью  $r_m$ . В соответствии с уравнением Михаэлиса — Ментен:

$$r = \frac{r_m C_A}{K_M + C_A}.$$

По условию, константа Михаэлиса  $K_M = C_{A1} r_1 = 0,5 r_m$ ;  $K_M = C_{A1} = 0,3$  моль/л. Найдем отношение  $r_m/r_2$  при  $C_{A2} = 0,06$  моль/л:

$$\frac{r_m}{r_2} = \frac{r_m (K_M + C_{A2})}{r_m C_{A2}} = \frac{K_M + C_{A2}}{C_{A2}} = \frac{0,3 + 0,06}{0,06} = 6.$$

Следовательно, скорость реакции уменьшится в 6 раз по сравнению с максимальной скоростью.

## Задачи

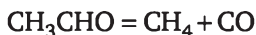
7.1—7.5. Энергия активации реакции разложения пероксида водорода в водной среде равна 75,6 кДж/моль. При применении данного катализатора энергия активации уменьшается до указанного значения. Оценить, во сколько раз увеличивается константа скорости каталитической реакции при  $T = 22$  °С, если предположить, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

| №   | Катализатор        | Энергия активации, кДж/моль |
|-----|--------------------|-----------------------------|
| 7.1 | $\text{Fe}^{2+}$   | 42                          |
| 7.2 | $\text{Fe}^{3+}$   | 54,6                        |
| 7.3 | $\text{I}^-$       | 56,5                        |
| 7.4 | Pt                 | 47                          |
| 7.5 | Каталаза (фермент) | 20                          |



7.6. Оценить, во сколько раз скорость реакции разложения пероксида водорода, катализируемой ферментом каталаза, больше при  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , чем скорость той же реакции, катализируемой ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Для решения воспользуйтесь данными для задач 7.2 и 7.5. Считать, что предэкспоненциальные множители реакций равны.

7.7. Некаталитическое разложение ацетальдегида при  $T = 800\text{ K}$  по уравнению



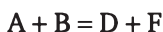
имеет энергию активации  $E_{a1} = 190,4\text{ кДж/моль}$ . Применение йода в качестве катализатора уменьшает энергию активации до значения  $E_{a2} = 136,0\text{ кДж/моль}$ . Оценить температуру, при которой скорость некаталитической реакции станет равна скорости каталитической реакции при  $T = 800\text{ K}$ , если предположить, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

7.8. Реакция  $\text{V}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = \text{V}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$  катализируется ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Предложить механизм каталитической реакции, если известно, что кинетическое уравнение для данной реакции имеет вид:

$$r = k \cdot C_{\text{V}^{3+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}$$

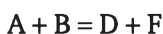
7.9. Определить число оборотов гомогенного катализатора для реакции разложения пероксида водорода, если концентрации равны  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1\text{ моль/л}$ ,  $\text{C}_\text{K} = 0,1\text{ моль/л}$ . Константа скорости равна  $k = 8,3\text{ с}^{-1}$ .

7.10. Константа скорости жидкофазной реакции второго порядка



при  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  равна  $k_1 = 3,5 \cdot 10^{-8}\text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ , а ее энергия активации  $E_{a1} = 180\text{ кДж/моль}$ . В присутствии  $0,05\text{ M}$  раствора катализатора константа скорости равна  $k_2 = 1,6 \cdot 10^{-2}\text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ . Оценить энергию активации каталитической реакции и число оборотов катализатора в данных условиях.

7.11. Константа скорости жидкофазной реакции второго порядка



при  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  равна  $k_1 = 3,2 \cdot 10^{-5}\text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ . В присутствии катализатора константа скорости равна  $k_2 = 1,6 \cdot 10^{-1}\text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ . Начальные концентрации равны  $\text{C}_{\text{A}0} = \text{C}_{\text{B}0} = 0,5\text{ моль/л}$ . Определить время, через которое начальная концентрация уменьшится до значения  $0,2\text{ моль/л}$  для некаталитической и каталитической реакций.

7.12. Гомогенная реакция  $\text{A} + \text{B} = \text{D} + \text{F}$  имеет энергию активации  $175\text{ кДж/моль}$ . При температуре  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  под действием катализатора константа скорости увеличивается в  $4000$  раз. Вычислить энергию активации каталитической реакции, предполагая, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

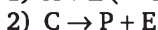
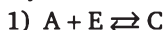
7.13. Энергия активации реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  равна  $E_{a1} = 280\text{ кДж/моль}$ . При применении катализатора ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) энергия активации уменьшается до  $92\text{ кДж/моль}$ . Оценить, во сколько раз увеличиваются константы скорости некаталитической и каталитической реакций при повышении температуры от  $450$  до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

7.14. Реакция разложения в водном растворе  $\text{B} \rightarrow \text{D} + \text{F}$  имеет энергию активации  $90\text{ кДж/моль}$ . Применение катализатора при температуре  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  увеличивает

константу скорости в 8000 раз. Оценить энергию активации каталитической реакции, предполагая, что предэкспоненциальные множители каталитической и некаталитической реакций равны.

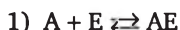
7.15. Реакция разложения в газовой фазе  $A \rightarrow B + D$  катализируется парами вещества К. Известно, что частные порядки каталитической реакции равны по веществу А — 1, по веществу К — 0,5. Написать кинетическое уравнение реакции. Определить, во сколько раз увеличится скорость каталитической реакции при увеличении общего давления в системе в 3 раза.

7.16. Гомогенная каталитическая реакция протекает по следующему механизму:



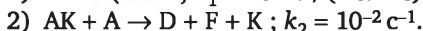
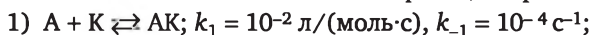
При  $C_A = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{E0} = 10^{-7}$  моль/л скорость реакции равна  $r = 1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/(л·с). Установлено, что в этих условиях 20 % катализатора находится в виде промежуточного соединения с А. Определить величины  $k_2$  и константы Михаэлиса  $K_M$ .

7.17. Гомогенная каталитическая реакция протекает по следующей схеме:



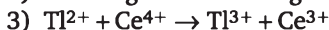
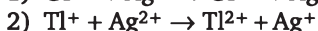
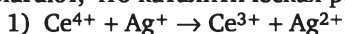
Вывести кинетическое уравнение для скорости образования Р.

7.18. Гомогенная каталитическая реакция протекает по схеме



Вычислить начальную скорость образования D при  $C_{A0} = 0,2$  моль/л,  $C_{K0} = 0,01$  моль/л. Как изменится скорость реакции с увеличением температуры, если известно, что  $\Delta_r H_1 > 0$ ?

7.19. Реакция  $2Ce^{4+} + Tl^+ \rightarrow 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$  катализируется ионами  $Ag^+$ . Предполагают, что каталитическая реакция протекает по следующему механизму:



Известно, что  $k_1 \gg k_2$  и  $k_3 \gg k_2$ . Вывести кинетическое уравнение для скорости образования ионов  $Ce^{3+}$ , пользуясь методом квазистационарных концентраций.

## Список литературы

1. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа / В. М. Байрамов. — Москва : «Академия», 2003.
2. Пурмаль, А. П. А, Б, В... химической кинетики / А. П. Пурмаль. — Москва : ИКЦ «Академкнига», 2004.
3. Романовский, Б. В. Основы химической кинетики: учебник / Б. В. Романовский. — Москва : Экзамен, 2006.
4. Еремин, В. В. Задачи по физической химии / В. В. Еремин [и др.]. — Москва : Экзамен, 2003.
5. Практическая химическая кинетика. Химическая кинетика в задачах с решениями: учебное пособие / под общей редакцией М. Я. Мельникова. — Москва : Изд-во МГУ; Санкт-Петербург : Изд-во СПбГУ, 2006.
6. Буданов, В. В. Химическая кинетика: Учебное пособие / В. В. Буданов, Т. Н. Ломова, В. В. Рыбкин. — Санкт-Петербург : Издательство «Лань», 2014. — 288 с.
7. Химия : учебник / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко, В. Н. Шаповал. — Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. — 748 с.
8. Черепанов, В. А. Химическая кинетика : учебное пособие для академического бакалавриата / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова. — Москва : Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Уральского университета.

## Приложение

Таблица П1

Некоторые фундаментальные постоянные (СИ)

| Наименование   | Обозначение     | Значение и размерность  |
|--|-----------------|---|
| Электрическая постоянная   | $\epsilon_0$    | $8,85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м                                   |
| Скорость света   | $c$             | $2,99792458 \cdot 10^8$ м/с                                       |
| Постоянная Авогадро  | $N_A$           | $6,022045 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$                             |
| Постоянная Планка  | $h$             | $6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с                                    |
|  | $h/2\pi$        | $1,0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с                                   |
| Газовая постоянная   | $R$             | $8,31441$ Дж/(моль·К)   |
| Постоянная Больцмана   | $k_B$           | $1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К                                    |
| Постоянная Фарадея   | $F$             | $9,648456 \cdot 10^4$ Кл/моль                                     |
| Атомная единица массы  | а.е.м.          | $1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг                                     |
| Масса протона  | $m_p$           | $1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг,<br>$1,00727647$ а.е.м.             |
| Масса нейтрона   | $m_n$           | $1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг,<br>$1,00866501$ а.е.м.             |
| Масса электрона  | $m_e$           | $9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг,<br>$5,4858026 \cdot 10^{-4}$ а.е.м. |
| Элементарный заряд   | $e$             | $1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл                                     |
| Радиус Бора  | $a_0$           | $5,2917706 \cdot 10^{-11}$ м                                      |
| Масса атома изотопа водорода $^1\text{H}$  | $m(^1\text{H})$ | $1,673559 \cdot 10^{-27}$ кг,<br>$1,007825036$ а.е.м.             |
| Молярный объем идеального газа при нормальных условиях<br>( $T_0 = 273,15$ К, $p_0 = 101\,325$ Па) | $V_M$           | $22,41383 \cdot 10^{-3}$ м $^3$ /моль                             |

**Греческий алфавит**

| Печатные буквы | Название буквы | Печатные буквы | Название буквы |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Α α            | áльфа          | Ν ν            | ни (ню)        |
| Β β            | бéта           | Ξ ξ            | кси            |
| Γ γ            | гáмма          | Ο ο            | омикрóн        |
| Δ δ            | дéльта         | Π π            | пи             |
| Ε ε            | э́псилон       | Ρ ρ            | ро             |
| Ζ ζ            | зéта           | Σ σ ς          | сй́гма         |
| Η η            | э́та           | Τ τ            | та́у           |
| Θ θ            | тéта           | Υ υ            | й́псилон       |
| Ι ι            | йóта           | Φ φ            | фи             |
| Κ κ            | ка́ппа         | Χ χ            | хи             |
| Λ λ            | ла́мбда        | Ψ ψ            | пси            |
| Μ μ            | ми (мю)        | Ω ω            | омéга          |

**Кинетические параметры для некоторых реакций первого порядка в газовой фазе**

| Реакция   | $A, \text{с}^{-1}$  | $E, \text{кДж/моль}$ |
|---|---------------------|----------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{F} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF}$   | $2,0 \cdot 10^{13}$ | 244,5                |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ | $3,2 \cdot 10^{13}$ | 236,6                |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ | $2,8 \cdot 10^{13}$ | 225,3                |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI}$   | $2,5 \cdot 10^{13}$ | 209,0                |
| $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}$            | $4,6 \cdot 10^{13}$ | 103,5                |
| $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$                               | $10^{16}$           | 54,4                 |
| $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$                              | $10^{13}$           | 188,1                |
| $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$                                 | $10^{13}$           | 200,6                |
| $\text{CS}_2 \rightarrow \text{CS} + \text{S}$                                | $4,0 \cdot 10^{12}$ | 363,7                |
| $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$                                | $2,5 \cdot 10^{11}$ | 459,8                |

Таблица П4

**Кинетические параметры для некоторых реакций второго порядка в газовой фазе**

| Реакция  | $A$ , см <sup>3</sup> /((моль·с)) | $E$ , кДж/моль |
|--|-----------------------------------|----------------|
| $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$                               | $9,5 \cdot 10^{13}$               | 23,0           |
| $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$                              | $10^{11}$                         | —              |
| $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$                               | $6,9 \cdot 10^{13}$               | 74,2           |
| $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$   | $1,6 \cdot 10^{14}$               | 165,5          |
| $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$                                       | $9,4 \cdot 10^{12}$               | 112,6          |
| $\text{H}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HI} + \text{H}_2$                              | $6,6 \cdot 10^{13}$               | 183,9          |
| $\text{O}_2 + \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$                              | $2,0 \cdot 10^{13}$               | 41,8           |
| $\text{F}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{F} + \text{F}$  | $5,0 \cdot 10^{10}$               | 18,8           |
| $\text{HBr} + \text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} + \text{H}$ | $9,1 \cdot 10^{16}$               | 227,8          |
| $\text{SO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$                          | $10^{15}$                         | 292,6          |

Таблица П5

**Кинетические параметры для некоторых реакций третьего порядка в газовой фазе**

| Реакция   | $A$ , см <sup>6</sup> /((моль <sup>2</sup> ·с)) | $E$ , кДж/моль |
|---|---|----------------|
| $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ | $4,6 \cdot 10^9$                                | 15,5           |
| $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ | $2,7 \cdot 10^{10}$                             | 5,4            |
| $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  | $1,0 \cdot 10^9$                                | -4,7           |

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**

список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)

в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**

e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Бадаев Фатих Захарович**

## **ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Учебник и практикум для вузов

Формат 70×100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 14,04

**ООО «Издательство Юрайт»**

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)