

Б.В. Романовский

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

УЧЕБНИК

ЭКЗАМЕН

Б.В. Романовский

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Учебник

Допущено Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 011000 – Химия

**Издательство
«ЭКЗАМЕН»**

**МОСКВА
2006**

УДК 378(075.8):544

ББК 24.54 я73

Р69

Автор:

профессор Б.В. Романовский, МГУ им. М.В. Ломоносова

Рецензенты:

А.М. Толмачев — д.х.н., профессор химического факультета МГУ,

В.Д. Ягдовский — д.х.н., профессор Университета дружбы народов

Романовский, Б.В.

Р69 Основы химической кинетики: учебник / Б.В. Романовский. — М.: Издательство «Экзамен», 2006. — 415, [1] с. (Серия «Учебник для вузов»)

ISBN 5-472-01551-0

Основу настоящего учебного пособия составляет материал по химической кинетике и катализу. Пособие построено по сложившейся схеме изложения учебного материала по физической химии и той части программы, которая относится к химической кинетике. В то же время с учетом развития отдельных направлений в современной химии, которое они получили в последние годы, в пособии, с одной стороны, существенно расширены и дополнены некоторые традиционные разделы, такие как фотохимия, радиационная химия, реакция в растворах, с другой — введен совершенно новый материал, посвященный стехиометрическому анализу сложных реакций и методу маршрутов, колебательным реакциям, фемтохимии (фемтосекундной спектроскопии) и структурной кинетике, а также реакциям, запрещенным по симметрии.

Предлагаемое учебное пособие носит характер вводного курса и не предполагает предварительного знания основ химической кинетики.

УДК 378(075.8):544

ББК 24.54 я73

Подписано в печать с диапозитивов 06.12.2005. Формат 84x108/32.

Гарнитура «Таймс». Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 14,27.

Усл. печ. л. 21,84. Тираж 5 000 экз. Заказ № 2599.

ISBN 5-472-01551-0

© Романовский Б.В., 2006

© Издательство «ЭКЗАМЕН», 2006

Оглавление

Предисловие автора.....	7
Глава 1. Общие представления о химической кинетике	9
1.1. Кинетика и термодинамика.....	9
1.2. Механизм химических реакций.....	11
1.3. Элементарные реакции. Простые и сложные реакции	13
1.4. Феноменологическая кинетика и теория химической кинетики ..	15
Глава 2. Основные понятия и определения	20
2.1. Типы реакционных систем.....	20
2.2. Скорость простых химических реакций	21
2.3. Кинетический закон действующих масс.....	23
2.4. Скорость сложных химических реакций	26
2.5. Кинетическое уравнение	28
2.6. Прямая и обратная кинетическая задача.....	31
Глава 3. Химические реакции в статических системах	34
3.1. Общий подход.....	34
3.2. Стехиометрическое правило Гиббса и стехиометрический базис	37
3.3. Методы решения прямой кинетической задачи	42
Глава 4. Простые химические реакции	44
4.1. Реакции первого порядка	45
4.2. Реакции второго порядка	48
4.3. Реакции нулевого порядка	51
4.4. Методы определения порядка реакции.....	53
Глава 5. Сложные химические реакции	56
5.1. Основные типы сложных реакций	56
5.2. Лимитирующая стадия сложной реакции.....	68
5.3. Квазистационарное приближение и метод стационарных концентраций (метод Боденштейна).....	73
5.4. Теорема Тихонова и квазистационарное приближение.....	76
5.5. Квазиравновесное приближение	78
5.6. Метод маршрутов (метод Темкина–Хориути)	80
5.7. Быстрые реакции и релаксационные методы исследования	86
Глава 6. Зависимость скорости реакции от температуры ..	89
Глава 7. Реакции в газовой фазе	96
7.1. Реакция $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$	96
7.2. Реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	99

7.3. Разложение оксида азота (V)	100
7.4. Термический пиролиз этана	104
Глава 8. Ферментативные реакции	109
8.1. Квазистационарное приближение	109
8.2. Предстационарная кинетика ферментативных реакций	115
8.3. Конкурентное и неконкурентное ингибирование	117
8.4. Субстратное ингибирование	122
Глава 9. Реакции на поверхности	125
Глава 10. Кинетика химических реакций вблизи равновесия	134
10.1. Термодинамический и кинетический закон действующих масс	134
10.2. Принцип микроскопической обратимости	136
10.3. Кинетика прямой и обратной реакции	140
Глава 11. Цепные реакции	144
11.1. Общий подход	144
11.2. Кинетика цепных реакций	148
11.3. Предельные явления в цепных реакциях	153
Глава 12. Автокаталитические и колебательные реакции ..	160
12.1. Автокаталитические реакции	160
12.2. Колебательные реакции	164
12.4. Концентрационные колебания в химических системах	175
Глава 13. Химические реакции в открытых системах	180
Глава 14. Политермическая кинетика	189
Глава 15. Основные пути активации молекул	193
Глава 16. Обмен энергией при столкновениях	199
Глава 17. Поверхность потенциальной энергии	202
17.1. Общая концепция поверхности потенциальной энергии	202
17.2. Поверхность потенциальной энергии для двухатомной системы	204
17.3. Поверхность потенциальной энергии для трехатомной системы	204
17.4. Энергия активации и потенциальный барьер	208
17.5. Переходное состояние системы и активированный комплекс	209
17.6. Поверхность потенциальной энергии и динамика элементарного акта	210
17.7. Метод молекулярных пучков	214
17.8. Методы расчета поверхности потенциальной энергии	217

Глава 18. Бимолекулярные реакции и теория столкновений	225
18.1. Теория столкновений: общий подход.....	225
18.2. Упругие и неупругие столкновения.....	228
18.3. Реакционные соударения и теория активных столкновений.....	232
18.4. Простая теория активных столкновений. Уравнение Траутца–Льюиса.....	238
18.5. Теорема Толмена–Фаулера–Гуггенгейма.....	247
Глава 19. Мономолекулярные реакции	249
19.1. Теория Линдемана.....	251
19.2. Теория Хиншельвуда.....	256
19.2. Теория Райса–Рамспергера–Касселя (РРК).....	261
19.3. Теория Слейтера.....	267
19.4. Теория Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ).....	269
Глава 20. Теория переходного состояния	275
20.1. Основные постулаты теории активированного комплекса.....	276
20.2. Основное уравнение ТАК (вывод Эйринга, Эванса и Поляни).....	278
20.3. Основное уравнение ТАК (вывод Уинн–Джонса и Эйринга).....	281
20.4. Основное уравнение ТАК (вывод Мейгана и Смита).....	283
20.5. Различные формы основного уравнения ТАК.....	285
20.6. Свободная энергия, энтальпия и энтропия активации.....	287
20.7. Трансмиссионный коэффициент.....	292
20.8. Бимолекулярные реакции атомов и молекул.....	294
20.9. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя.....	298
20.10. Тримолекулярные реакции.....	301
20.11. Корреляционные методы в химической кинетике.....	305
Глава 21. Фемтохимия и структурная кинетика	310
Глава 22. Изотопный и туннельный эффекты	319
22.1. Кинетический изотопный эффект.....	320
22.2. Туннельный эффект.....	326
Глава 23. Химические реакции в растворах	329
23.1. Особенности химических реакций в растворах.....	330
23.2. Кинетика бимолекулярных реакций, лимитируемых диффузией.....	334
23.3. Кинетика бимолекулярных реакций, частично лимитируемых диффузией.....	345

23.4. Кинетика реакций, лимитируемых химическим превращением	346
23.5. Влияние среды на скорость химических реакций в растворах	347
23.6. Реакции переноса электрона	360
Глава 24. Фотохимия и фотохимические реакции	366
24.1. Свойства фотовозбужденных молекул	368
24.2. Основные законы фотохимии	372
24.3. Фотофизические процессы	374
24.4. Первичные и вторичные фотохимические реакции	381
24.5. Фотосенсибилизация	391
24.6. Фотохимический синтез и разложение озона	392
24.7. Фотохимическая селекция и ориентация в твердой фазе	396
24.8. Лазерная фотохимия и многофотонное возбуждение	397
Глава 25. Реакции, запрещенные по симметрии	400
Глава 26. Радиационно-химические реакции	405
Литература	414

*Памяти моего учителя
профессора Клавдии Васильевны Топчиевой*

Предисловие автора

Основу настоящего учебного пособия составляет материал лекций по химической кинетике и катализу, которые в течение ряда лет читались автором на Химическом факультете МГУ для студентов физико-химической группы с углубленным изучением математики и физики. Это обстоятельство, с одной стороны, объясняет тот факт, что при выводе некоторых формул и уравнений промежуточные математические выкладки опущены. С другой стороны, некоторые разделы пособия, помеченные значком (*), выходят за рамки обычных университетских программ по физической химии и при чтении вполне могут быть пропущены без ущерба для понимания последующего материала. Наконец, поскольку в рамках общего курса физической химии раздел, посвященный химической кинетике, обычно излагается после термодинамики, то читатель сразу же обратит внимание на неоднократное обращение к общей методологии термодинамики при изложении кинетических подходов.

Предлагаемое учебное пособие носит вводный характер и не предполагает предварительного знания основ химической кинетики. Поэтому оно не претендует на полноту изложения всех ее аспектов — в пособии рассматриваются лишь ключевые, основополагающие моменты, знание которых может послужить отправной точкой для более углубленного изучения этого важного раздела физической химии.

Автор выражает признательность О.М. Полтораку, рецензентам книги А.М. Толмачеву и В.Д. Ягодовскому, а также своим коллегам А.Х. Воробьеву, М.В. Коробову, А.А. Кубасову, В.В. Лунину, М.Я. Мельникову, Ю.В. Новаковской, С.Д. Разумовскому, Г.А. Цирлиной и В.Ф. Шевелькову за плодотворные дискуссии и ценные советы при подготовке настоящего пособия.

Глава 1

Общие представления о химической кинетике

1.1 Кинетика и термодинамика

Общим предметом рассмотрения в химической кинетике и в химической термодинамике являются превращения исходных веществ (*реагентов*) в конечные вещества (*продукты*), но их подходы к исследованию в этих двух важнейших разделах современной физической химии существенно различны. Если термодинамика позволяет судить о том, возможно ли в принципе превращение данных, конкретных реагентов в данные, конкретные продукты и каков будет состав смеси в состоянии равновесия, то кинетика решает вопрос о том, с какой скоростью реакционная система будет стремиться к этому состоянию. Вполне понятно, что с практической точки зрения решение обеих этих проблем в одинаковой степени важно. Действительно, термодинамическая «разрешенность» той или иной реакции вовсе не означает, что нам удастся получить ее продукты в разумные сроки. Наглядным примером здесь может быть реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, для которой при $25\text{ }^\circ\text{C}$ величина стандартной свободной энергии $\Delta_r G^0 = -456\text{ кДж/моль}$.

Столь большая отрицательная величина изменения стандартной свободной энергии означает, что после достижения равновесия смесь будет состоять практически только из воды. В то же время стехиометрическая смесь водорода и кислорода при нормальных условиях достигнет этого состояния лишь через 10^{17} лет (!). Напротив, если инициировать взрыв гремучей смеси, то реакция закончится за несколько миллисекунд; с другой стороны, в присутствии металлической платины как катализатора водород вполне спокойно реагирует с кислородом. Эти примеры показывают, насколько важна информация о реальных скоростях химических процессов в конкретных условиях их протекания.

В отличие от классической термодинамики, где переменная времени вообще не фигурирует, в химической кинетике время является главным «действующим лицом», входящим в явном или неявном виде во все основные уравнения. Однако в последние десятилетия благодаря фундаментальным работам брюссельской школы в области термодинамики необратимых процессов (Т. Де Донде, И. Пригожин) эти различия между термодинамикой и кинетикой начинают терять свои четкие очертания, что соответствует современному пониманию физико-химической реальности окружающего мира.

Второе существенное различие кинетики и термодинамики состоит в их подходе к тому пути, по которому осуществляется превращение реагентов в продукты. В химической термодинамике для определения состава равновесной смеси необходимо задать только начальное и конечное состояния системы, при этом результат расчета не зависит от конкретного способа перехода реагентов в продукты. Напротив, для химической кинетики принципиально важно, как образуются конечные продукты: непосредственно из реагентов или из *промежуточных веществ (интермедиа-тов)*, в которые сначала превращаются исходные вещества.

Действительно, как будет показано ниже, во втором случае относительная реакционная способность интермедиатов целиком и полностью определяет характер всего процесса в целом и его развитие во времени. Здесь вполне уместно привести очень образное и точное определение химической кинетики, которое принадлежит Нобелевскому лауреату Н.Н. Семенову: химическая кинетика есть не что иное, как физика и химия интермедиатов.

1.2 Механизм химических реакций

Как правило, стехиометрические уравнения, с помощью которых обычно изображают химические реакции, отражают лишь материальный баланс процесса и, как правило, вовсе не соответствуют реальному пути перехода исходных веществ в конечные. В действительности почти всегда исходные реагенты сначала превращаются в неустойчивые интермедиаты — частицы с высокой реакционной способностью (радикалы, ионы, ион-радикалы и т.д.). Эти частицы легко вступают во вторичные взаимодействия как друг с другом, так и с исходными веществами, и в результате возникает сложная система одновременно протекающих реакций, которые в конечном итоге и приводят к образованию продуктов. Так, молекулярные водород и кислород никогда напрямую не образуют воду, а начальной *стадией* процесса окисления водорода является образование двух гидроксильных радикалов



Образовавшиеся гидроксильные радикалы взаимодействуют с присутствующим в значительно больших концентрациях водородом



и далее возникает целая цепочка стадий, т.е. вторичных реакций, таких как

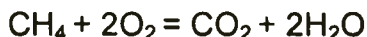


Если иметь в виду, что рекомбинация двух небольших радикалов требует участия третьей частицы, которая уносит избыток кинетической энергии сталкивающихся частиц и таким образом не позволяет образовавшейся молекуле вновь диссоциировать



то число возможных комбинаций реагентов, интермедиатов и продуктов возрастает до многих десятков.

Совокупность всех реакций, которые в данных условиях могут реально протекать в реакционной системе и в сумме реализуют стехиометрическое превращение исходных веществ в конечные продукты, принято называть *механизмом химической реакции*. Такое определение механизма реакции требует некоторых комментариев; поясним это на примере реакции окисления метана, которая описывается следующим стехиометрическим уравнением

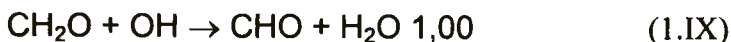


Детальные исследования этого важного процесса показали, что при температурах выше 1500 К в системе, первоначально состоящей только из метана и кислорода, может, в принципе, протекать более 20 химических реакций с участием промежуточных частиц CH_3 , CHO , CH_2O , CO , O , H , OH и

HO_2 , но только одна из них приводит к образованию конечного продукта — диоксида углерода



Вода образуется в четырех других реакциях



Из сравнения относительных скоростей этих реакций (скорость первой принята за единицу), приведенных рядом с их уравнениями, видно, что различие между ними достигает огромной величины — 23(!) порядков. Вполне очевидно, что реальный вклад последней реакции в образование H_2O ничтожен и она может не включаться в механизм окисления метана.

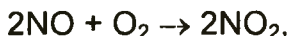
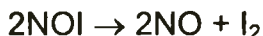
1.3 Элементарные реакции.

Простые и сложные реакции

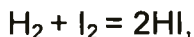
Все рассмотренные выше реакции, которые в конечном итоге приводят к образованию воды из молекулярных водорода и кислорода, воды и диоксида углерода при окислении метана, объединяет одно общее свойство — это *элементарные реакции*. В таких одностадийных реакциях реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования каких-либо интермедиатов, т.е. протекают именно так, как записаны их стехиометрические уравнения. Когда речь идет об элементарных реакциях, то обычно имеют в виду химические превращения, которые приводят либо к возникновению, либо к исчезновению радикалов, ионов, ион-радикалов, т.е. частиц с

высокой реакционной способностью, и которые протекают путем разрыва или образования одной связи, как в приведенных выше примерах.

Элементарные реакции являются наиболее представительной группой класса *простых* реакций, к которым также относится очень небольшое число (не более десятка) одностадийных реакций, где исходные и конечные частицы представляют собой термодинамически вполне устойчивые молекулы. К ним относятся такие реакции, как



и некоторые другие. Хотя эти и им подобные реакции относят к простым, важно подчеркнуть, что единственной причиной, по которой это делается, является отсутствие достоверных экспериментальных фактов, которые доказывали бы обратное. Здесь очень показателен хорошо известный в истории химической кинетики случай с исследованием реакции между молекулярным йодом и водородом



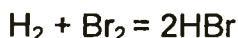
которую долгое время относили к простым реакциям. Лишь в 1950-х годах более тщательное изучение этой реакции обнаружило, что в действительности она протекает через образование промежуточной частицы – атомарного йода.

Главной характеристикой элементарных реакций является их *молекулярность*, которую определяют как минимальное число частиц, необходимое для реализации данной реакции. Так, диссоциация молекулярного брома

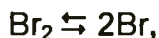


является реакцией мономолекулярной; приведенные выше реакции (1.I) и (1.VII) — бимолекулярной и тримолекулярной реакциями, соответственно. Иногда говорят о молекулярности реакции по веществу (частице); например, тримолекулярная реакция (1.VII) бимолекулярна по *H* и мономолекулярна по *M*.

Из сказанного выше вполне понятно, что к *сложным химическим реакциям* следует относить многостадийные процессы, представляющие собой совокупность двух или более элементарных реакций, при этом под *стадией* сложной реакции часто подразумевают не только прямое направление элементарной реакции, но и обратное, если только оно термодинамически возможно. Например, в сложной реакции



первой стадией процесса является обратимая диссоциация молекулярного брома



которая включает *две* элементарные реакции: диссоциацию молекулы Br_2 и рекомбинацию атомов Br .

Необходимо еще раз подчеркнуть, что подавляющее большинство реальных химических реакций, которые мы изображаем простыми стехиометрическими уравнениями, отражающими не более чем закон сохранения вещества, в действительности являются сложными процессами, включающими десятки, а иногда и сотни элементарных стадий.

1.4 Феноменологическая кинетика и теория химической кинетики

Особенность химии как науки экспериментальной состоит в том, что она обычно имеет дело не с отдельными атомами и молекулами, а с веществом, т.е. макросистемой, которая вклю-

чает огромное число этих микрообъектов, полностью идентичных по своей химической природе, но распределенных по различным уровням энергии. Поэтому, изучая пространственно-временную эволюцию макросистемы с помощью методов химической кинетики, мы получаем количественные характеристики процесса, статистически усредненные по такому ансамблю частиц с равновесным или неравновесным распределением энергии по колебательным, вращательным и поступательным степеням свободы. Вполне очевидно, что для системы с большим числом частиц скорость химической реакции, измеряемая тем или иным способом, будет существенным образом зависеть от макроскопических характеристик ансамбля микрочастиц — его фазового состояния, температуры, давления и концентрации и т.д. Очень часто в качестве количественной оценки скорости процесса используют *характеристическое время*, т.е. время, за которое в данных условиях превращается, например, половина (треть или четверть) имеющегося в наличии вещества — *время полупревращения*. Эти величины для разных химических процессов лежат в огромном интервале — от пикосекунд (10^{-12} с) для сверхбыстрых ионных реакций типа $\text{H}^+ + \text{OH}^-$ и для сверхмедленных геохимических процессов — до терасекунд (10^{12} с).

Раздел химической кинетики, в котором решаются задачи макроскопического описания химических процессов и их развития во времени и пространстве, носит название *феноменологической*, или *формальной кинетики*. Такое описание представляется собой одно или несколько дифференциальных или алгебраических уравнений и является *математической моделью* химического процесса, в которой реальные его участники полностью «обезличены» и скрыты за условными обозначениями — A , R , X и т.п. Именно поэтому те математические модели химических процессов, которые разработаны в феноменологической кинетике, являются универсальными и при-

годными для описания любых реальных макроскопических систем.

Совсем иные подходы используются во втором разделе кинетики — *теории химической кинетики*, или *динамике элементарного акта*. В отличие от феноменологической кинетики, описывающей протекание всех типов химических реакций как простых, так и сложных, в теории химической кинетики рассматриваются только элементарные реакции атомов и молекул, находящихся в заданных квантовых состояниях. Поэтому вполне понятно, что в теории кинетики, имеющей своей конечной целью теоретический расчет скоростей химических реакций, рассмотрение динамики взаимодействия индивидуальных атомов и молекул проводится на микроскопическом уровне с использованием данных о внутреннем строении реагирующих частиц.

Динамику элементарного акта, если определять последний как переход исходной ядерной конфигурации в конечную, можно описать в терминах изменений межатомных расстояний и оценить, хотя и очень грубо, время, за которое происходит такой переход, отвечающий химической реакции. Будем считать, что в двухатомной молекуле химическая связь разрывается, если межъядерное расстояние возрастает на $0,1 \text{ нм}$. Поскольку скорость поступательного движения ядер имеет порядок 10^3 м/с , то время диссоциации составит $\sim 10^{-13} \text{ с}$, т.е. время одного колебания. Эта весьма приближенная оценка продолжительности элементарного акта для двухатомной молекулы не сильно изменится, если перейти к многоатомным молекулам. Отсюда следует парадоксальный, на первый взгляд, вывод: длительность любого элементарного акта, где разрывается или образуется одна химическая связь, имеет в среднем один и тот же порядок величины. Как же согласовать этот результат с различием на много порядков характеристических времен для быстрых и медленных реакций?

Дело в том, что приведенная выше оценка относится к собственно химическому акту, которому всегда предшествует несколько процессов, имеющих скорее физическую, чем химическую природу. Если говорить о многоатомной молекуле, то для разрыва одной связи ей вначале необходимо за счет внешних источников приобрести некоторую порцию дополнительной энергии, и далее происходит очень быстрое распределение этой энергии по колебательным степеням свободы. Если затем возникнет флуктуация, приводящая к сосредоточению энергии именно на «нужной» связи, то только после этого реализуется ее разрыв. Характеристические времена таких последовательных процессов для данной молекулы и тем более для разных молекул могут различаться на несколько порядков, причем наиболее медленный из них определяет реальное время реакции — от момента активации реагента до появления продукта.

Кроме того, необходимо иметь в виду особенности подходов к химическим реакциям в феноменологической кинетике и в теории элементарного акта. Изучая химическую реакцию методами и приемами первой из них, мы получаем усредненный по всему ансамблю экспериментальный результат, который складывается из множества элементарных актов малой длительности, происходящих как *случайные* события по вероятностным законам. В связи с этим возникает один из ключевых моментов в химической кинетике — установление связи между микроскопическими и макроскопическими характеристиками динамики реагирующей системы. Образно говоря, ситуация здесь похожа на соотношение между продолжительностью болезни отдельного человека (например, гриппом) и периодом эпидемии, когда заболевают десятки тысяч человек, но заболевают не все сразу, а по мере распространения вирусной инфекции среди населения.

Здесь мы снова видим аналогию с термодинамикой, а именно, со связью между статистической и феноменологической термодинамикой. Основой расчетов в статистической термодинамике, как и в теории химической кинетики, является внутреннее строение молекул — их геометрия, частоты колебаний, уровни энергии. Исходя из этих микроскопических характеристик находят суммы по состояниям, а по ним — макроскопические характеристики в виде термодинамических функций системы многих частиц.

В соответствии со сказанным выше настоящее пособие состоит из двух до известной степени самостоятельных частей — феноменологической, или формальной, кинетики и теории химической кинетики, или динамики элементарного акта.

Глава 2

Основные понятия и определения

2.1 Типы реакционных систем

Определим *реакционную систему* как часть пространства, которая ограничена контрольной поверхностью и включает внутри себя *составляющие вещества* — реагенты, интермедиаты и продукты, а также инертные компоненты.

Реакционная система может быть *закрытой*, когда массообмен с внешней средой отсутствует; в противном случае говорят об *открытых* системах. Если на закрытую систему наложено дополнительное условие постоянства ее объема, то такие системы в химической кинетике принято называть *статическими*.

Если концентрация каждого из составляющих веществ одинакова в любой точке реакционной системы, то такие системы относят к *безградиентным*, или *точечным*. При наличии градиента концентрации хотя бы одного из составляющих веществ систему называют *распределенной*. Когда концентрации всех составляющих веществ в любой точке реакционной системы постоянны во времени, то мы имеем дело с ее *стационарным состоянием*; очевидно, стационарное состояние может быть реализовано только в открытых, но не в статических системах.

Кроме того, мы всегда будем полагать, если не оговорено обратное, что химическая реакция протекает при постоянной температуре и в термически однородной реакционной системе.

2.2 Скорость простых химических реакций

Для простых химических реакций наиболее корректным является следующее определение скорости: это *число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства*. При этом число элементарных актов обычно выражают не в абсолютных единицах, а в *молях, ммольях, мкмольях* и т.п. Реакционным пространством может быть не только объем, но и поверхность, как например, в гетерогенном катализе, и поэтому скорость реакции выражают в *молях/л·с*, или $M \cdot c^{-1}$ либо в *молях/м²·с*.

Нетрудно видеть, что такая размерность формально соответствует скорости изменения концентрации, однако важно иметь в виду, что последняя может изменяться не только в результате химической реакции, но и когда объем реакционного пространства не постоянен. Кроме того, реагенты могут непрерывно поступать в реакционную систему, а продукты выводиться из нее, что также изменяет их концентрацию. Следовательно, выражая скорость реакции через число элементарных актов, мы учитываем *только* химическое превращение реагентов в продукты. Поэтому в общем случае скорость химической реакции может быть не тождественна скорости изменения концентрации реагента или продукта.

В то же время прямых экспериментальных методов, позволяющих непосредственно измерять число элементарных актов, не существует, и поэтому чаще всего концентрации веществ и их изменение во времени оказываются единственным источником информации о реакционной системе и ее временной эволюции. В связи с этим возникает принципиально важный вопрос: как из экспериментально определяемых концентраций реагента и продукта или, более точно, скоростей их изменения

найти скорость собственно химической реакции. Ответ на него зависит прежде всего от типа реакционной системы — закрытой или открытой, точечной или распределенной. Способ экспериментального измерения скорости химической реакции, изучаемый в различных системах, относится к одной из центральных в феноменологической кинетике, и поэтому этот вопрос будет в каждом конкретном случае рассмотрен отдельно.

Здесь и ниже мы будем скорость некоторой j -й элементарной химической реакции обозначать как r_j ; для элементарной реакции, протекающей в прямом и в обратном направлениях, принято использовать одинаковые нижние индексы, но с противоположными знаками, например r_j и r_{-j} . Кроме того, условимся в уравнениях элементарных реакций использовать прямую стрелку, а знак равенства — в стехиометрических уравнениях сложных процессов.

Запишем химическое уравнение элементарной реакции в самом общем виде



где A и B — реагенты, Z — продукт, a , b и z — стехиометрические коэффициенты. Поскольку в *каждом* элементарном акте этой реакции расходуется a частиц (молекул атомов и т.п.) реагента A , b частиц реагента B и образуется z частиц продукта Z , то *скорости расходования A и B* , а также *скорость накопления Z* в a , b и z раз соответственно больше числа элементарных актов в единицу времени, т.е. скорости реакции (2.1). Так, скорость уменьшения концентрации молекул Br_2 в результате диссоциации на атомы равна скорости этой элементарной реакции, а скорость накопления атомов Br — в два раза больше.

Следует также иметь в виду, что одно и то же вещество (частица) может быть как реагентом, так и продуктом и не в одной, а сразу в нескольких элементарных стадиях сложного процесса. Тогда скорость изменения концентрации W_{A_i} любого из

составляющих веществ (частиц) A_i ($i = 1, 2 \dots n$) *только* за счет всех m простых химических реакций, протекающих в реакционной системе, будет определяться как алгебраическая сумма скоростей этих реакций r_j с учетом величины и знака стехиометрического коэффициента вещества a_{ij} в каждой из них, причем принято стехиометрический коэффициент реагента считать *отрицательным*, а продукта — *положительным*:

$$W_{A_i} = \sum_{j=1}^m a_{ij} r_j$$

Так, если использовать какой-либо способ измерения концентрации атомарного водорода (например, метод ЭПР), то для реакции H_2 с O_2 , протекающей в закрытой системе, общая скорость изменения концентрации атомов водорода, W_H , будет определяться суммой скоростей всех элементарных реакций, где водород расходуется или образуется, т.е.

$$W_H = r_2 - r_3 + r_4 - r_5 - r_6 - 2r_7 + \dots$$

(здесь сохранена нумерация элементарных реакций, использованная в главе I).

Необходимо еще раз обратить внимание на то, что в общем случае W_{A_i} не равна производной от концентрации составляющего вещества A_i по времени; это равенство имеет место *только* для закрытых систем с постоянным объемом (статических систем).

2.3 Кинетический закон действующих масс

В химической кинетике постулативно вводится следующее утверждение: скорость простой реакции пропорциональна произведению концентраций каждого из веществ (частиц),

реализующих эту реакцию, в степенях, равных ее молекулярности по данному веществу (частице). Если принять этот постулат, то скорость простой химической реакции (2.1) должна быть выражена как

$$r = kC_A^a C_B^b \quad (2.1)$$

Уравнение (2.1) является математическим выражением фундаментального *кинетического закона действующих масс*, или *основного постулата химической кинетики*. Впервые этот закон был сформулирован в 1864 г. норвежскими химиком П. Вааге и математиком К. Гульдбергом на основании анализа математического выражения для соотношения равновесных концентраций продуктов и реагентов обратимой химической реакции, т.е. термодинамического закона действующих масс. Рассуждения Вааге и Гульдберга сводились к тому, что знаменатель этого выражения, по их мнению, соответствовал скорости прямой реакции, а числитель — обратной реакции. Поскольку представления об элементарных реакциях в середине XIX века еще не использовались, то основной постулат химической кинетики в виде уравнения (2.1) применяли ко *всем* известным химическим процессам, изображаемым стехиометрическими уравнениями. Лишь в XX веке, когда были введены представления о простых и сложных реакциях, область безусловной применимости кинетического закона действующих масс была четко ограничена только элементарными реакциями. В то же время степенное уравнение типа (2.1) стали широко использовать для аппроксимации опытных данных, т.е. для приближенного описания экспериментальной зависимости скорости сложных процессов от концентраций, о чем более подробно будет сказано ниже.

Необходимо обратить внимание на одно весьма важное обстоятельство: в выражение (2.1) для скорости простых реакций входят концентрации только реагентов, но не продуктов; при этом величины a и b , по своему физическому смыслу

отвечающие молекулярности реакции по реагентам A и B , могут быть лишь целыми положительными числами, сумма которых не превышает 3.

В уравнении (2.1) коэффициент пропорциональности k представляет собой важнейший кинетический параметр — *константу скорости* химической реакции. Размерность константы k зависит от способа выражения скорости реакции и ее общей молекулярности. Если скорость реакции выражена в $M \cdot c^{-1}$ а концентрации в M , то для мономолекулярной реакции размерность k соответствует c^{-1} , для бимолекулярной реакции — $M^{-1} \cdot c^{-1}$

Для любой элементарной реакции константа скорости является ее фундаментальной характеристикой, которая зависит только от температуры. Физически это означает, что при данной температуре константа скорости какой-либо элементарной реакции имеет одно и то же численное значение, не зависящее от того, протекают в реакционной системе какие-либо другие реакции или нет. Иначе говоря, у данной элементарной реакции, стадией какого бы сложного процесса она ни являлась, численное значение k всегда одинаково. Например, реакция



может быть элементарной стадией самых разных сложных процессов, таких как окисление метана и термический крекинг этана, но во всех случаях константа скорости этой стадии при фиксированной температуре будет иметь одно и то же значение; например при 2000 К оно составляет $8,07 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot c^{-1}$

В феноменологической кинетике постулат об инвариантности констант скорости элементарных реакций составляет содержание *принципа независимости*, который лежит в основе кинетического анализа сложных реакций. Численные значения констант скорости для большинства известных элементарных реакций включены в базы кинетических данных и табулированы во многих физико-химических справочниках.

2.4 Скорость сложных химических реакций

Приведенное выше определение (дефиниция) скорости простой реакции и ее однозначное соответствие скоростям расходования реагентов и образования продуктов безусловно справедливы только для простых реакций. Положение, однако, существенно меняется при переходе к сложным процессам, где на промежуточных стадиях образуются и расходуются промежуточные вещества, не входящие в итоговое химическое уравнение реакции. Действительно, из рассмотренного выше стадийного механизма реакции



следует, что молекулярный водород, как и кислород, расходуется в нескольких десятках элементарных реакций, но только часть из этих реакций приводит к образованию воды. Если в эксперименте можно независимым путем определить скорость расходования H_2 , скорость расходования O_2 и скорость образования H_2O , то вовсе не очевидно, что даже с учетом стехиометрии суммарной реакции (2.III) все три найденные величины будут совпадать. Естественно возникает вопрос, какое из трех различных экспериментальных значений будет отвечать скорости этой реакции? Более того, если реакции (2.III) как таковой в природе не существует, то есть ли вообще смысл говорить о ее скорости? Тем не менее мы совершенно определенно говорим о скоростях заведомо сложных процессов, сравниваем их скорости. Образно говоря, ситуация здесь такая же, как в известной сказке Льюиса Кэрролла: улыбка Чеширского кота есть, а самого кота нет.

Здесь вполне уместно еще раз вспомнить слова Н.Н. Семенова (см. главу 1) о промежуточных веществах как о «главных героях» химической кинетики. При определенных условиях, которые зависят от их реакционной способности и которые мы

подробно рассмотрим в главе 3, многостадийный процесс через некоторый сравнительно небольшой промежуток времени после своего начала становится *квазистационарным*, когда скорость образования *каждого* из промежуточных продуктов сравнивается со скоростью его расходования, и это равенство сохраняется практически до завершения процесса. Такое специфическое протекание сложной химической реакции принято называть *квазистационарным режимом*, или *квазистационарным состоянием*.

Следует отличать квазистационарное состояние от близкого, но не тождественного ему стационарного состояния, о котором упоминалось в самом начале этой главы и которое реализуется только в открытых системах. В закрытых реакционных системах в отсутствие массообмена с внешней средой квазистационарное состояние характеризуется не постоянством параметров системы, а одинаковыми *скоростями* их изменения. Именно последний признак является критерием того, что в реакционной системе установился квазистационарный режим. Практически это означает, что в квазистационарном состоянии, например, для реакции (2.III), протекающей в статической системе, в любой момент времени

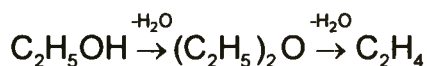
$$2W_{H_2} = W_{O_2} = 2W_{H_2O}, \quad (2.2)$$

и хотя сами по себе эти величины уменьшаются во времени, т.к. реагенты постепенно расходуются, скорость их изменений оказывается одинаковой, пока сохраняются условия квазистационарности.

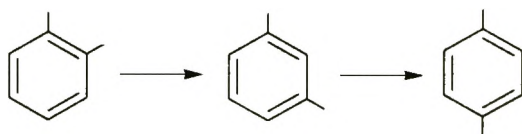
Необходимо обратить внимание на то важное обстоятельство, что поскольку равенство скоростей расходования исходных веществ и образования продуктов реакции является естественным свойством простых одностадийных реакций, то экспериментально установленное для сложной реакции равенство типа (2.2), означает, что она кинетически *вырождается* в простую. Тогда, по крайней мере формально, в квазистационарном со-

стоянии любую сложную реакцию можно рассматривать в рамках феноменологической кинетики простых реакций.

Существует, однако, достаточно много сложных химических процессов, где условия квазистационарности не реализуются. Например, при дегидратации этилового спирта в качестве промежуточного продукта вначале образуется относительно устойчивый диэтиловый эфир, который затем превращается в конечные продукты — этилен и воду:



Диэтиловый эфир по своей реакционной способности не сильно отличается от спирта, и поэтому скорость образования этилена из эфира не совпадает со скоростью превращения этанола в эфир. Аналогичным образом протекает и изомеризация ксилолов, имеющих близкую реакционную способность



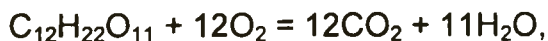
Для таких реакционных систем достижение квазистационарного состояния невозможно в принципе, и поэтому общая скорость сложной реакции здесь не определена, и можно говорить лишь о скорости превращения, например, спирта в эфир или образования *пара*-ксилола из *мета*-ксилола.

2.5 Кинетическое уравнение

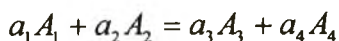
Из основного постулата химической кинетики следует, что зависимость скорости элементарных реакций от концентраций реагентов всегда имеет степенную форму (2.1), причем пока-

затели степени в этом уравнении всегда соответствуют молекулярности данной реакции по каждому из реагирующих веществ. В этом смысле «механизм» простой реакции, если здесь вообще можно говорить о механизме, вполне однозначно определяется ее стехиометрией.

В химической кинетике любые уравнения, связывающие скорость реакции с концентрациями компонентов реакционной смеси, называют *кинетическими уравнениями*. Это в равной степени относится как к простым, так и к сложным реакциям, но при условии протекания последних в квазистационарном режиме, когда скорость реакции определена в указанном выше смысле. Однако в отличие от простых реакций, кинетическое уравнение для которых всегда имеет степенную форму, в случае сложных реакций оно может быть любым: дробно-линейным, полиномиальным или каким-либо иным, но вовсе не обязательно степенным. С этой особенностью кинетики сложных реакций мы далее встретимся неоднократно, здесь лишь напомним, что кинетический закон действующих масс был открыт тогда, когда полагали, что химические реакции протекают именно так, как записываются их стехиометрические уравнения. Хотя здравый смысл и интуиция подсказывали, что химические реакции типа окисления сахарозы



не могут протекать в одну стадию, тем не менее, найдя экспериментальную зависимость скорости сложного химического процесса от концентраций составляющих веществ, ее аппроксимировали эмпирическим уравнением именно в традиционной степенной форме. Например, для сложной реакции общего вида



наблюдаемую скорость, определенную по убыли концентрации реагента A_1 (или A_2) или росту концентрации продукта A_3 (или A_4), обычно представляли в виде

$$W_{\text{эксп.}} = k_{\text{эксп.}} C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \quad (2.3)$$

Показатели степени n_1 и n_2 при текущих концентрациях были названы В. Оствальдом *порядками реакции* по веществам A_1 и A_2 , соответственно, а общий кинетический порядок реакции определяли как сумму порядков по этим веществам.

Коэффициент пропорциональности в этом уравнении — *наблюдаемая (кажущаяся, эффективная, экспериментальная) константа скорости* $k_{\text{эксп.}}$, как и порядок реакции, является чисто эмпирическим параметром, и в отличие от констант скорости простых реакций, которые принято называть *истинными*, наблюдаемая константа скорости может зависеть не только от температуры, но и от концентраций как реагентов, так и продуктов реакции, а также посторонних веществ.

Порядок реакции по веществам никак не связан со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции, хотя в некоторых случаях они могут и совпадать. Численные значения порядков реакции как эмпирических параметров могут быть любыми, в том числе и нулевыми, и дробными, и отрицательными. Кроме того, в отличие от простых реакций в кинетическое уравнение для сложных реакций могут входить концентрации продуктов реакции и посторонних веществ.

Хотя порядок реакции не имеет четкого физического смысла, поскольку он является не более чем подгоночным параметром, но тем не менее именно его значение вместе с константой скорости прежде всего и определяли из экспериментальных данных. Такой подход к анализу и обработке результатов эксперимента сохраняется и сейчас, однако причина этого кажущегося «архаизма» вовсе не в исторически сложившейся традиции. Дело в том, что величины порядков реакции дают очень ценную, хотя и качественную, а зачастую неоднозначную информацию о том, каков характер изучаемого процесса: относится ли он к реакциям сложным, или его

можно считать простой реакцией. Действительно, для простых реакций порядок по концентрации реагента, как уже отмечалось, тождественен молекулярности по этому реагенту, которая может быть только положительным целым числом, не превышающим 2. Если экспериментально установленный порядок реакции не отвечает хотя бы одному из этих трех критериев, то исследуемая реакция должна быть безусловно отнесена к сложным. В то же время обратное утверждение часто оказывается ошибочным, и целочисленный положительный порядок реакции вовсе не гарантирует ее одностадийности. Именно этот факт в свое время и ввел в заблуждение исследователей, изучавших реакцию молекулярных водорода и йода (см. главу 1), поскольку разные авторы неизменно обнаруживали, что в прямом и обратном направлениях эта реакция имела второй кинетический порядок. В действительности синтез йодида водорода является многостадийной реакцией, и в одном из следующих разделов мы покажем, как такой результат согласуется с простыми целочисленными порядками реакции.

Следует также отметить, что нахождение эмпирического кинетического уравнения и определение экспериментальных порядков реакции по отдельным компонентам реакционной смеси являются начальным этапом в решении центральной проблемы химической кинетики — установления наиболее вероятного механизма сложной химической реакции.

2.6 Прямая и обратная кинетическая задача

Теперь мы можем непосредственно перейти к вопросу о том, что представляет собой феноменологическая модель химического процесса, т.е. его пространственно-временное описание. В общем случае этой моделью является одно или

несколько дифференциальных уравнений, в которых независимыми переменными являются время и координаты точки в реакционном пространстве, а искомыми функциями — концентрации составляющих веществ. *Прямая кинетическая задача* состоит в том, чтобы найти эти функции с учетом начальных и граничных условий; следовательно, ее решением является, вообще говоря, набор концентраций как явных функций времени и координат. Кроме того, это решение включает константы скорости как параметры модели, численные значения которых неизвестны, но принимаются существенно постоянными, что постулируется принципом независимости (см. выше).

Решение *обратной кинетической задачи* заключается в том, чтобы на основании имеющихся экспериментальных данных оценить наиболее достоверные численные значения параметров модели процесса — констант скорости.

Рассмотрим постановку прямой кинетической задачи в самом общем виде. Выделим в некоторой точке реакционного пространства малый единичный объем и определим, как со временем в нем изменяется содержание некоторого вещества A_i , учитывая при этом не только химические реакции, но и процессы массопереноса, приводящие к такому изменению. Очевидно, концентрация вещества A_i является функцией времени и координат той точки реакционного пространства, где эта концентрация измеряется. Условие материального баланса по каждому из составляющих веществ A_i может быть записано в виде

$$\frac{\partial C_{A_i}}{\partial t} = \sum_{j=1}^n a_{ij} r_j + D_{\text{eff}, A_i} \frac{\partial^2 C_{A_i}}{\partial l_k^2} \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad (2.4)$$

где i — номер составляющего вещества, j — номер элементарной реакции, где вещество A_i образуется или расходуется, a_{ij} — его стехиометрический коэффициент в j -й реакции.

D_{eff, A_i} — эффективный коэффициент диффузии, l_k — пространственная координата.

Первое слагаемое в правой части уравнения (2.4) отражает суммарное изменение содержания вещества A_i в результате протекания всех химических реакций внутри единичного объема, а второе соответствует эффективному массовому потоку этого вещества в единичный объем и из него. Поскольку каждая из скоростей элементарной реакции r_j может быть выражена в соответствии с кинетическим законом действующих масс через концентрации составляющих веществ C_{A_j} , то совокупность m уравнений типа (2.4) представляет собой полную систему дифференциальных уравнений, которая описывает эволюцию химического процесса во времени и пространстве.

Общее уравнение (2.4) имеет два частных случая. В закрытой и безградиентной реакционной системе с постоянным объемом, т.е. в статической системе, где концентрация каждого из m составляющих веществ одинакова в любой точке, ее изменение определяется только химическим процессом, и тогда частная производная заменяется полной, и уравнение (2.4) переходит в

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \sum_{j=1}^n a_{ij} r_j \quad (2.5)$$

В открытых системах, когда в них реализуется стационарное состояние за счет постоянного подвода реагента в систему и концентрация каждого из веществ не изменяется со временем, а зависит только от координат

$$D_{eff, A_i} \frac{\partial^2 C_{A_i}}{\partial l_k^2} = - \sum_{j=1}^n a_{ij} r_j \quad (2.6)$$

Уравнения (2.5) и (2.6) соответствуют двум наиболее распространенным в экспериментальной кинетике методам — статическому и проточному, рассмотрению которых посвящены главы 3 и 13, соответственно.

Глава 3

Химические реакции в статических системах

3.1 Общий подход

Запишем в более развернутом виде уравнения типа (2.4) для случая безградиентной статической системы и проведем их детальный анализ:

$$\begin{aligned}\frac{dC_{A_1}}{dt} &= \sum_{j=1}^n a_{1j} r_j = \sum_{j=1}^n a_{1j} k_j f_j(C_{A_k}) \\ \frac{dC_{A_2}}{dt} &= \sum_{j=1}^n a_{2j} r_j = \sum_{j=1}^n a_{2j} k_j f_j(C_{A_k})\end{aligned}\quad (3.1)$$

.....

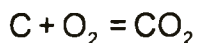
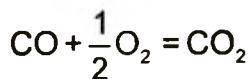
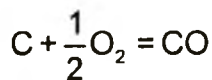
$$\frac{dC_{A_m}}{dt} = \sum_{j=1}^n a_{mj} r_j = \sum_{j=1}^n a_{mj} k_j f_j(C_{A_k}) \quad i, k = 1, 2 \dots m,$$

где $k_j f_j(C_{A_k})$ — выражение для скорости j -й элементарной реакции, записанное в соответствии с кинетическим законом действующих масс; m — общее число всех составляющих веществ, включая инертные; n — полное число всех элементарных реакций, в которых принимают участие составляющие вещества. В правые части уравнений (3.1) время не входит в явном виде — эта система дифференциальных уравнений является *автономной*.

Записанная в таком виде система является переопределенной, поскольку некоторые уравнения для составляющих веществ

в систему можно не включать. Действительно, в статических реакционных системах, где нет массообмена со средой и поэтому общее число атомов каждого из элементов остается неизменным, концентрацию любого составляющего вещества можно выразить через концентрации всех остальных. Так, для реакции водорода и кислорода концентрация воды в любой момент времени всегда равна разности между начальной концентрацией молекулярного водорода и суммой текущих концентраций всех остальных водородсодержащих веществ с учетом числа атомов H в них.

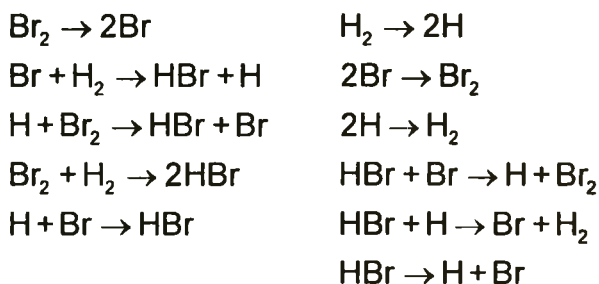
Далее, структура правой части каждого из дифференциальных уравнений (3.1) определяется тем механизмом, т.е. совокупностью тех элементарных стадий, которая предполагается для данного химического процесса. Как было сказано выше, правая часть представляет собой сумму скоростей расщепления и образования каждого из составляющих веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов во всех элементарных реакциях. Анализ же механизмов химических реакций показывает, что некоторые из элементарных реакций, которые протекают в реакционной системе, стехиометрически представляют собой линейные комбинации других. Поясним это на простом примере трех стехиометрических уравнений



Здесь последнее уравнение является суммой первых двух. Это, однако, вовсе не означает, что третья реакция не может протекать при окислении углерода, но для количественного описания динамики всего процесса в целом она не нужна. В общем случае линейно зависимые элементарные стадии

сложного процесса, соответствующие реально протекающим химическим реакциям, вовсе не обязательно исключать из рассмотрения различных механизмов конкретного процесса, но при этом в правых частях уравнений (3.1) появляются слагаемые r_j , являющиеся линейными комбинациями остальных.

Таким образом, исходная система уравнений (3.1) как математическая модель химического процесса в некотором смысле избыточна, и ее следует оптимизировать прежде всего стехиометрически. Проиллюстрируем сказанное на примере сложной реакции образования HBr из молекулярных водорода и брома, которую мы уже упоминали и к которой будем обращаться неоднократно. Предполагая, что активными промежуточными частицами являются атомы H и Br , можно представить механизм этого процесса в виде следующих моно- и бимолекулярных элементарных реакций



Нетрудно показать, что последние 8 из этих 11 реакций являются линейными комбинациями первых трех. Так, четвертое уравнение получается при суммировании второго и третьего, а седьмое — путем умножения первого уравнения на -1 и т.д. Таким образом, в данном процессе всего три элементарные реакции являются линейно независимыми. Выявить линейно-независимые стадии сложного процесса нетрудно, когда число составляющих веществ и, соответственно, число элементарных реакций не слишком велико. Однако, оперируя с более чем десятком стадий, практически невозможно обойтись без специальных алгоритмов и пакетов компьютерных программ.

3.2 Стехиометрическое правило Гиббса и стехиометрический базис*

Поскольку речь идет об анализе стехиометрии сложных химических процессов, то естественным языком здесь является формализм линейной алгебры. Понятия линейной алгебры при анализе химических процессов были впервые применены А.А. Баландиным в 1929 г., но такой подход был забыт почти на два десятилетия, и лишь в 1950-е годы интерес к нему вновь возродился, и он стал быстро распространяться среди химиков.

Если реакционная система включает m типов частиц (молекул, радикалов, ионов), состоящих из E элементов, то химический состав ее может быть выражен *молекулярной матрицей* размерности (m, E) . Например, для реакционной системы, содержащей Br_2 , Br , H_2 , H и HBr ($m = 5$, $E = 2$), молекулярная матрица имеет вид

$$\hat{A} = \begin{array}{c|cc} 2 & 0 & \text{Br}_2 \\ 1 & 0 & \text{Br} \\ 1 & 1 & \text{HBr} \\ 0 & 2 & \text{H}_2 \\ 0 & 1 & \text{H} \end{array}$$

Строки в этой матрице соответствуют веществам Br_2 , Br , H_2 , HBr и H , а столбцы элементам — бром и водороду. Ранг молекулярной матрицы ($\text{rank } \hat{A}$) обычно равен числу элементов, из которых состоят вещества, если на соотношение элементов в них не наложены дополнительные условия. Так, в рассматриваемом примере $\text{rank } \hat{A} = 2$, но для другой системы, включающей, например, только олефиновые углеводороды, он равен 1, т.к. во всех составляющих веществах отношение $\text{H}:\text{C} = 2:1$.

независимых реакций N между m веществами равно числу этих веществ минус ранг молекулярной матрицы. Для рассматриваемого процесса $m = 5$ и $E = 2$, поэтому $N = 3$.

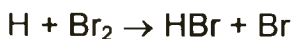
Совокупность максимального числа линейно независимых элементарных стадий сложной химической реакции назовем *полным стехиометрическим базисом*. Однако стехиометрическое правило Гиббса определяет только максимальное число линейно-независимых стехиометрических уравнений, которые этот базис составляют, но не сами уравнения. Какие конкретно уравнения образуют полный стехиометрический базис, можно также установить по стехиометрической матрице. Для этого путем элементарных преобразований ее приводят к диагональной форме, где на главной диагонали стоят единицы или нули, а все элементы левее нее — нулевые

$$\hat{S}^* = \begin{vmatrix} 1 & a'_{21} & a'_{31} & \dots & a'_{m1} \\ 0 & 1 & a'_{32} & \dots & a'_{m2} \\ 0 & 0 & 1 & \dots & a'_{m3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

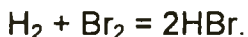
Число единиц на главной диагонали матрицы \hat{S}^* определяет максимальное число линейно-независимых стехиометрических уравнений, а строки с единицами на главной диагонали соответствуют линейно независимым стехиометрическим уравнениям, строки же с нулями — уравнениям, представляющим собой линейные комбинации остальных. Столбцы с единицами на главной диагонали соответствуют веществам, называемым *ключевыми*, концентрации которых можно выразить через концентрации остальных *неключевых* веществ. Очевидно, число ключевых веществ M также равно N , т.е. числу уравнений, составляющих полный стехиометрический базис.

Проиллюстрируем процедуру нахождения полного стехиометрического базиса на примере реакции молекулярных

Окончательно устанавливаем, что последние 8 уравнений действительно не являются линейно независимыми, а первые 3



могут быть взяты в качестве полного стехиометрического базиса сложной реакции



Следует, однако, иметь в виду, что решение задачи нахождения полного стехиометрического базиса вовсе неоднозначно, и в принципе, можно получить бесчисленное множество решений, удовлетворяющих требованию как полноты базиса, так и линейной независимости стадий. Действительно, инвариантность свойств стехиометрической матрицы относительно перестановки столбцов и строк приводит к тому, что их отнесение к определенным веществам и реакциям становится случайным и как следствие дает разные базисы. Поскольку матричное представление химических реакций основано только на законе сохранения общего числа атомов данного элемента в реакционной системе, то от формализма линейной алгебры нельзя требовать большего, чем просто установления стехиометрических правил отбора. Поэтому рациональный выбор базиса, согласующегося с истинным механизмом процесса, часто требует не только стехиометрического анализа, но и привлечения других физико-химических данных о реагентах и продуктах. Покажем это на примере только что рассмотренной реакции водорода и брома. Переставив местами столбцы, относящиеся к реагентам, интермедиатам и продукту, можем прийти к следующему стехиометрическому базису



Этот базис, как и рассмотренный выше, является полным и включает только линейно независимые стадии. Между тем, такой механизм маловероятен с точки зрения здравого физико-химического смысла не только потому, что диссоциация молекулы водорода энергетически очень невыгодна, но и потому, что реакция атомов водорода и брома ввиду крайней малости концентрации тех и других не может давать заметного вклада в образование продукта. Поэтому такой механизм следует исключить из рассмотрения.

3.3 Методы решения прямой кинетической задачи

Все способы нахождения решений системы дифференциальных уравнений, являющихся минимизированной математической моделью химического процесса, можно разделить на три группы:

во-первых, находят точное решение, выраженное через элементарные функции, если вид правых частей позволяет это сделать в соответствии с общими способами решения систем дифференциальных уравнений;

во-вторых, при известных значениях констант k_i возможно численное решение, дающее либо табулированные значения концентраций как функции времени, либо их графическое представление;

в-третьих, если различия в численных величинах k_i составляют несколько порядков, то возможно приближенное решение (3.1). В предельном случае, когда одна из констант

скорости много меньше *всех* остальных, приближенное решение прямой кинетической сводится к решению только одного дифференциального уравнения и нескольких алгебраических. Поскольку подавляющее большинство реальных химических реакций соответствует именно такому случаю, этот подход является самым распространенным, и в дальнейшем его обоснованию и применению будет уделено особое внимание.

Наконец, пользуясь свойством автономности систем дифференциальных уравнений (3.1), можно провести анализ только правых частей уравнений, и это позволяет составить общую и весьма наглядную картину эволюции реагирующей системы от реагентов к продуктам.

Далее мы последовательно рассмотрим конкретное приложение всех этих подходов, начав с самых простых реакционных систем и перейдя затем к сложным многостадийным процессам.

Глава 4

Простые химические реакции

Очевидно, наименьшие трудности вызывает решение прямой кинетической задачи в том случае, когда в системе протекает только одна реакция вида



удовлетворяющая следующим условиям: во-первых, в любой момент времени скорости расходования реагентов и накопления продуктов одинаковы и численно равны скорости реакции

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{s} \frac{dC_S}{dt} = W \quad (4.1)$$

и, во-вторых, зависимость скорости реакции от концентраций реагентов передается степенной функцией

$$W = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (4.2)$$

где n_A и n_B — порядок реакции по реагентам A и B . Эти два важных условия *всегда* выполняются для простых реакций, и в этом случае $n_A = a$ и $n_B = b$, т.е. молекулярности реакции по A и B . Для сложных реакций оба условия справедливы *только* для квазистационарного состояния и в пределах точности аппроксимации экспериментальных данных кинетическим уравнением (4.2). Поэтому все дальнейшие выводы мы будем относить

в равной степени как к простым, так и сложным реакциям, протекающим в квазистационарном режиме.

Далее мы рассмотрим односубстратные и двухсубстратные реакции, где участвует один или два реагента, соответственно, поскольку эти две категории химических процессов являются самыми распространенными. Простые реакции с участием трех стабильных молекул крайне редки как в неорганической, так и в органической химии, если они вообще существуют. Тримолекулярные же элементарные реакции ионов и радикалов не требуют каких-либо специфических подходов и укладываются в обычные кинетические схемы, хотя и несколько более сложные, чем для одно- и двухсубстратных реакций.

4.1 Реакции первого порядка

Для реакции первого порядка $A \rightarrow R$ кинетическое уравнение имеет максимально простой вид

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (4.3)$$

Если в начальный момент времени $C_A = C_{0,A}$, то после интегрирования найдем решение прямой кинетической задачи в виде

$$C_A = C_{0,A} e^{-kt} \quad (4.4)$$

Подставляя этот результат в уравнение (4.3), найдем скорость реакции как явную функцию времени

$$W = kC_{0,A} e^{-kt} \quad (4.5)$$

Из последнего уравнения видно, что скорость реакции имеет максимальное значение в самом начале процесса, т.е. при $t = 0$,

$$W_0 = kC_{0,A}$$

Если при $t = 0$ продукт реакции отсутствует, $C_{0,R} = 0$, то из условия $C_A + C_R = C_{0,A}$ найдем

$$C_R = C_{0,A}(1 - e^{-kt}) \quad (4.6)$$

На рис. 4.1 оба решения изображены в виде кривых; такие кривые, передающие зависимость концентрации от времени, обычно называют *кинетическими кривыми*. Кинетические кривые для реагента A и продукта R зеркально-симметричны: они пересекаются в точке, соответствующей точно половине превращенного исходного вещества. Из (4.6) при $C_A = C_{0,A}/2$ найдем *время полупревращения*

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \cong \frac{0,693}{k} \quad (4.7)$$

Наряду с константой скорости величина времени полупревращения $\tau_{1/2}$ является важной кинетической характеристикой химической реакции (*характеристическим временем*) и часто используется при сопоставлении скоростей различных процессов.

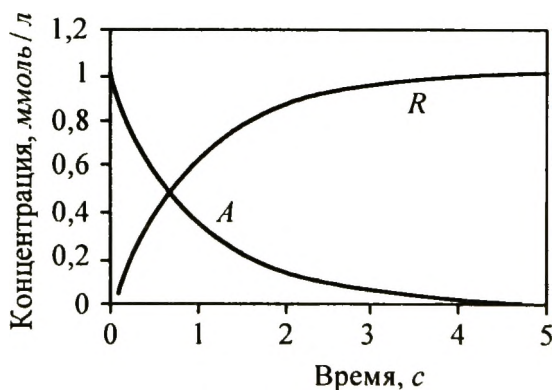


Рис. 4.1. Кинетические кривые для реагента A и продукта R односубстратной реакции первого порядка ($C_{0,A} = 1 \text{ M}$, $C_{0,B} = 0$, $k = 1,0 \text{ c}^{-1}$)

Для реакций первого порядка время полупревращения определяется только величиной константы скорости, и поэтому для его определения может быть использован любой участок кинетической кривой, на котором устанавливают время снижения концентрации реагента в 2 раза.

При решении обратной кинетической задачи, т.е. нахождении численного значения константы скорости k , уравнение (4.6) удобно представить в виде

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = kt \quad (4.8)$$

Экспериментальные данные — набор концентраций C_A , определенных при различных временах реакции t , представленные в координатах этого уравнения, как это показано на рис. 4.2, дают прямую линию, по наклону которой определяют численное значение константы скорости. Размерность величины k для реакций первого порядка — c^{-1}

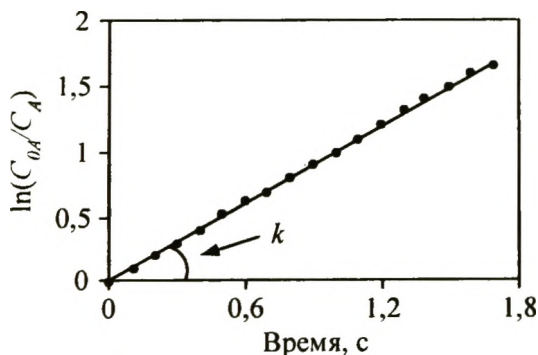


Рис. 4.2. Представление кинетической кривой $C_A = f(t)$ в координатах уравнения (4.8) для определения константы скорости реакции первого порядка

Введем удобную безразмерную величину — степень превращения

$$y = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}}$$

тогда из (4.5) и (4.8) получим уравнения, не содержащие начальной концентрации реагента

$$y = 1 - e^{-kt}$$

или после логарифмирования

$$\ln \frac{1}{1-y} = kt$$

4.2 Реакции второго порядка

Здесь возможны два типа реакций — односубстратные и двухсубстратные, в которых участвует одно или два исходных вещества, соответственно.

Для односубстратной реакции второго порядка $2A \rightarrow R$ кинетическое уравнение имеет вид

$$W = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^2$$

После интегрирования получим

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{1 + C_{0,A}kt} \quad (4.9)$$

где $k = 2k'$

Скорость реакции как функция времени передается уравнением

$$W = k \left(\frac{C_{0,A}}{1 + C_{0,A}kt} \right)^2$$

и она также максимальна в начале реакции, т.е. при $t = 0$,

$$W_0 = kC_{0,A}^2$$

Для продукта реакции R при условии, что его начальная концентрация $C_{0,R} = 0$, найдем из условия материального баланса $C_A + 2C_R = C_{0,A}$

$$C_R = \frac{C_{0,A}^2 kt}{2(1 + C_{0,A} kt)} \quad (4.10)$$

Кинетические кривые для реагента A и продукта R приведены на рис. 4.3.

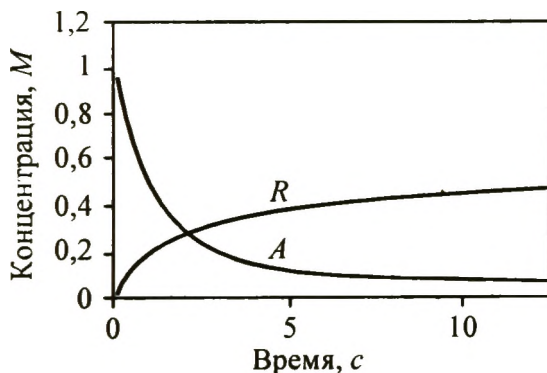


Рис. 4.3. Кинетические кривые для реагента A и продукта R односубстратной реакции второго порядка ($C_{0,A} = 1,0 \text{ M}$; $C_{0,B} = 0$; $k = 1,0 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$)

В отличие от реакций первого порядка, здесь период полупревращения зависит от начальной концентрации реагента

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} k} \quad (4.11)$$

Для решения обратной кинетической задачи уравнение (4.9) представляют в линеаризированной форме

$$\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = kt \quad (4.12)$$

Размерность величины k для реакций второго порядка — $M^l \cdot c^{-l}$. Рис. 4.4 иллюстрирует кинетическую кривую в координатах этого уравнения.

Выражая уравнение (4.9) через степень превращения реагента, получим

$$y = \frac{C_{0,A}kt}{1 + C_{0,A}kt} \quad (4.13)$$

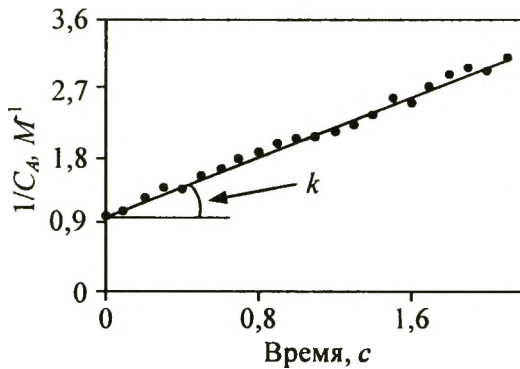


Рис. 4.4. Представление кинетической кривой $C_A = f(t)$ в координатах уравнения (4.12) для определения константы скорости реакции второго порядка

Для двухсубстратной реакции $A + B \rightarrow R$ возможны два варианта. Первый из них соответствует одинаковым начальным концентрациям обоих реагентов $C_{0,A} = C_{0,B}$. Очевидно, прямая кинетическая задача здесь сводится к только что рассмотренному выше случаю односубстратной реакции второго порядка. Решение ее аналогично для реагентов A и B

$$C_A = C_B = \frac{C_{0,A}}{1 + C_{0,A}kt} = \frac{C_{0,B}}{1 + C_{0,B}kt} \quad (4.14)$$

для продукта R оно имеет вид

$$C_R = \frac{C_{0,A}^2 kt}{1 + C_{0,A}kt}$$

Однако при неравенстве начальных концентраций $C_{0,A} \neq C_{0,B}$ решение обычно приводят в форме

$$\frac{1}{C_{0,B} - C_{0,A}} \ln \frac{C_{0,A} C_B}{C_{0,B} C_A} = kt \quad (4.15)$$

Величину k находят, представляя опытные данные в координатах этого уравнения

$$[1/(C_{0,B} - C_{0,A})] \ln(C_{0,A} C_B / C_{0,B} C_A), t.$$

Здесь интересным представляется случай, когда начальные концентрации реагентов сильно различаются. Если принять $C_{0,B} \gg C_{0,A}$, то текущая концентрация вещества B оказывается практически совпадающей с начальной, т.е. $C_B \approx C_{0,B}$. Этот случай довольно часто реализуется при реакциях радикалов или ионов со стабильными молекулами, присутствующими в реакционной системе в больших концентрациях, либо в жидкой фазе, где растворитель одновременно играет роль реагента. Тогда реакции второго порядка *кинетически вырождаются* в реакции первого порядка, и уравнение (4.15) переходит в

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = C_{0,B} kt = k't, \quad (4.16)$$

формально совпадающее с уравнением (4.8), где эффективная константа зависит от начальной концентрации реагента $k' = C_{0,B} \cdot k$ и имеет размерность c^{-1} . Очевидно, что в рассматриваемом случае для определения истинной константы скорости k по экспериментальным данным необходимо знать величину $C_{0,B}$.

4.3 Реакции нулевого порядка

Этот случай сравнительно редко наблюдается для гомогенных химических реакций. Однако в гетерогенном катализе

и в фотохимических процессах нулевой порядок реакции по реагирующему веществу обнаруживается довольно часто, и поэтому его рассмотрение представляет специальный интерес.

Для односубстратной реакции $A \rightarrow R$ имеем

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^0 = k$$

(здесь 0 — не верхний индекс, а показатель степени). После интегрирования получим следующее решение для C_A и C_R

$$C_A = C_{0,A} - kt$$

$$C_R = C_{0,A} - C_A = kt$$

Размерность константы скорости реакции нулевого порядка — $M \cdot c^{-1}$

Для кинетики химических реакций достаточно необычно, что текущие концентрации реагента и продукта являются линейными функциями времени. На практике, однако, эта особенность не сохраняется на всем протяжении процесса, и по мере расходования реагента A обычно происходит смена нулевого порядка реакции на ненулевой, и величина C_A только асимптотически приближается к 0. На последнее обстоятельство следует обратить особое внимание, поскольку сам факт смены кинетического порядка говорит о том, что описание наблюдаемой скорости реального химического процесса степенной функцией концентраций является не более чем аппроксимацией ее истинной кинетики, приемлемой лишь в ограниченном интервале изменения переменных. В дальнейшем мы неоднократно встретимся с такой сменой наблюдаемого порядка химических процессов, связанной с приближенным характером описания их кинетики степенной функцией от концентраций.

С другой стороны, обнаруженный в эксперименте нулевой порядок химической реакции также, как и упомянутые выше дробные и отрицательные порядки, является признаком слож-

ного характера изучаемого процесса, требующего анализа более детального, чем простое описание его кинетики в виде степенного уравнения.

В связи с особой ролью, которую в химической кинетике играет порядок реакции как своеобразный «диагностический» критерий, рассмотрим способы его определения по экспериментальным данным.

4.4 Методы определения порядка реакции

Решим в общем виде прямую кинетическую задачу для произвольного n -го порядка односубстратной реакции, для которой

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (4.17)$$

Отсюда после интегрирования получим

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} \right) = kt \quad (4.18)$$

Это уравнение является общим в том смысле, что из него могут быть получены все рассмотренные выше уравнения для частных случаев нулевого, первого и второго порядков. В этом читатель может легко убедиться, подставив в (4.18) соответствующие значения n . (Некоторые затруднения вызывает случай $n = 1$, но они легко обходятся при раскрытии неопределенности типа $0/0$.)

Для решения обратной кинетической задачи линеаризировать уравнение (4.18), содержащее два параметра — k и n , не удастся, и поэтому при определении их величин приходится использовать методы нелинейного регрессионного анализа и компьютерную обработку экспериментальных данных. Тем не менее, это уравнение позволяет весьма просто найти порядок

реакции n и константу скорости k , если исследована зависимость времени превращения реагента $\tau_{1/p}$ на $1/p$ часть от его начальной концентрации. Действительно, полагая $p = (C_{0,A} - C_A)/C_{0,A}$, получим из (4.18) уравнение

$$\tau_{1/p} = \frac{\left(\frac{p}{p-1}\right)^{n-1} - 1}{(n-1)C_{0,A}^{n-1}k} \quad (4.19)$$

которое легко линеаризируется

$$\ln \tau_{1/p} = a - (n-1) \ln C_{0,A}, \quad (4.20)$$

где $a = \ln \frac{[p/(p-1)]^n - 1}{(n-1)k}$ Представление экспериментальных

данных в координатах уравнения (4.20) дает прямую, по наклону и начальной ординате которой находят значения обоих параметров — n и k .

Для приближенной оценки порядка реакции n иногда удобно использовать два характеристических времени процесса

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)C_{0,A}^{n-1}k} \quad \text{и} \quad \tau_{3/4} = \frac{4^{n-1} - 1}{(n-1)C_{0,A}^{n-1}k} \quad (4.21)$$

отношение которых приводит к уравнению

$$n = 1 + \frac{\ln \left(\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} - 1 \right)}{\ln 2} \quad (4.22) \text{II}$$

Очевидно, последний способ дает лишь приближенную оценку порядка реакции всего по двум точкам экспериментальной кинетической кривой, и для более надежного его определения необходимо максимально использовать всю доступную информацию. Такой способ нахождения n состоит в представлении кинетических данных в логарифмических координатах уравнения (4.17)

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A, \quad (4.23)$$

откуда одновременно определяют константу скорости k и порядок реакции n . Когда определение текущих концентраций с достаточной точностью затруднено, повысить надежность метода можно, используя данные для начальной скорости как функции начальной концентрации.

В случае двухсубстратных реакций для определения порядка реакции по каждому из реагентов применяют классический «метод изолирования», который был предложен Оствальдом. В экспериментальном отношении метод состоит в определении скорости реакции в условиях большого избытка одного из реагентов, например B , когда его текущая концентрация практически равна начальной, тогда

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k C_{0,B}^{n_B} + n_A \ln C_A, \quad (4.24)$$

откуда находят n_A , затем аналогичный эксперимент проводят с избытком A и определяют n_B .

Наконец, используя стандартные приемы линейного регрессионного анализа, можно сразу определить величины порядка реакции по обоим реагентам, если измерять начальную скорость реакции при произвольном варьировании начальных концентраций $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = \ln k + n_A \ln C_{0,A} + n_B \ln C_{0,B} \quad (4.25)$$

Глава 5

Сложные химические реакции

5.1 Основные типы сложных реакций

По определению, процессы, которые включают не одну, а две элементарные реакции, уже относятся к реакциям сложным. Представляется целесообразным вначале рассмотреть именно такие реакции, поскольку на их примере удастся довольно наглядно выявить специфику феноменологической кинетики химических превращений, реализующихся через большое число элементарных стадий.

Все многообразие сложных реакций представляет собой различные комбинации трех базовых типов:

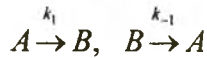
обратимых — $A \rightarrow B, B \rightarrow A$

параллельных — $A \rightarrow R_1, A \rightarrow R_2$

последовательных — $A \rightarrow B, B \rightarrow R$

Поскольку каждый из этих процессов характеризуется двумя константами скорости, а в общем случае — набором нескольких или многих констант, то необходимо напомнить о сформулированном ранее принципе независимости: величины констант скорости каждой из простых реакций не зависят от того, протекают в системе какие-либо другие реакции или нет.

Обратимые реакции. Для простой реакции, идущей в двух противоположных направлениях



имеем из (2.5)

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = r_1 - r_{-1} = k_1 C_A - k_{-1} C_B \quad (5.1)$$

Если начальная концентрация $C_{0,B} = 0$, то $C_B = C_{0,A} - C_A$ и из (5.1) получим после интегрирования

$$C_A = C_{A,e} + (C_{0,A} - C_{A,e}) e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad (5.2)$$

$$C_B = C_{B,e} [1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}] \quad (5.3)$$

Здесь $C_{A,e}$ и $C_{B,e}$ – равновесные концентрации реагента A и продукта B , такие что $C_{A,e} + C_{B,e} = C_{0,A}$. Нетрудно убедиться, что (5.2) и (5.3) переходят в соответствующие уравнения для необратимой мономолекулярной реакции при $k_{-1} = 0$, когда $C_{A,e} = 0$ и $C_{B,e} = C_{0,A}$. Решение прямой кинетической задачи в виде кинетических кривых приведено на рис. 5.1.

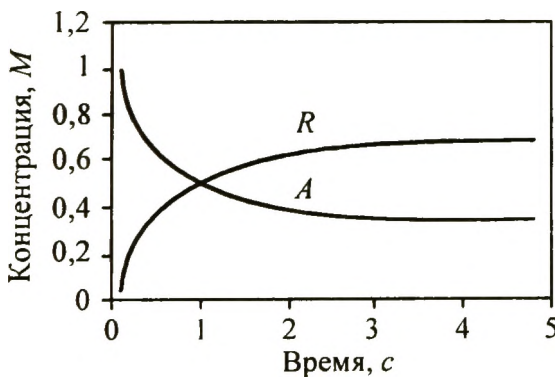


Рис. 5.1. Кинетические кривые для реагента A и продукта R обратимой реакции ($C_{0,A} = 1\text{ М}$, $C_{0,R} = 0$; $k_1 = 1,0\text{ с}^{-1}$, $k_{-1} = 0,5\text{ с}^{-1}$)

Общий вид кинетических кривых достаточно характерен, чтобы на основании экспериментальных данных можно было отнести изучаемый процесс к обратимым реакциям.

Для решения обратной задачи более удобно использовать уравнение (5.2), выраженное через текущую (y) и равновесную (y_e) степени превращения

$$\ln \frac{y_e}{y_e - y} = (k_1 + k_{-1})t$$

где $y_e = C_{0,A} - C_{A,e}/C_{0,A}$. Величина $C_{A,e}$ может быть определена либо из эксперимента (на рис. 5.1 — это предельное значение C_A , к которому асимптотически стремится кинетическая кривая), либо на основании термодинамических данных. Представление экспериментальных данных в координатах этого уравнения дает численное значение суммы кинетических констант, однако не позволяет непосредственно определить раздельно константы k_1 и k_{-1} . Чтобы сделать это, следует использовать дополнительное соотношение $k_1/k_{-1} = K_c$ — константе равновесия. Для рассматриваемой реакции

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_c = \frac{y_e}{1 - y_e}$$

Параллельные реакции. Для двух одностадийных реакций, идущих в параллельных направлениях



имеем из (3.4)

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_1 + r_2 = (k_1 + k_2)C_A = k'C_A, \quad (5.4)$$

где $k' = k_1 + k_2$ и решение (5.4) для реагента A в точности соответствует полученному ранее для одностадийной реакции перво-

го порядка. Следовательно, в рассматриваемом случае кинетическая кривая для реагента оказывается неинформативной, и по ее виду нельзя ничего сказать о параллельном характере процесса.

Если в начале реакции ее продукты отсутствуют, то решение для них имеет вид

$$C_{R_1} = C_{0,A} \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (5.5)$$

$$C_{R_2} = C_{0,A} \frac{k_2}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}], \quad (5.6)$$

где $C_{0,A}$ — начальная концентрация реагента. Общий вид решения прямой кинетической задачи в виде кинетических кривых приведен на рис. 5.2.

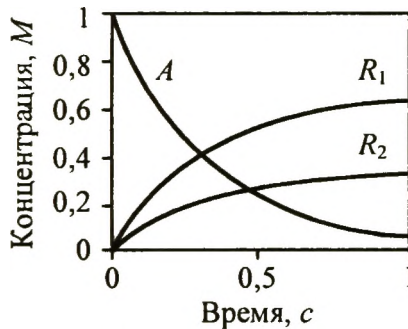


Рис. 5.2. Кинетические кривые для реагента A и продуктов R_1 и R_2 параллельных реакций

Из (5.5) и (5.6) следует, что соотношение концентраций продуктов параллельных реакций остается существенно постоянным в ходе процесса и равным отношению их констант скорости

$$\frac{C_{R_1}}{C_{R_2}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (5.7)$$

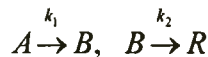
Очевидно, последний вывод справедлив только в том случае, если параллельные реакции имеют одинаковый порядок.

Для нахождения величин k_1 и k_2 по экспериментальным данным используют уравнение (5.7) и уравнение, полученное после интегрирования (5.4)

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = (k_1 + k_2)t = k't$$

Нетрудно показать, что выводы, полученные выше для двух реакций, легко обобщаются и на случай трех и более параллельных процессов. При одинаковых порядках отношение концентраций продуктов остается постоянным и не зависит от времени реакции. Этот признак позволяет по виду кинетических кривых, полученных в эксперименте, достаточно уверенно судить о параллельном характере протекающего в реакционной системе процесса.

Последовательные реакции. Для двухстадийной последовательной реакции



запишем систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= r_1 = k_1 C_A \\ \frac{dC_B}{dt} &= r_1 - r_2 = k_1 C_A - k_2 C_B \\ \frac{dC_R}{dt} &= r_2 = k_2 C_B \end{aligned} \quad (5.8)$$

Третье уравнение в этой системе, вообще говоря, лишнее, поскольку из материального баланса $C_A + C_B + C_R = \text{const.}$ и решения для C_A и C_B всегда можно найти и решение для C_R . Однако для более полного анализа кинетики этой двухстадийной реакции его следует также привести.

Решение (5.8) можно получить, используя стандартные приемы для систем дифференциальных уравнений. Для упрощения введем в уравнения (5.8) следующие обозначения

$$x = C_A / C_{0,A}; \quad y = C_B / C_{0,A}; \quad z = C_R / C_{0,A}$$

Тогда, разделив каждое из уравнений (5.8) на $C_{0,A}$, получим

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -k_1 x \\ \frac{dy}{dt} &= k_1 x - k_2 y \\ \frac{dz}{dt} &= k_2 y \end{aligned} \quad (5.8.1)$$

Рассмотрим один из наиболее распространенных способов решения такой системы линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Введем такие начальные условия, что $x = 1$ и $y = z = 0$ при $t = 0$. Решение для переменной x не вызывает затруднений: из первого уравнения системы (5.8.1) сразу находим с учетом начальных условий

$$x = e^{-k_1 t} \quad (5.8.2)$$

Далее, продифференцировав второе уравнение системы (5.8.1)

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = k_1 \frac{dx}{dt} x - k_2 \frac{dy}{dt}$$

и используя ее первое и второе уравнения, получим после небольших преобразований

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + (k_1 + k_2) \frac{dy}{dt} + k_1 k_2 y = 0 \quad (5.8.3)$$

— линейное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами. Для его решения необходимо найти корни характеристического уравнения

$$\lambda^2 + (k_1 + k_2)\lambda + k_1k_2 = 0$$

Поскольку по своему физическому смыслу константы k_1 и k_2 имеют ненулевые и неотрицательные значения, то эти корни являются вещественными и различными по величине

$$\lambda_1 = -k_1 \text{ и } \lambda_2 = -k_2$$

В таком случае общее решение (5.8.3) будет иметь вид

$$y = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t} = C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t} \quad (5.8.4)$$

Из (5.8.4) с учетом начальных условий получим первое уравнение для нахождения констант C_1 и C_2

$$C_1 + C_2 = 0 \quad (5.8.5)$$

Другое уравнение найдем после дифференцирования (5.8.4)

$$\frac{dy}{dt} = -k_1 C_1 e^{-k_1 t} - k_2 C_2 e^{-k_2 t}$$

и с учетом второго уравнения системы (5.8.1) и начальных условий получим

$$-k_1 C_1 - k_2 C_2 = k_1 \quad (5.8.6)$$

Решение (5.8.5) и (5.8.6) дает для C_1 и C_2

$$C_1 = -C_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \quad (5.8.7)$$

Окончательно для переменной y найдем из (5.8.4)

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.8.8)$$

Решение для переменной z получим из очевидного условия $x + y + z = 1$ и уравнений (5.8.2) и (5.8.8)

$$z = 1 - x - y = 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

или

$$z = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \quad (5.8.9)$$

Другой путь решения системы уравнений, который мы рекомендуем читателю проделать самостоятельно, состоит в подстановке (5.8.2) во второе уравнение и решении линейного дифференциального уравнения первого порядка с правой частью

$$\frac{dy}{dt} - k_2 y = e^{-k_1 t}$$

которое, естественно, также приводит к (5.8.7), но несколько более длинным путем.

С другими способами решения дифференциальных уравнений, наиболее часто встречающихся в феноменологической кинетике, можно ознакомиться в книге Штейнфельда и соавт. (см. список рекомендованной литературы).

Переходя обратно от переменных x , y и z к текущим концентрациям, получим их в виде явных функций времени

$$C_A = C_{0,A} e^{-k_1 t} \quad (5.9)$$

$$C_B = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.10)$$

$$C_R = C_{0,A} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (5.11)$$

Соответственно скорости первой и второй стадий теперь могут быть также выражены как функции времени

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_A = k_1 C_{0,A} e^{-k_1 t} \\ r_2 &= k_2 C_B = C_{0,A} \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Из последних двух уравнений следует, что скорости первой и второй стадий $-r_1$ и r_2 — являются существенно различными функциями t , и поэтому их численные значения в любой момент времени, вообще говоря, не совпадают. Поэтому и нет смысла говорить о скорости этой сложной реакции, пока не введены специфические условия ее протекания, о которых упоминалось ранее в главе 1.

На рис. 5.3 представлены кинетические кривые для реагента A , интермедиата B и продукта R , иллюстрирующие решение прямой кинетической задачи для последовательного двухстадийного процесса.

Как и во всех рассмотренных выше случаях, концентрация реагента A экспоненциально снижается со временем, при этом наибольшая скорость его расходования соответствует начальному моменту времени:

$$\left(-\frac{dC_A}{dt} \right)_{t=0} = r_{0,1} = k_1 C_{0,A}$$

Концентрация промежуточного вещества B вначале возрастает от нулевого значения до максимального, а затем снижается, асимптотически приближаясь к 0. Время достижения максимальной концентрации B легко определить из второго уравнения системы (5.8) при подстановке в него решений (5.9) и (5.10) и условия $dC_B/dt = 0$

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)} \quad (5.13)$$

где $\gamma = k_2/k_1$. В свою очередь самую максимальную концентрацию промежуточного продукта B можно найти из решения (5.10) при подстановке в него $t = t_{\max}$

$$C_{B,\max} = C_{0,A} \gamma^{\gamma/(1-\gamma)} \quad (5.14)$$

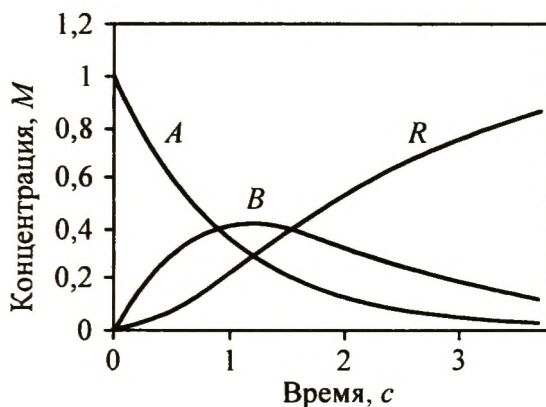


Рис. 5.3. Кинетические кривые для реагента A , интермедиата B и продукта R последовательной реакции ($C_{0,A} = 1M$, $C_{0,B} = C_{0,R} = 0$; $k_1 = 1,0 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 0,5 \text{ c}^{-1}$)

Отношение $C_{B,\max} / C_{0,A} = y_{\max}$ — максимальному выходу промежуточного продукта B ; таким образом, этот последний зависит только от численного соотношения констант скорости двух последовательных стадий, но не от их абсолютных значений

$$y_{\max} = \gamma^{\gamma/(1-\gamma)} \quad (5.15)$$

Два уравнения (5.13) и (5.14) примечательны в том отношении, что с их помощью только по максимальному выходу промежуточного продукта B и времени его достижения можно оценить величины обеих констант скорости — k_1 и k_2 . Естественно, точность такого расчета невелика, т.к. он проводится всего по одной точке кинетической кривой, но в качестве приближенной оценки порядка величин этот подход вполне допустим. Более точный способ определения этих констант из полного набора экспериментальных точек основан на совместном использовании уравнений (5.9) и (5.10).

Нетрудно видеть, что скорость изменения концентрации интермедиата B , т.е. производная

$$\frac{dC_B}{dt} = C_{0,A} \frac{k_1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}) \quad (5.16)$$

максимальна при $t = 0$ и равна начальной скорости расходования реагента A

$$\left(\frac{dC_B}{dt} \right)_{t=0} = r_{0,1} = k_1 C_{0,A}$$

В интервале $0, t_{\max}$ происходит накопление промежуточного вещества B , и эта производная положительна; она монотонно снижается до 0 в точке максимума, где скорость образования B из A совпадает со скоростью превращения B в R

$$r_1(t_{\max}) = k_1 C_{A,\max} = r_2(t_{\max}) = k_2 C_{B,\max}$$

Здесь $C_{A,\max}$ — концентрация реагента A при $t = t_{\max}$. Из этого соотношения следует еще одно уравнение, из которого может быть оценено отношение констант скорости

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B,\max}}{C_{A,\max}}$$

После максимума производная dC_B/dt везде отрицательна, вначале возрастающая по абсолютной величине, а затем снижаясь до 0 при $t \rightarrow \infty$. Отсюда следует, что кинетическая кривая $C_B(t)$ в интервале t_{\max}, ∞ имеет точку перегиба. Легко убедиться, дважды продифференцировав уравнение (5.10) по t и приравняв вторую производную нулю, что время, соответствующее точке перегиба на этой кривой,

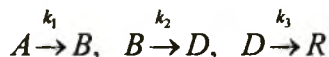
$$t_{\text{ref}} = 2t_{\max}$$

Что касается конечного продукта R , то его концентрация при $t = 0$ равна нулю, как и промежуточного продукта B , но в

отличие от него монотонно возрастает со временем и при $t \rightarrow \infty$ асимптотически стремится к значению начальной концентрации $C_{0,A}$. Скорость накопления R , т.е. $r_2 = dC_R/dt$, в интервале $0, \infty$ всегда положительна и принимает нулевые значения в начальной и конечной точках при $t = 0$ и $t \rightarrow \infty$, поэтому кинетическая кривая $C_R(t)$ должна иметь в этом интервале точку перегиба, соответствующую максимальной скорости накопления продукта R . Вполне понятно, что по времени она совпадает с максимальным значением концентрации интермедиата B ; это видно также из последнего уравнения системы (5.8).

Следует обратить внимание на то, что самый начальный участок кинетической кривой для конечного продукта R почти совпадает с осью времени, и если чувствительность аналитического метода определения этого вещества недостаточно высока, то оно вначале вообще не обнаруживается в реакционной системе — появляется *период индукции*; понятно, что период индукции зависит от способа определения продукта R .

Приведем без вывода решение прямой кинетической задачи для сложного процесса, состоящего из трех последовательных стадий



Если начальные концентрации веществ равны $C_{0,A}$ и $C_{0,B} = C_{0,D} = C_{0,R} = 0$, соответственно, то для веществ A и B решение не отличается от полученного выше для двухстадийной реакции. Для веществ D и R решения имеют вид

$$C_D = C_{0,A} k_1 k_2 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right)$$

и

$$C_R = C_{0,A} \left(1 - \frac{k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{k_1 k_3 e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right)$$

Нетрудно убедиться, что кинетическая кривая $C_D(t)$, как и кривая $C_B(t)$, проходит через максимум, при этом очевидно $t_{\max,D} > t_{\max,B}$. Однако на ней обнаруживается индукционный период, кинетическая причина которого вполне понятна, т.к. при $t=0$ в системе еще нет вещества B . Качественно обобщая этот результат на n -стадийную реакцию, можно ожидать, что ее кинетика будет характеризоваться волной $n-1$ последовательных максимумов на кинетических кривых для каждого из промежуточных веществ. Точное решение такой задачи для n -стадийной реакции было получено А.В. Раковским еще в 1902 г.

При решении прямой кинетической задачи для последовательной двухстадийной реакции с обратимой первой стадией



возникают значительные трудности, хотя это решение в конечном итоге также, как при обратимости второй или обеих стадий, выражается через элементарные функции. В то же время для сложных реакций с двумя последовательными стадиями, имеющими *разный* порядок, например



решение прямой кинетической задачи уже не может быть получено в таком виде (см. справочник Е.Т. Денисова из списка литературы).

5.2 Лимитирующая стадия сложной реакции

До сих пор при рассмотрении кинетики двухстадийных реакций мы не накладывали каких-либо условий на соотношение величин констант скорости, кроме специфического ус-

ловия $k_1 \neq k_2$ для последовательных реакций. Особый интерес, однако, представляют случаи, когда эти две константы различаются весьма значительно — на несколько порядков.

Пусть соотношение констант скорости стадий таково, что $k_1 \gg k_2$. Из уравнений (5.9)–(5.11) найдем в пределе при $k_1 \rightarrow \infty$ и $k_2 = \text{const}$:

$$\begin{aligned} C_A &\cong 0 \\ C_B &\cong C_{0,A} e^{-k_2 t} \\ C_R &\cong C_{0,A} (1 - e^{-k_2 t}) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Такой результат означает, что если время реакции t не очень мало, то строгое решение системы дифференциальных уравнений (5.8) с достаточно высокой точности может быть аппроксимировано тремя функциями (5.17).

Из рис. 5.4, где для большей наглядности кинетические кривые представлены в виде точек, видно, что вещество A в реакционной системе практически отсутствует, а для интермедиата B и продукта R *двухстадийной* реакции эти кривые почти точно воспроизводят картину для *одностадийной* реакции (ср. рис. 4.1), в которой, однако, роль исходного реагента играет вещество B . Образно говоря, при $k_1 \gg k_2$ сложный двухстадийный процесс феноменологически *вырождается* в простую одностадийную реакцию. Физически эта особенность вполне понятна: стоит только начать реакцию, как «быстрый» реагент A практически мгновенно переходит в «медленное» промежуточное вещество B , и далее наблюдается его постепенное превращение в конечный продукт R .

Кинетически такое вырождение проявляется в том, что приведенные выше уравнения (5.17), являющиеся приближенным решением прямой кинетической задачи, не содержат «быстрой» константы k_1 , а в качестве единственного параметра включают только «медленную» константу k_2 .

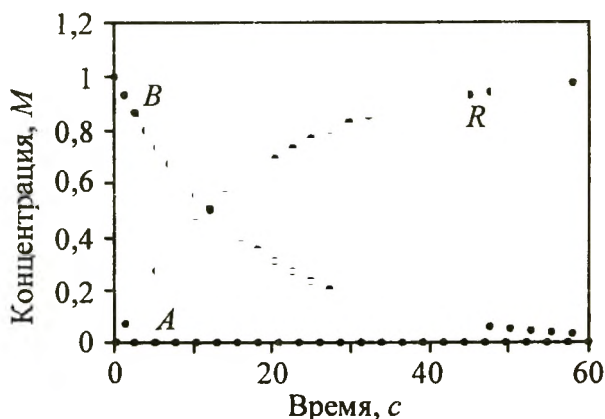


Рис. 5.4. Кинетические кривые для реагента A , интермедиата B и продукта R последовательной реакции
($C_{0,A} = 1M$, $C_{0,B} = C_{0,R} = 0$, $k_1 = 3,0 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 0,06 \text{ c}^{-1}$)

Аналогичным образом для другого крайнего случая, когда $k_2 \gg k_1$, при не очень малых t точное решение системы (5.8) может быть заменено приближенным

$$\begin{aligned} C_A &\cong C_{0,A} e^{-k_1 t} \\ C_B &\cong 0 \\ C_R &\cong C_{0,A} (1 - e^{-k_1 t}) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Здесь, как и в первом случае, имеет место вырождение сложной реакции в простую, и кинетические кривые, приведенные на рис. 5.5, практически неотличимы от таковых для одностадийного прямого превращения A в R , т.к. промежуточное вещество B , образовавшись из исходного реагента A , практически мгновенно превращается в продукт R и в системе присутствует в очень малых концентрациях. Приближенное решение прямой кинетической задачи, как и в предыдущем случае, содержит только одну константу скорости k_1 .

первой медленной стадии реакции. Более того, если продифференцировать уравнение (5.10), то при не очень малых t и условии $k_2 \gg k_1$ не только $C_B \cong 0$, но и $dC_B/dt \cong 0$, т.е. концентрация неустойчивого интермедиата B становится стационарной.

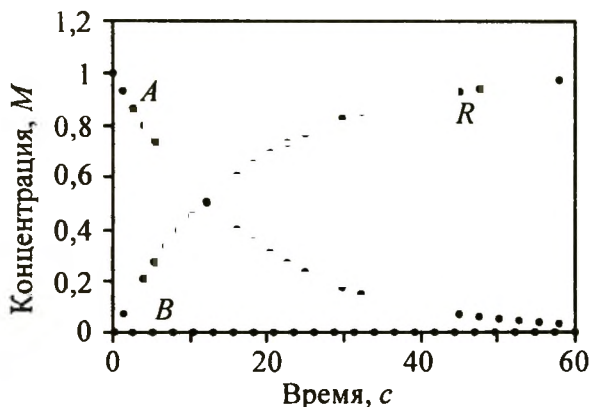


Рис. 5.5. Кинетические кривые для реактанта A , интермедиата B и продукта R последовательной реакции ($C_{0,A} = 1M$, $C_{0,B} = C_{0,R} = 0$, $k_1 = 0,06 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 3,0 \text{ c}^{-1}$)

Последний результат принципиально важен, т.к. его можно распространить на общий случай многостадийной реакции, которая протекает через образование не одного, а нескольких неустойчивых интермедиатов B_i

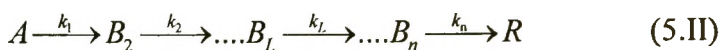


При условии, что $k_1 \ll k_{i \neq 1}$, получаем для всех B_i

$$C_{B_i} \cong 0 \text{ и } \frac{dC_{B_i}}{dt} \cong 0 \quad i = 2, \dots, n \quad (5.19)$$

Таким образом, можно утверждать, что если константа скорости *одной* из последовательных элементарных стадий намного меньше *всех* остальных, то кинетика сложной реак-

ции и ее скорость определяется именно этой наиболее медленной стадией. Такую наиболее медленную стадию сложной последовательной реакции типа (5.I) называют *лимитирующей*. Необходимо подчеркнуть, что лимитирующей стадией может быть как первая, так и любая другая элементарная стадия сложной реакции



Здесь численное значение константы скорости лимитирующей L -й стадии таково, что $k_L \ll k_{i \neq L}$, причем условие (5.19) выполняется для всех элементарных стадий *после* лимитирующей. Нетрудно заметить, что последний случай является обобщением рассмотренного выше частного случая двухстадийной реакции, когда $k_1 \gg k_2$.

Условие (5.19) в свою очередь означает, что скорости образования и превращения промежуточных веществ в последовательных стадиях сложной реакции (5.I) в любой момент времени, кроме самого начального периода, одинаковы и равны скоростям расходования реагента A и накопления конечного продукта R ,

$$r_1 = r_2 = \dots = r_i = \dots r_n = W_A = W_R, \quad (5.20)$$

т.е. сложная реакция протекает как квазистационарная. Таким образом, мы убеждаемся в том, что существует некоторое внутреннее свойство самой реакционной системы, которое делает возможным протекание процесса в квазистационарный режим: это *наличие лимитирующей стадии*, имеющей наименьшую константу скорости. Довольно очевидно, что такая стадия должна быть одна, и только одна, поскольку при близких значениях констант скорости для двух или более элементарных стадий сложный процесс феноменологически вырождается в двух- или многостадийную реакцию без лимитирующей стадии.

5.3 Квазистационарное приближение и метод стационарных концентраций (метод Боденштейна)

Выполнение условия (5.19) для неустойчивых промежуточных продуктов существенным образом упрощает решение не только прямой кинетической задачи и центральной проблемы феноменологической кинетики — нахождения кинетического уравнения сложной химической реакции, связывающего ее скорость с концентрациями веществ в составе реакционной смеси. Действительно, для частного случая двухстадийной последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow R$ в квазистационарном состоянии из условия (5.19) $dC_B/dt \cong 0$, как и (5.20), приводящего к равенству скоростей первой и второй стадий $k_1 C_A = k_2 C_B$, сразу получаем приближенный результат, решая совместно только это алгебраическое уравнение и первое дифференциальное уравнение системы (5.8)

$$C_A = C_{0,A} e^{-k_1 t}$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_2} C_A = \frac{k_1}{k_2} C_{0,A} e^{-k_1 t} \cong 0 \text{ при } k_1 \ll k_2,$$

$$C_R = C_{0,A} - C_A - C_B \cong C_{0,A} (1 - e^{-k_1 t})$$

Такой способ приближенного решения прямой кинетической задачи, основанный на предположении о малости и постоянстве концентраций неустойчивых промежуточных продуктов, был предложен в 1913 г. М. Боденштейном и получил в химической кинетике название *метода стационарных концентраций*, или *метода Боденштейна*. Несомненное достоинство метода Боденштейна состоит в том, что он позволяет выразить концентрации неустойчивых интермедиатов, количественное определение которых без специальной техники затруднено, через концентрации устойчивых составляющих в реакционной смеси.

Примеры применения метода Боденштейна будут рассмотрены в главе 6; здесь лишь выясним, каковы границы и условия его применимости. Для этого сопоставим точное и приближенное решения прямой кинетической задачи для сложной реакции $A \rightarrow B \rightarrow R$, которые были получены выше для случая $k_1 \ll k_2$. Очевидно, для реагента A оба решения совпадают на всем временном интервале. Напротив, для интермедиата B из точного решения

$$C_B = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

и приближенного решения

$$\tilde{C}_B = \frac{k_1}{k_2} C_{0,A} e^{-k_1 t}$$

найдем их отношение

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

Из последнего уравнения следует, что начальные участки кинетических кривых для точного и приближенного решений весьма сильно расходятся. Более того, как видно из рис. 5.6, второе из них при $t \rightarrow 0$ дает физически нереальный результат $\tilde{C}_B(0) = (k_1/k_2)C_{0,A}$, т.е. весьма малую, но вполне конечную величину начальной концентрации интермедиата, что противоречит принятой модели с нулевым ее значением. В то же время при

$$t = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = t_{B,\max}$$

точное и приближенное решения пересекаются (см. рис. 5.6), а при $t > t_{\max}$ последнее асимптотически приближается снизу к

первому тем быстрее, чем больше различаются константы скорости. Аналогичным образом для продукта R , найдя отношение точного и приближенного решений, убедимся в том, что при $t > t_{\max}$ они практически совпадают (см. рис. 5.7).

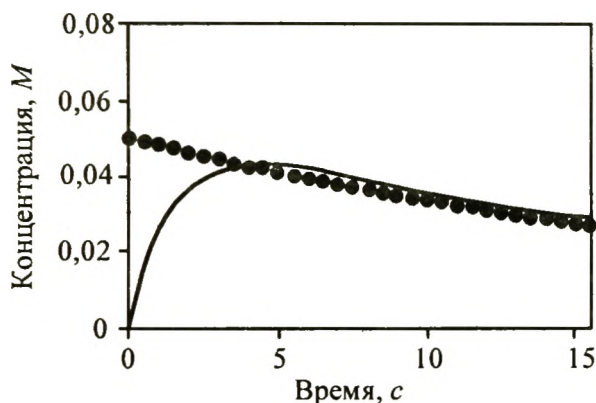


Рис. 5.6. Точное (кривая) и приближенное (точки) решения прямой кинетической задачи для интермедиата B последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow R$

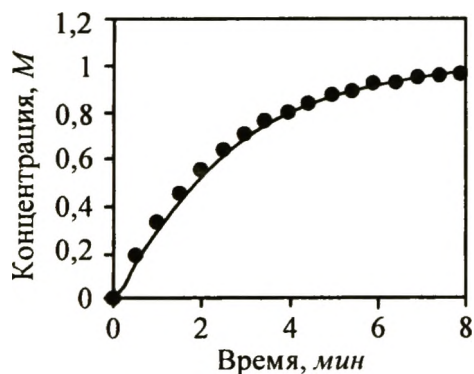


Рис. 5.7 Точное (кривая) и приближенное (точки) решения прямой кинетической задачи для продукта R последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow R$

Таким образом, в рамках квазистационарного приближения метод стационарных концентраций применим при соблюдении двух условий: во-первых, одна из констант скорости

должна быть намного меньше всех других, причем чем больше это различие, тем точнее приближение; во-вторых, время реакции не должно быть слишком мало.

Здесь следует сделать одно уточнение, касающееся многостадийных реакций. Если процесс включает последовательность более двух одностадийных реакций



то промежуточные вещества $B_2, B_3, \dots B_n$ будут давать набор кинетических кривых с максимумами, тем более выраженными, чем ниже константа скорости соответствующей стадии. Тогда минимальное время реакции, после которого может быть применено квазистационарное приближение, определится t_{\max} для наиболее «медленного» интермедиата. Практика, однако, показывает, что необходимость установления такой иерархии констант скорости промежуточных стадий возникает крайне редко, и в подавляющем большинстве случаев для установления квазистационарного состояния требуется очень малое время. Практическим же критерием этого состояния является, как уже неоднократно отмечалось, равенство скоростей расходования реагента и накопления продукта.

5.4 Теорема Тихонова и квазистационарное приближение

Метод стационарных концентраций был предложен в начале 1920-х годов для объяснения особенностей кинетики реакции молекулярного брома и водорода на основе предположений, скорее интуитивных, чем четко обоснованных, и поэтому в течение долгого времени был предметом оживленной дискуссии. С этой точки зрения представляется целесообразным рассмотреть более строгий подход, который был разработан А.Н. Тихоновым уже 1950-х годах. Не останавливаясь на фор-

мулировке и доказательстве математической *теоремы Тихонова*, относящейся к теории дифференциальных уравнений, укажем лишь на ее следствия, которые имеют существенное значение для описания кинетики сложных химических реакций.

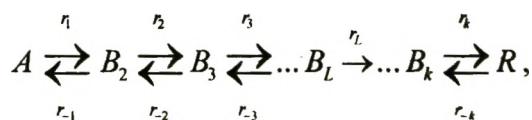
Концентрации всех составляющих веществ в реакционной системе разделим на два типа — *быстрые* и *медленные* переменные. Отнесем к первому типу концентрации высокорационноспособных веществ, причем в их число могут попасть и реагенты; ко вторым отнесем концентрации только тех веществ, которые намного медленнее превращаются в соответствующие продукты — промежуточные или конечные. Теорема Тихонова утверждает, что точное решение полной системы дифференциальных уравнений, описывающих динамику сложной реакционной системы, может быть заменено приближенным решением редуцированной системы, в которой дифференциальные уравнения, относящиеся к быстрым переменным, заменены на алгебраические. Последнее обстоятельство сразу делает очевидными все достоинства такого подхода. Во-первых, решение алгебраических уравнений намного проще, чем дифференциальных, особенно в случае нелинейных правых частей последних. Во-вторых, решение алгебраических уравнений позволяет выразить в явном виде концентрации интермедиатов с высокой реакционной способностью (быстрые переменные) через концентрации исходных веществ и продуктов (медленные переменные). Поскольку для квазистационарных систем справедливо равенство скоростей всех последовательных стадий, то общую скорость сложной реакции W можно выразить через любую из них, т.е. найти ее как функцию, которая включает только концентрации реагентов и продуктов и не содержит экспериментально недоступные концентрации промежуточных веществ

$$W = f(C_A, C_R).$$

Следует иметь в виду, что при описании квазистационарного процесса в рамках феноменологической кинетики чаще всего проблема состоит не в поиске решения прямой кинетической задачи, а в нахождении именно кинетического уравнения. Возможность же выразить скорость сложной реакции через концентрации веществ, доступные для экспериментального измерения, принципиально важна, поскольку она позволяет, сравнивая теоретическое и экспериментальное кинетическое уравнение, судить о правильности предполагаемого механизма изучаемого процесса.

5.5 Квазиравновесное приближение

Рассмотрим еще один важный случай последовательных реакций, когда сложная многостадийная реакция обратима, а ее лимитирующая стадия — не первая, а одна из промежуточных



где r_L — скорость лимитирующей стадии, для которой константа скорости

$$k_L \ll k_{i \neq L}, k_{-i \neq L}.$$

т.е. много меньше констант скорости всех быстрых стадий не только в прямом, но и в обратном направлениях. Тогда в квазистационарном состоянии будут иметь место следующие очевидные соотношения между скоростями элементарных реакций

$$r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} = \dots r_L = \dots r_k - r_{-k} = W_A = W_R$$

$$r_1 \approx r_{-1} \gg r_L, \quad r_2 \approx r_{-2} \gg r_L, \quad r_k \approx r_{-k} \gg r_L$$

Это означает, что все стадии обратимого процесса, кроме лимитирующей, можно считать равновесными, поскольку их скорости в прямом и обратном направлениях почти одинаковы, а малая разность скоростей соответствует скорости лимитирующей стадии и, следовательно, всего процесса в целом. Поэтому можно считать, что текущие концентрации веществ на всех стадиях, кроме лимитирующей, не отличаются от равновесных, и их соотношения очень близки к константам равновесия

$$\frac{C_{B_2}}{C_A} \cong K_1, \quad \frac{C_{B_3}}{C_{B_2}} \cong K_2, \dots, \quad \frac{C_R}{C_{B_k}} \cong K_k$$

Тогда концентрацию вещества B_L , которое участвует в лимитирующей стадии, можно приближенно выразить через константы равновесия всех стадий, предшествующих лимитирующей, и концентрацию исходного вещества A

$$C_L \cong K_1 K_2 \dots K_{L-1} C_A$$

Отсюда сразу находим кинетическое уравнение процесса, которое уже не содержит концентраций промежуточных веществ, а выражено как функция концентрации только исходного реагента

$$W = r_L = k_L C_L = k_L K_1 K_2 \dots K_{L-1} C_A = k' C_A,$$

где k' — наблюдаемая константа скорости сложной реакции.

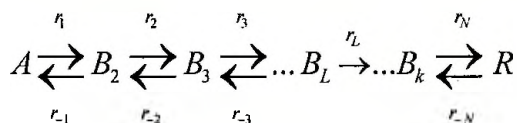
Рассмотренный выше подход получил название *квазиравновесного приближения*. Необходимо отметить, что в *квазиравновесном состоянии* концентрации высокорреакционноспособных веществ, в том числе и исходного реагента, которые участвуют во всех стадиях до лимитирующей, могут быть во все не малыми, а их временные производные отличными от нуля, но одинаковыми и равными общей скорости всего сложного процесса. Поскольку общая скорость в закрытых системах изменяется по мере расходования реагентов, то и концен-

трации неустойчивых интермедиатов будут синхронно изменяться во времени при соотношении между ними, близкими к равновесным. Для стадий, следующих за лимитирующей, когда конечный продукт R накопится в достаточных количествах, имеют место такие же соотношения.

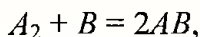
5.6 Метод маршрутов (метод Темкина–Хориути)*

Исключение концентраций неустойчивых промежуточных продуктов из кинетического уравнения может быть также достигнуто способом, который получил название *метода маршрутов*. Этот метод был разработан М.И. Темкиным и Дзюро Хориути в 1950-х годах для сложных реакций, протекающих в квазистационарном режиме. Поэтому необходимо сразу же подчеркнуть, что метод маршрутов и метод стационарных концентраций, основанные на одном и том же приближении, дают полностью идентичные результаты. Применение же первого из них предпочтительнее в том случае, если механизм сложной реакции включает много стадий, и решение системы многих алгебраических уравнений для нахождения концентраций неустойчивых интермедиатов вызывает определенные затруднения. Более того, формализм метода маршрутов эту процедуру вообще исключает, так что кинетическое уравнение сложного процесса сразу получается уже не содержащим концентраций промежуточных продуктов.

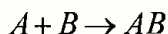
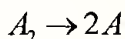
Исключение последних достигается следующим образом. Еще раз рассмотрим сложную реакцию, представляющую собой совокупность только последовательных стадий:



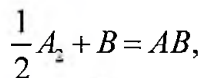
Назовем эту последовательность *маршрутом реакции*. В таком способе записи, однако, не учитывается тот факт, что следующие друг за другом элементарные стадии могут отличаться по стехиометрии. Поясним это обстоятельство на простом примере реакции типа



протекающей по двухстадийному механизму



Очевидно, при алгебраическом сложении двух последних уравнений для исключения промежуточного вещества A из суммарного стехиометрического уравнения этой реакции необходимо второе из них умножить на 2. Вообще назовем число, на которое нужно умножить стехиометрическое уравнение каждой i -й стадии сложной реакции, чтобы в результате алгебраического сложения всех стадий в итоговое уравнение не вошли промежуточные вещества, *стехиометрическим числом* этой стадии и обозначим его σ_i . Стехиометрические числа стадий сложной реакции являются рациональными числами, и их значения определяют запись итогового стехиометрического уравнения. Так, в приведенном выше примере последнее может быть представлено в виде



если принять стехиометрические числа первой и второй элементарных стадий равными $\frac{1}{2}$ и 1, соответственно.

В самых простых случаях стехиометрические числа стадий находятся путем простого подбора, но при большом числе элементарных стадий это сделать довольно трудно. Поэтому при-

ведем общий подход к нахождению стехиометрических чисел, который основан на использовании стехиометрической матрицы (см. главу 3), записанной только для промежуточных веществ. Обозначим через b_{ij} стехиометрические коэффициенты промежуточных веществ; тогда стехиометрическая матрица для них будет иметь вид

$$\hat{B} = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{21} & b_{31} & \dots & b_{m1} \\ b_{12} & b_{22} & b_{32} & \dots & b_{m2} \\ b_{13} & b_{23} & b_{33} & \dots & b_{m3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{1n} & b_{2n} & b_{3n} & \dots & b_{mn} \end{vmatrix}$$

Поскольку промежуточные продукты при алгебраическом сложении всех элементарных стадий сложной реакции не должны войти в итоговое уравнение, то набор стехиометрических чисел должен удовлетворять следующему условию

$$\hat{B}^T \times \begin{vmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_{21} \\ \sigma_{31} \\ \dots \\ \sigma_{n1} \end{vmatrix} = 0,$$

где \hat{B}^T — транспонированная стехиометрическая матрица для промежуточных продуктов. Эта система алгебраических уравнений является неопределенной и поэтому имеет бесконечное множество решений, которые представляют собой линейно-зависимые наборы стехиометрических чисел стадий; из них обычно выбирают минимальный, т.е. включающий небольшие числа — 0, $\frac{1}{2}$, 1 и 2.

В рамках квазистационарного приближения для скоростей элементарных стадий выполняется следующее очевидное условие

$$\frac{r_1 - r_{-1}}{\sigma_1} = \frac{r_2 - r_{-2}}{\sigma_2} = \dots = \frac{r_i - r_{-i}}{\sigma_i} = \dots = \frac{r_L}{\sigma_L} = W,$$

т.е. в квазистационарном состоянии *скорость реакции по маршруту* W меньше скорости любой i -й стадии в σ_i раз

$$\sigma_1 W = r_1 - r_{-1}, \quad \sigma_2 W = r_2 - r_{-2}, \dots, \sigma_n W = r_n - r_{-n}$$

Из первого уравнения находим

$$W \frac{\sigma_1}{r_1} = 1 - \frac{r_{-1}}{r_1}$$

Второе уравнение, представленное в таком же виде, умножаем на $\frac{r_{-1}}{r_1}$

$$W \frac{\sigma_{21} r_{-1}}{r_2 r_1} = \frac{r_{-1}}{r_1} - \frac{r_{-1} r_{-2}}{r_1 r_2}$$

С третьим уравнением поступаем аналогичным образом, умножая его на $\frac{r_{-1} r_{-2}}{r_1 r_2}$. Повторяя такую же процедуру со всеми уравнениями и затем складывая их, получим уравнение Темкина, или *уравнение стационарных скоростей*

$$W \left(\frac{\sigma_1}{r_1} + \frac{\sigma_2 r_{-1}}{r_1 r_2} + \frac{\sigma_3 r_{-1} r_{-2}}{r_1 r_2 r_3} + \dots \right) = 1 - \frac{r_{-1} r_{-2} r_{-3} \dots r_{-n}}{r_1 r_2 r_3 \dots r_n} \quad (5.21)$$

• Поскольку каждая из скоростей r_i и r_{-i} может быть выражена по закону действующих масс как функция концентраций, то из (5.21) легко находят W . При этом следует заметить, что уравнение (5.21) содержит не сами скорости превращения

промежуточных веществ B_2, B_3, \dots в прямом и обратном направлениях, а только их отношения, которые равны отношению констант скоростей

$$\frac{r_{-1}}{r_2} = \frac{k_{-1}}{k_2}, \quad \frac{r_{-2}}{r_3} = \frac{k_{-2}}{k_3} \dots$$

Поэтому и кинетическое уравнение, т.е. величина W как функция концентраций, также не содержит концентраций промежуточных веществ.

Однако вовсе не всегда сложная реакция представляет собой совокупность только последовательных элементарных стадий, но может также включать и параллельные стадии. Для этого случая Хориути предложил всю совокупность элементарных стадий представлять в виде набора двух или более параллельных линейно независимых маршрутов, скорость по каждому из которых определяется уравнением типа (5.20). В соответствии с *правилом Хориути* число таких линейно независимых маршрутов I равно разности между числом линейно независимых элементарных стадий сложной реакции N минус число промежуточных веществ n^*

$$I = N - n^*$$

Каждый из маршрутов характеризуется своим независимым набором стехиометрических чисел, и поскольку каждая элементарная стадия может, вообще говоря, включаться не в один, а одновременно в два или более маршрутов, то для двух- и многомаршрутных реакций уравнение (5.21) переходит в

$$\sum_{i=1}^I W^{(i)} \left(\frac{\sigma_1^{(i)}}{r_1} + \frac{\sigma_2^{(i)} r_{-1}}{r_1 r_2} + \frac{\sigma_3^{(i)} r_{-1} r_{-2}}{r_1 r_2 r_3} + \dots \right) = 1 - \frac{r_{-1} r_{-2} r_{-3} \dots r_{-N}}{r_1 r_2 r_3 \dots r_N} \quad (5.22)$$

где $W^{(i)}$ — скорость реакции по i -му маршруту, $\sigma_j^{(i)}$ — стехиометрическое число j -й стадии в i -м маршруте, и суммирование ведется по всем маршрутам.

Если хотя бы одна из элементарных стадий сложной реакции необратима, то уравнение (5.22) существенно упрощается

$$\sum_{i=1}^I W^{(i)} \left(\frac{\sigma_1^{(i)}}{r_1} + \frac{\sigma_2^{(i)}}{r_1} \frac{r_{-1}}{r_2} + \frac{\sigma_3^{(i)}}{r_1} \frac{r_{-1}}{r_2} \frac{r_{-2}}{r_3} + \dots \right) = 1, \quad (5.23)$$

где сумма в скобках соответствует только тем стадиям, которые предшествуют необратимой, т.к. все последующие слагаемые — нулевые.

Если все элементарные стадии необратимы, то уравнение стационарных скоростей еще более упрощается

$$\sum_{i=1}^I W^{(i)} \frac{\sigma_1^{(i)}}{r_1} = 1 \quad (5.24)$$

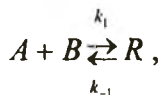
Следует иметь в виду, что найденные из уравнений (5.22)–(5.24) скорости сложной реакции по отдельным маршрутам $W^{(i)}$ как функции концентраций часто не являются собственно кинетическими уравнениями, которые можно сопоставлять с установленными в эксперименте. Действительно, в кинетическом эксперименте единственной доступной информацией может быть скорость либо расходования реагента, либо скорость накопления продуктов. Однако один и тот же конечный продукт может образовываться по разным маршрутам, и тогда скорость его накопления как функция концентраций должна быть определена суммированием скоростей по этим маршрутам. В последующих разделах мы рассмотрим эту ситуацию на примерах конкретных химических процессов.

Заключая раздел, посвященный кинетике сложных реакций, следует еще раз подчеркнуть, что поскольку подавляющее большинство реальных процессов протекает через образование промежуточных веществ, то квазистационарное приближение является основным используемым методом при анализе кинетики и механизма химических реакций.

5.7 Быстрые реакции и релаксационные методы исследования*

Исследование процессов, кинетика которых была рассмотрена выше, обычно предполагает, что экспериментатор имеет возможность следить за динамикой процесса с помощью методов, характеризующихся временным разрешением до 10^{-10} с. Такое разрешение позволяет достаточно надежно изучать кинетические закономерности химических реакций, характеристические времена которых не выходят за этот предел. Существует, однако, целая группа сверхбыстрых реакций, имеющих значения времен полупревращения порядка 10^{-12} с; это так называемые *пикосекундные* элементарные реакции. К ним относятся в первую очередь ионные реакции в растворах, такие как $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, которые в обоих направлениях протекают настолько быстро, что равновесие устанавливается практически мгновенно. В результате стандартные экспериментальные подходы при изучении кинетики сверхбыстрых реакций оказываются неприменимыми. Поэтому для таких процессов используют специальные приемы, основы которых были разработаны в 1950-х годах М. Эйгеном; они получили название *релаксационных методов*. Достоинство этих методов заключается не только в возможности изучать кинетику пикосекундных реакций, но и в необычайно широком интервале характеристических времен исследуемых процессов, покрывающем 10 порядков величины, а также в возможности исследовать несколько таких реакций, одновременно протекающих в системе.

Рассмотрим реакцию систему, в которой уже достигнуто состояние равновесия



где скорости прямой и обратной реакции одинаковы, а соотношение равновесных концентраций (помечены знаком тильды) определяется их равенством

$$k_1 \tilde{C}_A \tilde{C}_B - k_{-1} \tilde{C}_R = 0 \quad (5.25)$$

Если вызвать *малые* отклонения системы от состояния равновесия, скачком изменив температуру или давление, то скорость установления нового равновесия будет линейной функцией этих отклонений. Пусть x — малое изменение концентрации в результате возмущения равновесной системы такое, что

$$\begin{aligned} x &= C_A - \tilde{C}_A \ll \tilde{C}_A \\ x &= C_B - \tilde{C}_B \ll \tilde{C}_B \\ x &= \tilde{C}_R - C_R \ll \tilde{C}_R \end{aligned} \quad (5.26)$$

(здесь C_A , C_B и C_R — новые значения концентраций после возмущения). Поскольку

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_R}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

то

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= -\frac{dx}{dt} = k_1(\tilde{C}_A + x)(\tilde{C}_B + x) - k_{-1}(\tilde{C}_R - x) = \\ &= (k_1 \tilde{C}_A \tilde{C}_B - k_{-1} \tilde{C}_R) + k_1(\tilde{C}_A + \tilde{C}_B)x - k_1 x^2 + k_{-1} x \end{aligned} \quad (5.27)$$

Из (5.25) и (5.27) получаем, полагая $x^2 \ll x$,

$$\frac{dx}{dt} = -[k_1(\tilde{C}_A + \tilde{C}_B) + k_{-1}]x = -\frac{x}{\tau} \quad (5.28)$$

В последнем уравнении параметр

$$\tau = [k_1(\tilde{C}_A + \tilde{C}_B) + k_{-1}]^{-1}$$

— это время релаксации, по своему физическому смыслу равное времени, за которое величина возмущения системы уменьшится в e раз. Определяя зависимость τ^{-1} от $\bar{C}_A + \bar{C}_B$, находят раздельно обе константы скорости двух элементарных реакций — прямой и обратной.

Разработана специальная экспериментальная техника, которая позволяет с высокой степенью точности измерять времена релаксации в конденсированных системах. Например, раствор, в котором установилось химическое равновесие, подвергают воздействию ультразвука с переменной частотой. Когда частота ультразвука совпадает с величиной τ^{-1} которая в некотором смысле является собственной «частотой колебания» равновесной системы, появляется резонансное поглощение звуковой энергии. Если в растворе присутствует несколько равновесных систем, то каждой из них отвечает своя характерная резонансная частота, и таким образом в одном эксперименте можно найти кинетические параметры сразу нескольких реакций.

В 1967 г. за разработку релаксационных методов исследования сверхбыстрых реакций М. Эйген (совместно с Р. Норришем и Дж. Портером) был удостоен Нобелевской премии по химии.

Глава 6

Зависимость скорости реакции от температуры

Основное назначение всех рассмотренных выше кинетических уравнений — передать в явной форме функциональную зависимость скорости реакции от концентраций для различных типов химических процессов. Как правило, эта зависимость не очень сильная: она не более чем квадратичная, и поэтому повышение концентрации реагента — не самый практичный способ ускорения химических реакций, если только речь идет не о переходе от газофазного процесса к жидкофазному, когда различия в концентрации составляют три порядка. Значительно больший эффект достигается за счет повышения температуры реакции, изменение которой на каждые 10 °С приводит к увеличению скорости реакции в несколько раз (*правило Вант-Гоффа*), при этом чувствительность ее к температуре определяется только зависимостью от нее константы скорости.

Зависимость скорости реакции от температуры уже в начальный период развития химической кинетики как самостоятельного раздела науки, т.е. с середины XIX века, была предметом постоянного и пристального внимания исследователей, хотя и не всегда ясным и понятным. Так, В. Оствальд в 1904 г. характеризовал температурную зависимость скорости химических реакций как «одно из самых темных мест в химической

механике». Неудивительно, что попытки если не объяснить теоретически, то хотя бы просто описать эту зависимость эмпирическими уравнениями, предпринимались неоднократно. Первой удачной попыткой следует считать уравнение

$$k = Ae^{BT}$$

предложенное в 1862 г. М. Бертло и описывавшее достаточно большой круг экспериментальных данных. Любопытно, что именно к уравнению Бертло восходит общеупотребительное выражение: «экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры», хотя, строго говоря, это не совсем так. Лишь в 1884 г. Я. Вант-Гофф в своих знаменитых «Исследованиях по химической динамике» придал этой зависимости современную форму, известную, однако, как уравнение Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (6.1)$$

Обсуждая зависимость константы равновесия от температуры (уравнение изохоры реакции)

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dt} \right)_p = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

и полагая, что K_c представляет собой отношение констант скорости реакции в прямом и в обратном направлениях

$$K_c = \frac{k_i}{k_{-i}}$$

Вант-Гофф представил обе части уравнения изохоры в виде

$$\frac{d \ln k_i}{dT} - \frac{d \ln k_{-i}}{dT} = \frac{E_i}{RT^2} - \frac{E_{-i}}{RT^2}$$

т.е. разности двух уравнений общего вида

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

В частном случае, когда параметр E не зависит от температуры, последнее уравнение после интегрирования дает

$$k = Ae^{-E/RT}$$

Сам Вант-Гофф не придавал величине E какого-то особого физического смысла; это было сделано в 1889 г. С. Аррениусом, чье имя впоследствии и получило уравнение (6.1).

Аррениус предположил, что реагировать между собой могут не все молекулы (A), а лишь те, которые находятся в особой активной форме — *активные молекулы* (A^*), возникающие эндотермически, т.е. при поглощении энергии E_A — *энергии активации*. Доля таких активных молекул очень невелика и приближенно соответствует множителю Больцмана

$$\frac{[A^*]}{[A]} \cong e^{-E_A/RT}$$

Поскольку величины энергии активации обычно лежат в интервале от 10 до 100 $\kappa\text{Дж/моль}$, то для среднего значения $E_A \approx 50 \kappa\text{Дж/моль}$ эта доля составляет $6 \cdot 10^{-6}$, или около 0,001% при 500 К.

Аррениус полагал, что во время реакции активные и неактивные молекулы находятся между собой в равновесии

$$\frac{[A^*]}{[A]} \cong K_c^* = e^{-E_A/RT}$$

при этом скорость превращения активных молекул в продукты не зависит от температуры и определяется только их равновесной концентрацией

$$W = k_0[A^*] = k_0K_c^*[A] = k_0e^{-E_A/RT}[A]$$

Таким образом, влияние температуры на скорость реакции сводится, по Аррениусу, к сдвигу равновесия между неактив-

ными и активными молекулами в соответствии с уравнением изохоры.

Поскольку $W = k[A]$, то отсюда сразу следует уравнение (6.1), которое включает два параметра — *предэкспоненциальный множитель* k_0 и энергию активации E_A , не зависящие от температуры.

Мы изложили достаточно подробно подход Аррениуса к обоснованию этого уравнения по той простой причине, что в его рассуждениях, по сути дела, содержатся все основные моменты тех теорий химической кинетики, которые получили развитие спустя несколько десятилетий — уже в 20-е и 30-е годы XX века. Так, в одном из постулируемых Аррениусом положений ясно просматриваются черты квазиравновесного приближения (см. главу 3); в другом — элементы теории абсолютных скоростей (см. главу 20). Основной же вклад Аррениуса в развитие химической кинетики состоит во введении представлений об энергии активации как потенциальном барьере, который должны преодолеть реагирующие молекулы прежде, чем стать продуктами реакции.

В то же время необходимо заметить, что хотя уравнение Аррениуса чаще всего используется при описании температурной зависимости скорости реакции, оно вовсе не является лучшей аппроксимацией экспериментальных данных. Более того, всего четыре года спустя после появления статьи Аррениуса один из учеников Вант-Гоффа провел весьма тщательный анализ большого массива достаточно надежных и точных экспериментальных результатов, полученных разными авторами, и пришел к выводу, что эмпирическое уравнение

$$k = AT^m e^{-E/RT}$$

содержащее три не зависящих от температуры параметра — A , m и E , значительно лучше описывает опытные данные, чем двухпараметрическое уравнение Аррениуса. Хотя никакого

обоснования температурная зависимость предэкспоненциального множителя в то время не имела, однако именно она была стимулом для развития теории химической кинетики, которая открыла возможности расчета констант скорости.

Если же говорить о применении двух- или трехпараметрического уравнения для обработки результатов опыта, то их различия проявляются лишь при очень высокой точности полученных опытных данных, которая, как это ни парадоксально, даже сейчас недоступна для большинства экспериментальных методов химической кинетики. Поскольку в подавляющем большинстве случаев эти данные в пределах ошибок эксперимента вполне удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса (6.1), с помощью которого находят энергию активации E_A .

Рассмотрим несколько наиболее часто применяемых способов определения величины E_A . В координатах $\ln k$, $1/T$ уравнение (6.1) имеет вид прямой

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (6.2)$$

по наклону которой находят величину E_A , как это показано на рис. 6.1.

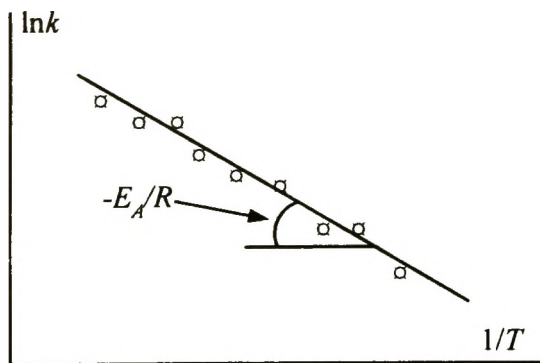


Рис. 6.1. Определение энергии активации E_A по экспериментальной зависимости k от температуры

Этот способ требует, однако, использования кинетического уравнения для определения численных значений констант скорости при разных температурах. Между тем, без знания кинетического уравнения можно обойтись, если из экспериментов, проведенных при разных температурах, найдена величина степени превращения реагента на определенную глубину p , например на 50%. Действительно, любое дифференциальное уравнение, описывающее скорость изменения концентрации, может быть выражено через степень превращения y в виде

$$\frac{dy}{dt} = k'f(y),$$

где от температуры зависит только наблюдаемая константа скорости k' . При фиксированном значении p

$$\int_0^p \frac{dy}{f(y)} = k'\tau_p$$

Здесь τ_p — время достижения заданной степени превращения p , которое тем меньше, чем выше температура реакции, но при этом $k'\tau_p = \text{const}$. Поэтому в координатах уравнения Аррениуса получают прямую

$$\ln \tau_p = \text{const}' + \frac{E_A}{RT} \quad (6.3)$$

аналогичную приведенной на рис. 6.1, но с наклоном в другую сторону. Этот способ определения E_A получил название *метода равнопроцентных выходов*, а если речь идет о $p = 0,5$, то — *метода полупревращений*.

Еще один распространенный способ нахождения энергии активации — *метод начальных скоростей*, основанный на измерении скоростей исследуемой реакции при разных температурах, но с фиксированными начальными концентрациями реагентов

$$W_0 = kC_{0,A}^{n_A} C_{0,B}^{n_B}$$

Ясно, что

$$\frac{d \ln W_0}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_A}{R}$$

и определение E_A сводится к представлению температурной зависимости начальной скорости в координатах уравнения Аррениуса.

В связи с рассмотренными выше методами определения энергии активации необходимо сделать два важных замечания.

Во-первых, как можно было заметить, когда говорят о представлении экспериментальных данных в координатах уравнения Аррениуса, не обязательно имеется в виду температурная зависимость константы скорости реакции: можно использовать любую величину X , прямо или обратно ей пропорциональную. Однако при этом предполагается, что зависимость X от T передается только экспоненциальным сомножителем, т.е.

$$X = \text{const} \cdot e^{-E_A/RT}$$

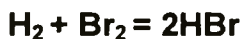
где предэкспоненциальный множитель не зависит от температуры. Именно с этим обстоятельством связано традиционное использование нижнего индекса «А» в обозначении *аррениусовской* энергии активации, и когда говорят об этой величине — E_A , то имеют в виду ее значение, определенное в координатах $\ln X$, $1/T$.

Во-вторых, различают *истинную* и *кажущуюся*, или *эффективную*, т.е. *наблюдаемую*, энергии активации. Когда определенная экспериментально величина X является константой скорости одностадийной реакции, то найденная по уравнению Аррениуса величина E_A — истинная. Если же параметр X относится к сложной многостадийной реакции и представляет собой некоторую комбинацию *нескольких* зависящих от температуры параметров, например нескольких констант скорости и констант равновесия, то аррениусовскую энергию активации называют кажущейся (эффективной, наблюдаемой). В этом смысле кажущаяся энергия активации E_A представляет собой не более чем температурный коэффициент опытной величины X .

Глава 7

Реакции в газовой фазе

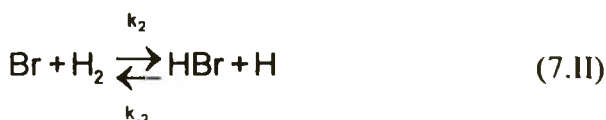
7.1 Реакция



Кинетика этого процесса была детально изучена в начале XX века М. Боденштейном и С. Линдом, которые в 1907 г. опубликовали работу, где показали, что скорость реакции, определенная по накоплению бромистого водорода, зависит от концентраций не только реагентов (водород и бром), но и продукта (бромид водорода) следующим образом

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k' C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k'' C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2}} \quad (7.1)$$

где k' и k'' — константы. Более 10 лет это эмпирическое кинетическое уравнение не находило рационального объяснения, пока в 1919–1920 гг. Й. Христиансен, К. Герцфельд и М. Поляни почти одновременно не предложили следующий механизм синтеза бромистого водорода





При этом предполагалось, что поскольку атомарные водород и бром очень быстро вступают во вторичные реакции, то их концентрации должны быть очень малы и постоянны, т.е. удовлетворяют условию метода стационарных концентраций (метода Боденштейна)

$$\frac{dC_{\text{Br}}}{dt} = 2r_1 - 2r_{-1} - r_2 + r_{-2} + r_3 = 0 \quad (7.2)$$

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dt} = r_2 - r_{-2} - r_3 = 0 \quad (7.3)$$

Отсюда сразу получаем

$$r_1 = r_{-1}$$

$$r_3 = r_2 - r_{-2}$$

и далее выражаем концентрации атомарных брома и водорода через концентрации реагентов — молекулярных брома и водорода, а также продукта — бромистого водорода

$$C_{\text{Br}} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{1/2} \quad (7.4)$$

$$C_{\text{H}} = \frac{k_2 (k_1 / k_{-1})^{1/2} C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{k_3 C_{\text{Br}_2} + k_{-2} C_{\text{HBr}}} \quad (7.5)$$

Если лимитирующей стадией является реакция (7.III), то получаем для скорости реакции

$$W = r_3 = k_3 C_{\text{H}} C_{\text{Br}_2} = \frac{k_2 (k_1 / k_{-1})^{1/2} C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + (k_{-2} / k_3) C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2}} \quad (7.6)$$

Полученное методом стационарных концентраций уравнение (7.6) точно соответствует эмпирическому уравнению Боденштейна–Линда (7.1), если обозначить

$$k_2 k_3 (k_1 / k_{-1})^{1/2} = k'$$

$$k_{-2} / k_3 = k''$$

Из последних двух уравнений видно, что из кинетического эксперимента удастся определить не константы скорости элементарных стадий, а только их относительные величины. Если в дополнение к кинетическим данным рассчитать константы равновесия для реакций (7.I) и (7.II), т.е. найти отношения k_1 / k_{-1} и k_2 / k_{-2} , то можно определить и величину константы скорости лимитирующей стадии k_3 . Однако константы скорости быстрых стадий остаются недоступными для оценки из кинетического эксперимента. Этот пример показывает, что квазистационарное приближение в варианте метода Боденштейна позволяет получить кинетическое уравнение сложной реакции, не прибегая к решению дифференциальных уравнений, а ограничиваясь только решением алгебраических уравнений (7.2) и (7.3).

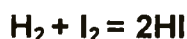
Выше, при рассмотрении стехиометрического базиса реакции молекулярных водорода и брома, указывалось на неоднозначность его выбора. С этой точки зрения интересно сравнить только что полученные решения для стехиометрического базиса, представленного уравнениями (7.I)–(7.III), и для другого базиса, включающего реакции диссоциации обоих реагентов — молекул Br_2 и H_2 с последующей рекомбинацией атомов H и Br. Не останавливаясь на выводе кинетического уравнения для этого случая, приведем вполне очевидный результат

$$W = \frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = k_3 \left(\frac{k_2}{k_{-2}} \right)^{1/2} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} C_{\text{H}_2}^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}$$

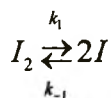
Это уравнение существенно отличается как от эмпирического соотношения, найденного Боденштейном и Линдом, так

и от теоретического уравнения, полученного для другого механизма реакции. Поэтому в данном конкретном случае то, что в химической кинетике принято называть *дискриминацией механизмов реакции*, т.е. выбора наиболее достоверного, не противоречащего полученным экспериментальным данным, не вызывает затруднений. К сожалению, это далеко не всегда удается сделать, и разные механизмы могут приводить к кинетически неразличимым уравнениям для скорости реакции. Примеры подобного рода будут рассмотрены ниже.

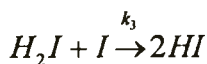
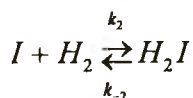
7.2 Реакция



Реакция молекулярных водорода и йода была подробно исследована М. Боденштейном еще в 90-х годах XIX века. При этом был четко установлен второй кинетический порядок как для прямой, так и для обратной реакции, что и оправдывало отнесение синтеза йодистого водорода и его разложения к простым одностадийным реакциям. Между тем, работы Бенсона, Салливана и Семенова, выполненные уже в 50-х годах XX века, показали, что в действительности начальной стадией процесса синтеза *HI* является диссоциация молекулярного йода



за которой следуют реакции



Рассмотрим эту сложную реакцию в рамках квазиравновесного приближения. Если лимитирующей стадией является

третья реакция, то в соответствии с этим приближением две предыдущие стадии являются равновесными. Тогда общая скорость реакции, измеренная по накоплению йодистого водорода и соответствующая скорости третьей, лимитирующей, стадии, будет определяться уравнением

$$W = r_3 = k_3 C_{H_2I} C_I$$

Кроме того, из условия равновесия предшествующих стадий имеем

$$\begin{aligned} C_{H_2I} &= (K_1)^{1/2} K_2 C_{H_2} C_{I_2}^{1/2} \\ C_I &= (K_1)^{1/2} C_{I_2}^{1/2} \end{aligned} \quad (7.7)$$

Отсюда найдем

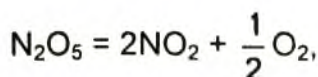
$$W = k_3 K_2 (K_1)^{1/2} C_{H_2} C_{I_2} = k' C_{H_2} C_{I_2} \quad (7.8)$$

Последнее уравнение совпадает с найденным экспериментально Боденштейном для реакции молекулярных водорода и йода и соответствует первому кинетическому порядку по этим реагентам — суммарному второму порядку.

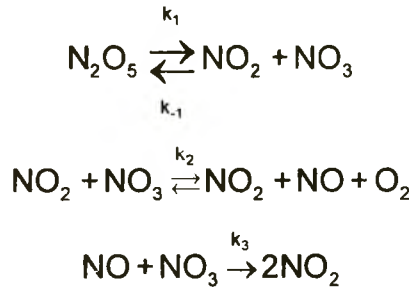
Таким образом, мы устанавливаем весьма важный для феноменологической кинетики факт: если реакция простая, то в кинетическом уравнении порядки по реагентам всегда целочисленные; однако найденные в эксперименте целочисленные порядки не означают обратного, т.е. исследуемая реакция может быть и многостадийной, а вовсе не обязательно простой.

7.3 Разложение оксида азота (V)

Для реакции



неоднократно изучавшейся многими авторами в первой половине XX века, было предложено несколько различных механизмов. Одним из приведенных в литературе механизмов этой реакции является предложенная Р Миллсом и Г Джонсом (1951 г.) следующая трехстадийная схема:



Получим для этой сложной реакции кинетическое уравнение, используя метод маршрутов. Прежде всего найдем набор стехиометрических чисел элементарных стадий. Транспонированная стехиометрическая матрица для промежуточных веществ (NO_3 и NO) имеет вид

$$\hat{B}^T = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{vmatrix}$$

Стехиометрические числа найдем, решая неопределенную систему уравнений

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{vmatrix} = 0,$$

или

$$\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 = 0, \quad \sigma_2 - \sigma_3 = 0$$

Отсюда находим

$$\sigma_1 = 1, \sigma_2 = 1/2, \sigma_3 = 1/2$$

После умножения каждого уравнения элементарных стадий на эти стехиометрические числа и алгебраического сложения получаем стехиометрическое уравнение сложной реакции, записанное выше.

Поскольку реакция одномолекулярная, что вполне очевидно даже без применения правила Хориути, то для получения кинетического уравнения может быть использовано соотношение (5.21). Из него находим

$$W \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1/2}{r_1} \cdot \frac{r_{-1}}{r_2} + \frac{1/2}{r_1} \cdot \frac{r_{-1}r_{-2}}{r_2r_3} \right) = 1$$

и

$$W = \frac{2r_1r_2r_3}{r_{-1}r_{-2} + r_{-1}r_3 + 2r_2r_3}$$

Подставляя в последнее выражение соответствующие уравнения для скоростей элементарных реакций, окончательно получим

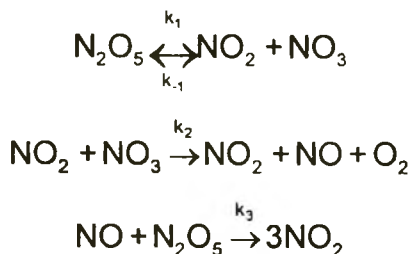
$$W = \frac{2k_1k_2k_3}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + 2k_2k_3} C_{N_2O_5} = k' C_{N_2O_5}, \quad (7.9)$$

где наблюдаемая константа скорости k' является функцией констант скорости всех элементарных реакций, а сама сложная реакция имеет первый порядок по концентрации реагента — пентоксида азота. Если константа скорости для третьей стадии k_3 много меньше, чем для всех остальных, то уравнение (7.9) переходит в

$$W = 2k_3 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{k_{-2}} C_{N_2O_5} = 2k_3 K_1 K_2 C_{N_2O_5}, \quad (7.10)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия первой и второй стадий, соответственно. Нетрудно убедиться в том, что это же уравнение можно получить, используя квазиравновесное приближение.

Для рассмотренной реакции возможен, однако, и другой механизм, предложенный Р. Оггом (1947 г.):



В отличие от рассмотренного выше механизма Миллса–Джонса здесь вторая стадия предполагается необратимой, а третья стадия вообще другая. Применение метода маршрутов к этому случаю дает следующее кинетическое уравнение:

$$W = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2} C_{\text{N}_2\text{O}_5} = k'' C_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (7.11)$$

где k'' — наблюдаемая константа скорости реакции, являющаяся функцией трех констант скорости элементарных реакций. Если $k_2 \ll k_{-1}$, то уравнение (7.11) переходит в

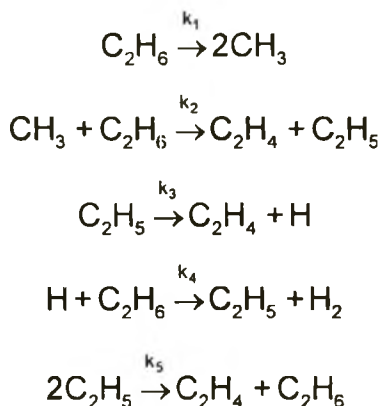
$$W = 2k_2K_1C_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Необходимо обратить внимание на то важное обстоятельство, что и уравнение (7.9), и уравнение (7.11) соответствуют первому порядку реакции, хотя получены они для совершенно различных механизмов. Следовательно, оба эти механизма *кинетически неразличимы*, т.е. на основании результатов только кинетического эксперимента нельзя ответить на вопрос, какой из двух механизмов правильный, поскольку оба предполагаемых механизма не противоречат экспериментальным данным.

Рассмотренный пример показывает, что важная задача дискриминации механизмов сложных реакций довольно часто не имеет однозначного решения, и чтобы выбрать из нескольких возможных механизмов наиболее правдоподобный, требуется проведение дополнительных экспериментов.

7.4 Термический пиролиз этана

Термическое разложение C_2H_6 является одним из основных способов получения этилена — одного из важнейших мономеров в основном органическом синтезе. Неудивительно поэтому, что механизм этой сложной реакции, приводящей к образованию в качестве основных продуктов кроме этилена также водорода и метана, исследован весьма детально. Наиболее детально эта реакция была исследована М. Лином и М. Бекон (1965 г.), которые предложили следующий механизм процесса:



Необходимо отметить, что более полный механизм термического пиролиза этана включает также бимолекулярную рекомбинацию этильных радикалов



приводящую к образованию бутана. Однако введение этой дополнительной стадии никак не влияет на общий результат, и поэтому мы ее опускаем.

Если рассматривать пиролиз этана, применяя метод маршрутов, то в соответствии с правилом Хориути эта реакция двухмаршрутная. Действительно, число линейно независимых элементарных стадий $M = 5$, они включают $n^* = 3$ интермедиа-

та CH_3 , C_2H_5 и H ; поэтому число линейно независимых маршрутов $I = M - n^*$ равно 2. Два линейно независимых набора стехиометрических чисел найдем, решая систему уравнений

$$\begin{vmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \end{vmatrix} = 0$$

или

$$2\sigma_1 - \sigma_2 = 0$$

$$\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - 2\sigma_5 = 0$$

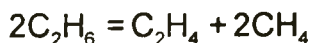
$$\sigma_3 - \sigma_4 = 0$$

Эти два набора таковы:

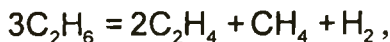
$$\sigma_1^{(1)} = \sigma_2^{(1)} = \sigma_4^{(1)} = 0, \sigma_3^{(1)} = \sigma_5^{(1)} = 1$$

$$\sigma_1^{(2)} = \sigma_4^{(2)} = 1, \sigma_2^{(2)} = 2, \sigma_3^{(2)} = \sigma_5^{(2)} = 0$$

Умножая стехиометрические уравнения всех элементарных стадий на эти два набора, получим два стехиометрических уравнения маршрутов (1) и (2):



Следует обратить внимание на то, что наличие двух уравнений, описывающих превращение этана в этилен, метан и водород, а не одного суммарного уравнения



соответствует стехиометрическому правилу Гиббса, согласно которому взаимное превращение четырех веществ, образован-

ных двумя элементами, описывается двумя линейно независимыми стехиометрическими уравнениями. В свою очередь это означает, что хотя формально записанное выше суммарное уравнение реакции полностью отвечает закону сохранения, для нее величина скорости реакции не определена даже в квазистационарном приближении. Напротив, для двух реакций, соответствующих двум независимым маршрутам, могут быть найдены обе скорости реакции.

Из стехиометрических уравнений маршрутов следует, что основной продукт — этилен образуется по обоим из них, а водород и метан — только по первому и только по второму маршрутам, соответственно. Будем считать все элементарные стадии необратимыми, и тогда следует использовать уравнение стационарных скоростей в виде (5.23)

$$\sum_{i=1}^2 W^{(i)} \frac{\sigma_1^{(i)}}{r_1} = 1$$

На первый взгляд, это соотношение дает лишь одно алгебраическое уравнение, что явно недостаточно для полного решения задачи. Однако следует иметь в виду, что формализм метода маршрута позволяет записывать элементарные стадии сложного процесса в любом порядке, и поэтому уравнение (5.24) можно записать пять раз, последовательно изменяя нижние индексы от 1 до 5; тогда получим следующий набор уравнений

$$W^{(1)} \frac{0}{r_1} + W^{(2)} \frac{1}{r_1} = 1$$

$$W^{(1)} \frac{0}{r_2} + W^{(2)} \frac{2}{r_2} = 1$$

$$W^{(1)} \frac{1}{r_3} + W^{(2)} \frac{0}{r_3} = 1$$

$$W^{(1)} \frac{1}{r_4} + W^{(2)} \frac{0}{r_4} = 1$$

$$W^{(1)} \frac{0}{r_5} + W^{(2)} \frac{1}{r_5} = 1,$$

где для большей ясности оставлены и нулевые слагаемые. Выражая каждую из скоростей элементарных реакций через концентрации, получим систему уравнений с 5 неизвестными: двумя скоростями реакции по маршрутам $W^{(1)}$ и $W^{(2)}$ и тремя концентрациями интермедиатов, т.е. радикалов H, CH_3 и C_2H_5 :

$$W^{(2)} = k_1 C_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$2W^{(2)} = k_2 C_{\text{CH}_3} C_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$W^{(1)} = k_3 C_{\text{C}_2\text{H}_5}$$

$$W^{(1)} = k_4 C_{\text{H}} C_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$W^{(2)} = k_5 C_{\text{C}_2\text{H}_5}^2$$

Решение этой системы уравнений позволяет выразить все неизвестные через концентрации исходного реагента — этана:

$$C_{\text{CH}_3} = \frac{2k_1}{k_2}$$

$$C_{\text{C}_2\text{H}_5} = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}$$

$$C_{\text{H}} = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \frac{k_3}{k_4} C_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1/2}$$

$$W^{(1)} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}$$

$$W^{(2)} = k_1 C_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

Окончательно находим для скорости расходования этана, а также скоростей образования этилена, водорода и метана, соответственно:

$$W_{C_2H_6} = W^{(1)} + 2W^{(2)} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{C_2H_6}^{i/2} + 2k_1 C_{C_2H_6}$$

$$W_{C_2H_4} = W^{(1)} + W^{(2)} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{C_2H_6}^{i/2} + k_1 C_{C_2H_6}$$

$$W_{H_2} = W^{(1)} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{C_2H_6}^{i/2}$$

$$W_{CH_4} = 2W^{(2)} = 2k_1 C_{C_2H_6}$$

Нетрудно убедиться в том, что хотя в соответствии с формальным уравнением материального баланса

$$3W_{C_2H_6} = 2W_{C_2H_4} + 2W_{CH_4} + W_{H_2}$$

соотношение между скоростями накопления продуктов, образующихся по разным маршрутам (водорода и метана), вовсе не соответствует стехиометрическим коэффициентам в суммарном уравнении, т.е. $2W_{CH_4} \neq W_{H_2}$

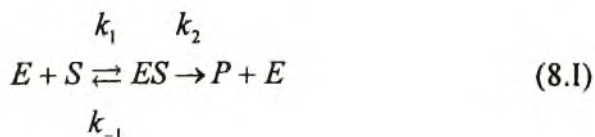
Рассмотренный пример показывает, что в случае сложных двух- и многомаршрутных реакций их кинетика может описываться не одним, а несколькими кинетическими уравнениями, которым должны быть поставлены в соответствие наблюдаемые величины скоростей расходования реагентов или образования продуктов. Кроме того, из этого анализа следует, что, несмотря на кажущийся формальный характер стехиометрического правила Гиббса, определяющего максимальное число линейно независимых стехиометрических уравнений реакций между заданным набором веществ, его применение является совершенно необходимым этапом при описании сложных реакций в рамках феноменологической кинетики.

Глава 8

Ферментативные реакции

8.1 Квазистационарное приближение

Химические процессы, протекающие в присутствии биологических катализаторов — *ферментов*, относятся к одним из наиболее сложных параллельно-последовательных реакций. Ферментативные процессы обычно включают значительное число промежуточных стадий и промежуточных соединений, а зачастую и несколько типов катализаторов (полиферментные системы). Поэтому вполне понятно, что феноменологическая кинетика этих реакций исключительно сложна, и ей посвящена огромная литература, по своему объему не меньшая, чем для всех других процессов, вместе взятых. Тем не менее в основе всех, даже самых сложных схем ферментативных процессов, лежит фундаментальная идея, высказанная в 1913 г. Л. Михаэлисом и М. Ментен и предполагающая в качестве первой стадии обратимое связывание фермента и субстрата в фермент-субстратный комплекс, который далее превращается в продукт реакции с восстановлением исходной формы катализатора



Здесь E — фермент, S — субстрат, ES — фермент-субстратный комплекс и P — продукт. Позже эта простая схема была рассмотрена в рамках метода стационарных концентраций Дж. Бриггсом и Д. Холденом, которые получили кинетическое уравнение, названное впоследствии уравнением Михаэлиса–Ментен.

Поскольку ферментативные катализаторы обладают исключительно высокой активностью, концентрация используемого фермента в большинстве случаев намного меньше, чем субстрата. Имея в виду, что концентрация свободного фермента представляет собой разность его начальной концентрации и концентрации фермент-субстратного комплекса

$$[E] = [E]_0 - [ES] \quad (8.1)$$

(в этом разделе мы используем традиционную для ферментативной кинетики терминологию и обозначения), то для субстрата принимают

$$[S] = [S]_0 - [P] - [ES] \cong [S]_0 - [P],$$

поскольку $[E]_0 \ll [S]_0$ — начальной концентрации субстрата (здесь $[P]$ — концентрация продукта).

В квазистационарном состоянии скорости обеих стадий реакции (8.1) одинаковы и равны скорости расходования субстрата, а также накопления продукта

$$W = r_1 - r_{-1} = r_2 = k_2[ES] \quad (8.2)$$

Тогда

$$k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0, \quad (8.3)$$

и из двух уравнений материального баланса (8.1) и (8.3) находим текущую концентрацию фермент-субстратного комплекса

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (8.4)$$

Величина $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ получила название *константы*

Михаэлиса, или константы связывания. Из (8.4) следует, что по своему физическому смыслу константа Михаэлиса равна такой концентрации субстрата, при которой половина исходного количества фермента оказывается связанной в фермент-субстратный комплекс.

Окончательно получим, подставляя (8.4) в (8.2), *уравнение Михаэлиса–Ментен*

$$W = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (8.5)$$

На рис. 8.1 приведена зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата, соответствующая уравнению (8.5). При малых концентрациях субстрата, когда $[S] \ll K_M$, эта зависимость линейна, а при достаточно больших концентрациях скорость реакции стремится к некоторому предельному значению

$$W_{max} = k_2[E]_0 \quad (8.6)$$

Этот эффект так называемого *субстратного насыщения* обусловлен практически полным связыванием всего имеющегося в системе фермента в фермент-субстратный комплекс, и поэтому его концентрация, а, следовательно, и наблюдаемая скорость реакции перестают зависеть от концентрации субстрата — реакция переходит в область нулевого кинетического порядка. Учитывая (8.6), уравнение (8.5) часто записывают так

$$W = \frac{W_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad (8.7)$$

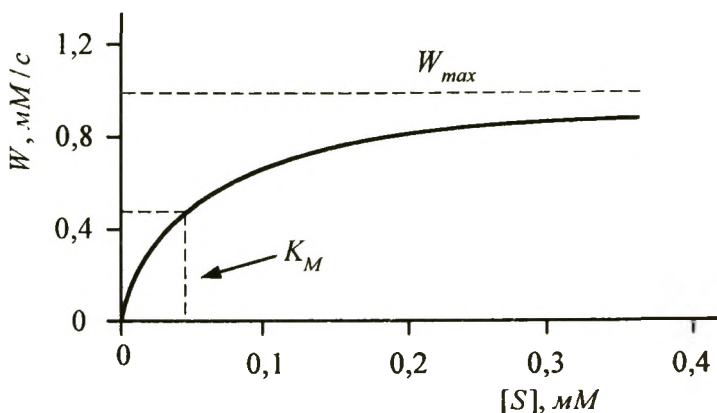


Рис. 8.1. Зависимость скорости односубстратной ферментативной реакции в координатах уравнения (8.5)

В экспериментальном отношении гораздо проще исследовать зависимость скорости ферментативной реакции не от текущей $[S]$, а от начальной концентрации субстрата $[S]_0$; в этом случае уравнение (8.7) записывают в виде

$$W_0 = \frac{W_{\max} [S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (8.8)$$

где W_0 — начальная скорость ферментативной реакции, измеренная для заданной начальной концентрации субстрата $[S]_0$.

Уравнение Михаэлиса–Ментен содержит два параметра, W_{\max} и K_M . Если в эксперименте достигается субстратное насыщение, что далеко не всегда возможно, то первый из них соответствует максимальному значению скорости реакции, как это показано на рис. 8.1; константу Михаэлиса также находят приближенно по величине концентрации, при которой наблюдаемая скорость составляет половину от максимальной (см. рис. 8.1). Однако для более точного определения W_{\max} и K_M экспериментальные данные обычно представляют в координатах, линеаризирующих уравнение

(8.8); таких способов линеаризации было предложено несколько вариантов.

Лайнуивер и Берк использовали следующее линеаризирующее представление этого уравнения

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{K_M}{W_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} \quad (8.9)$$

В координатах $1/W_0$, $1/[S]_0$ получают прямую линию, и по отрезкам, отсекаемым ею на осях координат, находят оба параметра уравнения Михаэлиса–Ментен, как это иллюстрирует рис. 8.2.

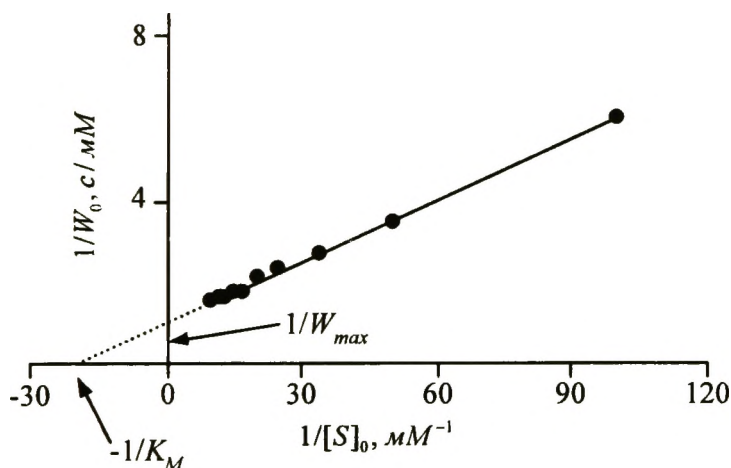


Рис. 8.2. Определение параметров уравнения (8.8), представленного в координатах Лайнуивера–Берка

Иногда удобнее использовать координаты Иди–Хофсти, в которых уравнение (8.8) приобретает вид

$$W_0 = W_{\max} - K_M \frac{W_0}{[S]_0} \quad (8.10)$$

На рис. 8.3 представлены те же экспериментальные данные, что и на рис. 8.2, но в координатах уравнения (8.10).

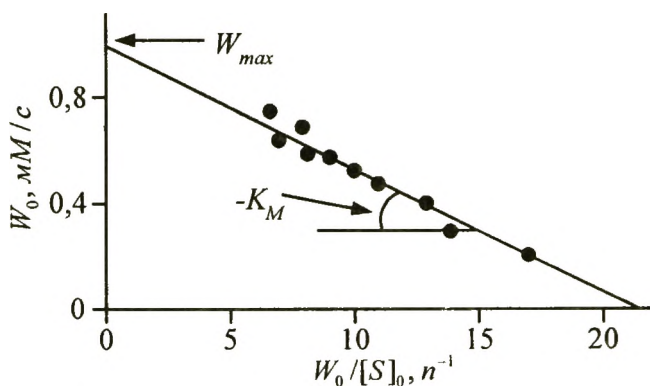


Рис. 8.3. Определение параметров уравнения (8.8), представленного в координатах Иди-Хофсти

Используют также представление (8.8) в координатах Вульфа-Хейнса

$$\frac{[S]_0}{W_0} = \frac{K_M}{W_{\max}} + \frac{1}{W_{\max}} [S]_0, \quad (8.11)$$

пример которого иллюстрирует рис. 8.4.

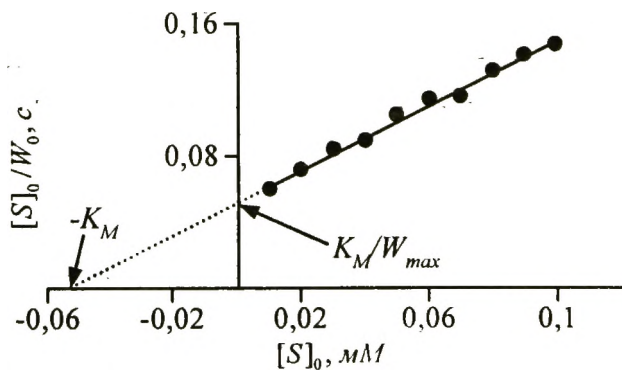


Рис. 8.4. Определение параметров уравнения (8.8), представленного в координатах Вульфа-Хейнса

Выбор тех или иных координат определяется характером полученных экспериментальных данных. Если начальную концентрацию субстрата $[S]_0$ варьируют с постоянным шагом,

как это было сделано при построении рис. 8.2–8.4, то координаты Лайнуивера–Берка приводят к весьма неравномерному распределению экспериментальных точек на прямой, что снижает точность определения параметров; в этом случае лучше использовать координаты Вульфа–Хейнса, дающие более равномерное распределение точек на прямой (см. рис. 8.4).

8.2 Предстационарная кинетика ферментативных реакций*

Использование квазистационарного приближения, как видно из сказанного выше, не дает возможности определить численные значения всех трех параметров кинетической схемы ферментативной реакции (8.1) — констант скорости k_1 , k_{-1} и k_2 . Если значение k_2 можно найти по экспериментальной величине W_{\max} то из величины K_M определить отдельно две другие константы уже не представляется возможным. Такое уменьшение числа параметров, которые можно определить из эксперимента, есть результат приближенного решения для квазистационарного состояния и представляет собой своеобразную «плату» за его простоту.

Между тем исследование кинетики ферментативной реакции не только в квазистационарном, но и в предстационарном состоянии позволяет найти полный набор кинетических параметров модели. Действительно, рассмотрим более детально сам процесс перехода между этими двумя режимами. Поскольку после начала реакции образование фермент-субстратного комплекса ES происходит не мгновенно, то должно пройти некоторое время, прежде чем его концентрация, а следовательно, и наблюдаемая скорость накопления продукта P не станут квазистационарными. Качественно это видно из рис. 8.5, где изображен самый начальный предстационарный период ферментативной реакции.

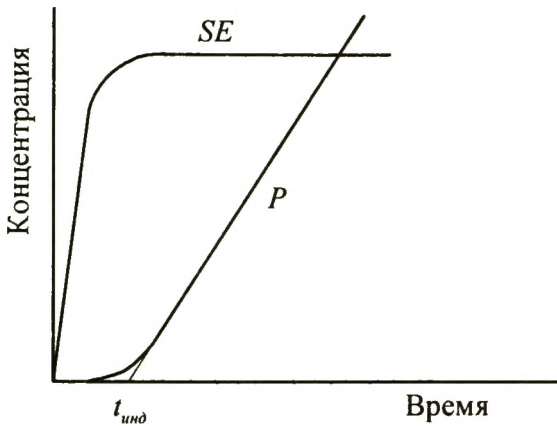


Рис. 8.5. Изменение концентрации фермент-субстратного комплекса и конечного продукта в предстационарный период

Скорость накопления фермент-субстратного комплекса в предстационарном периоде определяется следующим уравнением

$$\begin{aligned} \frac{d[ES]}{dt} &= k_1[E][S]_0 - (k_{-1} + k_2)[ES] = \\ &= k_1[E]_0[S]_0 - (k_{-1} + k_2 + k_1[S]_0)[ES] \end{aligned}$$

Обозначим

$$\tau = \frac{1}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]_0} \quad (8.12)$$

тогда после интегрирования получим уравнение, передающее зависимость $[ES]$ от времени

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (8.13)$$

Последнее уравнение при $t \gg \tau$ и $[S]_0 = [S]$ переходит в (8.4), т.е. в уравнение для квазистационарной концентрации фермент-субстратного комплекса.

Умножая обе части (8.13) на k_2 , получим

$$\frac{d[P]}{dt} = W_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (8.14)$$

Величина W_0 в (8.14) есть начальная скорость ферментативной реакции в квазистационарном состоянии, и поскольку она постоянна, то интегрирование этого уравнения дает

$$[P] = W_0[t - \tau(1 - e^{-t/\tau})]$$

Когда реакция достигает квазистационарного состояния, то при $t \gg \tau$ концентрация конечного продукта $[P]$ становится линейной функцией времени

$$[P] \cong W_0(t - \tau),$$

и экстраполяция линейного участка кинетической кривой к оси времени (см. рис. 8.5) дает период индукции $t_{\text{инд}} = \tau$, определяемый соотношением (8.12); из последнего уравнения путем варьирования $[S]_0$ находят величину k_1 , и если k_2 известна из данных для квазистационарного состояния, то таким образом определяют и константу k_{-1} .

8.3 Конкурентное и неконкурентное ингибирование

Если в реакционной системе, где протекает ферментативная реакция, присутствует *ингибитор*, который аналогично субстрату способен обратимо связываться со свободным катализатором, но не претерпевать никаких химических превращений, то происходит снижение скорости процесса; в этом случае говорят о *конкурентном ингибировании*. Если же ингибитор связывается не только со свободной формой фермента, но и с фермент-субстратным комплексом, что делает невоз-

возможным его превращение в продукт реакции, то имеет место *неконкурентное ингибирование*.

В случае конкурентного ингибирования основная схема реакции (8.1) должна быть дополнена еще одним уравнением, отвечающим обратимому связыванию фермента с ингибитором



где I — ингибитор, k_1 и k_{-1} — константы скорости реакций образования и диссоциации комплекса фермента и ингибитора, $K_I = k_{-1}/k_1$ — константа равновесия диссоциации. Кроме того, уравнение материального баланса (8.1) необходимо дополнить слагаемым, учитывающим также связывание фермента с ингибитором,

$$[E] = [E]_0 - [ES] - [EI] \quad (8.15)$$

В квазистационарном приближении с учетом (8.15) получим уравнение

$$W_0 = \frac{W_{\max} [S]_0}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) K_M + [S]_0} = \frac{W_{\max} [S]_0}{K_{\text{eff},M} + [S]_0} \quad (8.16)$$

Здесь

$$K_{\text{eff},M} = \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) K_M \quad (8.17)$$

представляет собой эффективную константу Михаэлиса $K_{\text{eff},M}$, линейно зависящую от концентрации ингибитора $[I]_0$; при $[I]_0 = K_I$ величина эффективной константы $K_{\text{eff},M}$ в два раза больше, чем константа связывания в отсутствие ингибитора. Это означает, что связывание половины фермента в комплекс с субстратом требует в два раза большей концентрации по-

следнего. В то же время конкурентный ингибитор не влияет на максимальную скорость реакции, т.е. на величину W_{\max} .

Рис. 8.6 и 8.7 иллюстрируют случаи протекания ферментативной реакции в отсутствии и в присутствии конкурентного ингибитора. Представление экспериментальных данных, полученных в присутствии конкурентного ингибитора, в линеаризирующих координатах Лайнуивера–Берка, как это показано на рис. 8.8, дают набор прямых, которые пересекаются в одной точке на оси ординат, что соответствует неизменной величине W_{\max} ; на оси абсцисс, однако, они отсекают разные отрезки, отвечающие различным значениям эффективной константы Михаэлиса. По зависимости последней от концентрации ингибитора может быть найдена константа устойчивости комплекса субстрата и ингибитора K_I .

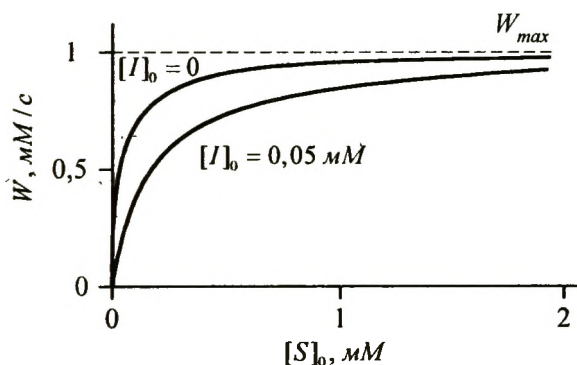


Рис. 8.6. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в отсутствии и в присутствии конкурентного ингибитора

В случае неконкурентного ингибирования основная схема (8.I) дополняется двумя уравнениями, учитывающими обратимое связывание ингибитора как со свободным ферментом, так и с фермент-субстратным комплексом



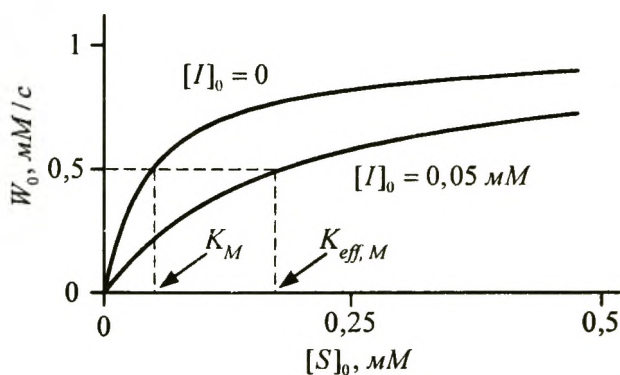


Рис. 8.7. Начальные участки кривых, приведенных на рис. 8.6

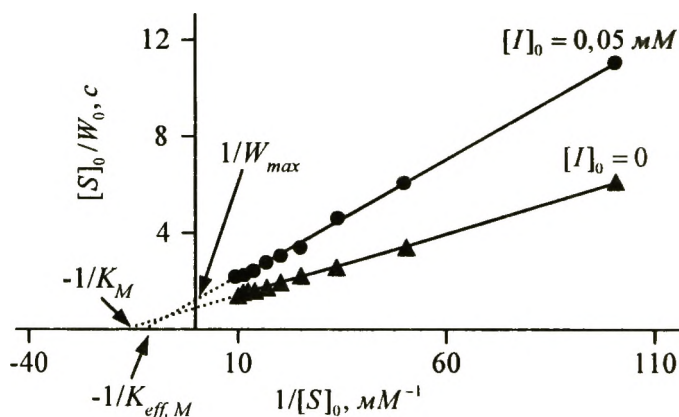


Рис. 8.8. Кривые рис. 8.6 в координатах Лайнуивера–Берка

В соответствии с (8.III) и (8.IV) условие материального баланса будет иметь вид

$$[E] = [E]_0 - [ES] - [EI] - [ESI] \quad (8.18)$$

В квазистационарном приближении с учетом этого условия получим

$$W_0 = \frac{W_{\text{max}} [S]_0}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) (K_M + [S]_0)} = \frac{W_{\text{eff}, \text{max}} [S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (8.19)$$

Здесь

$$W_{eff, max} = \frac{W_{max}}{1 + [I]_0 / K_I}$$

В отличие от предыдущего случая при неконкурентном ингибировании величина константы Михаэлиса остается неизменной, но уменьшается максимальная скорость реакции, достигаемая при субстратном насыщении. На рис. 8.9 и 8.10 приведены соответствующие кривые для неингибированной реакции и реакции в присутствии неконкурентного ингибитора.

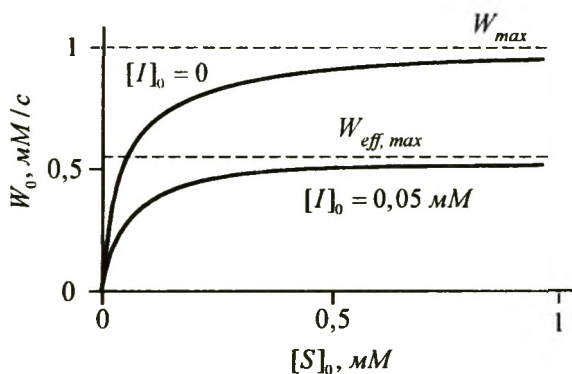


Рис. 8.9. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в отсутствии и в присутствии неконкурентного ингибитора

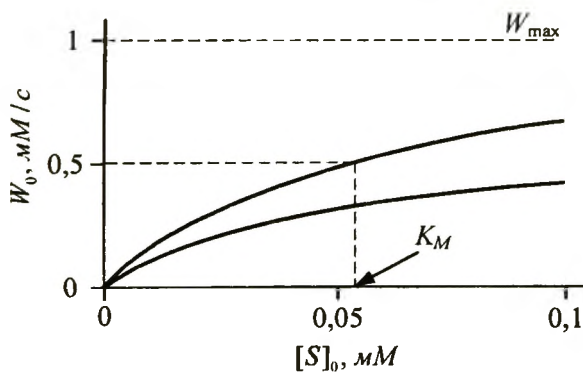


Рис. 8.10. Начальные участки кривых рис. 8.9

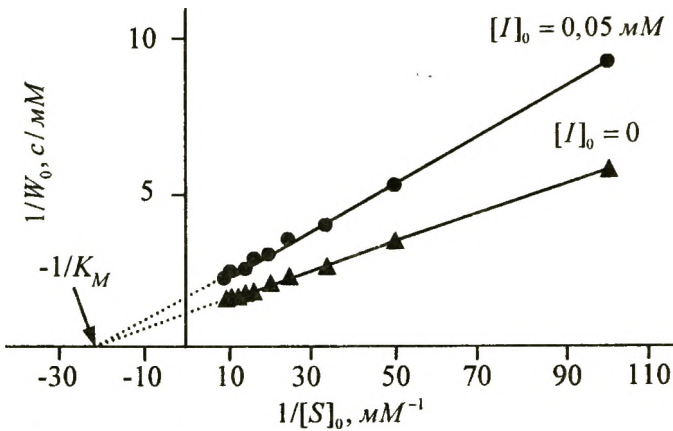


Рис. 8.11. Кривые рис. 8.9 в координатах Лайнуивера–Берка

При различных концентрациях неконкурентного ингибитора в координатах Лайнуивера–Берка получают набор прямых, пересекающихся в одной точке на оси абсцисс, но отсекающих разной величины отрезки на оси ординат, как это показано на рис. 8.11.

8.4 Субстратное ингибирование*

Интересен случай *субстратного ингибирования*, когда в качестве неконкурентного ингибитора выступает вторая молекула субстрата, которая связывается с фермент-субстратным комплексом и препятствует его дальнейшему превращению в продукты реакции



Тогда условие материального баланса будет иметь вид

$$[E] = [E]_0 - [ES] - [SES] \quad (8.20)$$

В квазистационарном приближении получим

$$W_0 = \frac{W_{\max} [S]_0}{K_M + [S]_0 + \frac{[S]_0^2}{K_S}} \quad (8.21)$$

Здесь K_S — константа равновесия диссоциации фермент-субстратного комплекса со второй молекулой субстрата. При малых концентрациях субстрата, когда третьим слагаемым в знаменателе выражения (8.21) можно пренебречь, оно переходит в обычное уравнение Михаэлиса–Ментен (8.8). Однако при достаточно больших значениях $[S]_0$, когда основной вклад дает квадратичное слагаемое в знаменателе (8.21), скорость реакции начинает снижаться, как это показано на рис. 8.12.

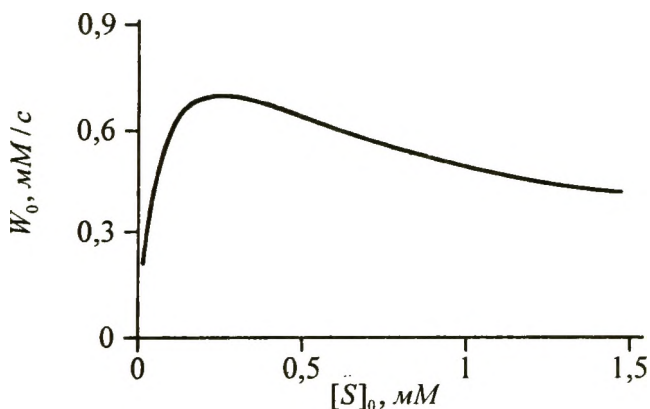


Рис. 8.12. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в координатах уравнения (8.8) для случая субстратного ингибирования

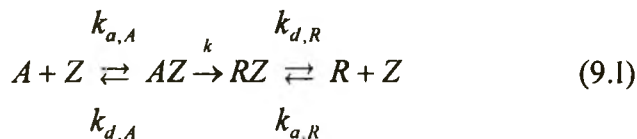
В заключении раздела, посвященного ферментативным реакциям, отметим, что почти все рассмотренные выше соотношения справедливы не только для этого специфического типа химических процессов, но и для других каталитических реакций. Действительно, характерная особенность всех этих реакций состоит в том, что они всегда протекают через про-

межуточное связывание реагентов с катализатором, который присутствует в системе в малых, но существенно постоянных количествах и не расходуется в ходе реакции. В частности, именно по этой причине уравнение (8.8), полученное для ферментативных реакций, с успехом используют при обработке экспериментальных данных по кинетике реакций, ускоряемых комплексными соединениями переходных металлов. Более того, кинетическое уравнение для гетерогенно-каталитических процессов, которое будет рассмотрено в следующем разделе, оказывается почти полным аналогом уравнения Михаэлиса–Ментен — они отличаются лишь системой обозначений.

Глава 9

Реакции на поверхности

Эти реакции протекают на твердых катализаторах и в качестве первой стадии обычно включают адсорбцию молекул реагента на особых атомах или группах атомов на поверхности — активных центрах. Процесс адсорбции реагента на поверхности катализатора в рамках решаемой задачи обычно рассматривают как квазиравновесный, т.е. полагают, что адсорбционное равновесие устанавливается намного быстрее, чем протекает собственно химическое превращение адсорбированного субстрата в адсорбированный продукт реакции, который затем десорбируется с поверхности катализатора. Таким образом, последовательность стадий односубстратной гетерогенно-каталитической реакции можно представить в следующем общем виде



Здесь A и R — молекулы реагента и продукта в газовой или жидкой фазе, Z — свободный активный центр на поверхности катализатора, AZ и RZ — молекулы реагента и продукта, адсорбированные на активном центре. Константы $k_{a,A}$, $k_{d,A}$, $k_{a,R}$ и $k_{d,R}$ — константы скорости адсорбции и десорбции реагента A и продукта R , соответственно.

Если превращение адсорбированной молекулы субстрата в молекулу продукта рассматривать как элементарную мономолекулярную реакцию, то скорость ее в соответствии с законом действующих масс равна

$$r^s = kC_{AZ}^s \quad (9.1)$$

Верхний индекс s относится к поверхности катализатора, и поэтому здесь размерность скорости химической реакции *моль/с·м²*, а поверхностной концентрации *моль/м²*. Как правило, в ходе каталитического процесса поверхностная концентрация вещества не может быть измерена непосредственно, и экспериментальному измерению доступна лишь объемная концентрация в газовой или жидкой фазах. Поэтому прежде всего необходимо установить связь между этими двумя величинами.

Скорость адсорбции вещества A из газовой фазы на поверхности катализатора пропорциональна его парциальному давлению P_A и концентрации свободных активных центров C_Z^s

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads},A} P_A C_Z^s \quad (9.2)$$

Скорость десорбции определяется только поверхностной концентрацией вещества, и для реагента A она равна

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des},A} C_{AZ}^s \quad (9.3)$$

В состоянии адсорбционного равновесия скорости адсорбции и десорбции одинаковы

$$r_{\text{ads}} = r_{\text{des}} \text{ и } k_{\text{ads},A} P_A C_Z^s = k_{\text{des},A} C_{AZ}^s$$

Отсюда находим

$$C_{AZ}^s = \frac{k_{\text{ads},A}}{k_{\text{des},A}} P_A C_Z^s = b_A P_A C_Z^s, \quad (9.4)$$

где b_A — константа адсорбционного равновесия. Поскольку продукт реакции также адсорбируется на поверхности катализатора, то для него может быть получено такое же соотношение

$$C_{RZ}^s = \frac{k_{\text{ads},R}}{k_{\text{des},R}} P_R C_Z^s = b_R P_R C_Z^s \quad (9.5)$$

Если общее число активных центров на единице поверхности катализатора составляет B_0 , то концентрация свободных активных центров, а также центров, занятых молекулами реагента и продукта, связаны очевидным соотношением

$$B_0 = C_Z^s + C_{AZ}^s + C_{RZ}^s \quad (9.6)$$

Из (9.4)–(9.6) получаем уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$C_{AZ}^s = B_0 \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_R P_R}$$

Величина

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_R P_R}$$

представляет собой долю активных центров на поверхности, занятых молекулами реагента A , т.е. степень заполнения.

Аналогичным образом степень заполнения, соответствующая продукту реакции R , равна

$$\theta_R = \frac{b_R P_R}{1 + b_A P_A + b_R P_R}$$

а доля свободных центров составляет

$$\theta_Z = \frac{1}{1 + b_A P_A + b_R P_R}$$

Полагая, что поверхностная химическая реакция является лимитирующей стадией процесса, и подставляя (9.7) в (9.1), окончательно получим кинетическое уравнение односубстратной каталитической реакции

$$W = r = kC_{AZ}^s = \frac{kB_0 b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_R P_R} = \frac{k' P_A}{1 + b_A P_A + b_R P_R} \quad (9.7)$$

которое называется *уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда–Шваба*. Из (9.7) следует, что в общем случае порядок гетерогенной каталитической реакции по объемной и по поверхностной концентрациям реагента A не совпадает: он отвечает первому и дробному порядкам, соответственно.

Если первоначально в системе присутствует только реагент A , начальное парциальное давление которого составляет $P_{0,A}$, то для определения параметров уравнения (9.7) его представляют в линеаризированном виде

$$\frac{P_A}{W} = \frac{1}{k'} + \frac{b_A}{k'} P_A + \frac{b_R}{k'} P_R = \frac{1 + b_R P_{0,A}}{k'} + \frac{b_A - b_R}{k'} P_A = \alpha' + \alpha'' P_A$$

В координатах P_A/W , P_A это уравнение дает прямую, по наклону которой и отсекаемому отрезку на оси ординат можно найти лишь два параметра α' и α'' что вполне понятно, поскольку величины парциальных давлений реагента и продукта связаны условием $P_A + P_R = P_{0,A}$. Поэтому для определения всех кинетических параметров уравнения (9.7) — наблюдаемой константы скорости k' и адсорбционных коэффициентов b_A и b_R — находят начальную скорость реакции, независимым образом варьируя начальные парциальные давления реагента и продукта.

Тогда линеаризация уравнения (9.7)

$$\frac{P_{0,A}}{W_0} = \frac{1}{k'} + \frac{b_A}{k'} P_{0,A} + \frac{b_R}{k'} P_{0,R}$$

дает возможность одновременно найти его параметры, пользуясь стандартными методами регрессионного анализа.

В частном случае, когда и реагент, и продукт слабо адсорбируются на поверхности ($1 \gg b_A P_A + b_R P_R$), скорость реакции пропорциональна парциальному давлению реагента A

$$W = kB_0 b_A P_A = k' P_A, \quad (9.8)$$

т.е. реакция имеет первый порядок как по объемной, так и по поверхностной концентрации A . Наблюдаемая константа скорости реакции k' , определяемая непосредственно из эксперимента, включает два множителя, каждый из которых экспоненциально зависит от температуры

$$k = k_0 e^{-E_A/RT} \quad \text{и} \quad b_A = b_{0,A} e^{\lambda_A/RT}$$

где λ_A — теплота адсорбции реагента A на поверхности. Поскольку величина теплоты адсорбции, как и истинной энергии активации E_A , как правило, положительна, то кажущаяся энергия активации E'_A , найденная по температурной зависимости наблюдаемой константы скорости k' , равна разности $E'_A = E_A - \lambda_A$. Если по абсолютной величине теплота адсорбции превышает истинную энергию активации, то кажущаяся энергия активации будет отрицательной, что означает снижение скорости реакции при повышении температуры. Этот необычный эффект объясняется весьма просто: при повышении температуры поверхностная концентрация реагента A снижается быстрее, чем возрастает константа скорости k .

Второй крайний случай соответствует сильной адсорбции реагента A и слабой — продукта R ($b_A P_A \gg 1 + b_R P_R$); тогда

$$W = kB_0 = k', \quad (9.9)$$

т.е. скорость реакции равна кажущейся константе скорости и не зависит от парциального давления реагента A ; здесь наблюдается нулевой порядок реакции, и кажущаяся энергия активации совпадает с истинной, $E'_A = E_A$. Нулевой порядок реакции физически означает, что независимо от парциального давления реагента в газовой фазе все активные центры на поверхности катализатора полностью заняты молекулами реагента, т.е. $\theta_A = 1$ и $C_{AZ}^s = B_0$, и катализатор работает с макси-

мальной нагрузкой. Нетрудно заметить, что этот случай аналогичен эффекту субстратного насыщения в ферментативном катализе (см. главу 8).

Наконец, если продукт реакции R сильнее адсорбируется на активных центрах, чем реагент A , и заметно тормозит процесс ($b_R P_R \gg 1 + b_A P_A$), то

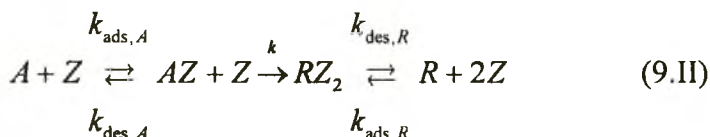
$$W = \frac{kB_0 b_A P_A}{b_R P_R} = k' \frac{P_A}{P_R}$$

В этом случае реакция имеет первый кинетический порядок по реагенту и минус первый — по продукту, причем кажущаяся энергия активации $E'_A = E_A - \lambda_A + \lambda_R$. Здесь E'_A по величине может даже превышать истинную энергию активации E_A , если иметь в виду экзотермический характер процесса адсорбции.

Таким образом, наблюдаемый порядок по реагенту для реакции, протекающей на поверхности твердого катализатора, не является величиной постоянной, он может изменяться от нулевого до первого в зависимости от относительной прочности адсорбции реагента и продукта, при этом наблюдаемая энергия активации может принимать не только положительные, но и отрицательные значения. Из рассмотренных примеров хорошо видно, насколько условной является величина порядка реакции, определяемая из экспериментальных данных. Как отмечалось выше, ее следует рассматривать лишь как эмпирический коэффициент в эмпирическом кинетическом уравнении реакции, представленном в степенной форме. То же самое необходимо иметь в виду и относительно наблюдаемой энергии активации, которая лишь в некоторых случаях, требующих специального исследования, может характеризовать высоту потенциального барьера лимитирующей стадии сложной химической реакции.

В приведенной выше схеме (9.1) гетерогенной каталитической реакции предполагается, что молекула продукта реакции R после ее образования не сразу уходит с поверхности, а остается

некоторое время на активном центре, который ранее был занят исходной молекулой A . Однако в некоторых особых случаях необходимо, чтобы рядом с молекулой реагента A , адсорбированной на активном центре, находился еще один свободный центр, способный принять на себя образующуюся молекулу продукта R



Тогда в соответствии с этой модифицированной схемой скорость реакции будет определяться следующим соотношением, учитывающим не только поверхностную концентрацию реагента A , но и концентрацию свободных активных центров Z

$$W = r^s = kC_{AZ}^s C_Z^s = \frac{kB_0^2 b_A P_A}{(1 + b_A P_A + b_R P_R)^2} \quad (9.10)$$

Для определения параметров этого уравнения определяют начальную скорость реакции, независимым образом варьируя начальные парциальные давления A и R , и представляют уравнение (9.10) в линеаризованном виде

$$\left(\frac{P_{0,A}}{W_0} \right)^{1/2} = \frac{1}{k'} + \frac{b_A}{k'} P_{0,A} + \frac{b_R}{k'} P_{0,R},$$

где $k' = (kB_0^2 b_A)^{1/2}$

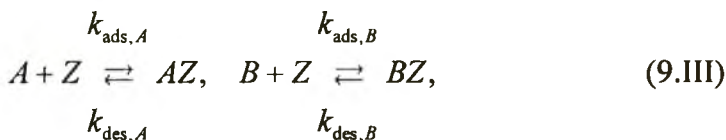
В случае если адсорбция продукта сравнительно невелика, так что $1 \gg b_R P_R$, уравнение (9.10) упрощается

$$W = \frac{kB_0^2 b_A P_A}{(1 + b_A P_A)^2} \quad (9.11)$$

Как видно из (9.1), при малых давлениях скорость процесса возрастает пропорционально P_A и реакция имеет первый

порядок по реагенту A . Когда величина парциального давления достигает значения, равного $1/b_A$, скорость реакции становится максимальной и далее начинает снижаться с давлением, т.е. имеет место отрицательный порядок реакции.

Если каталитическая реакция на поверхности является двух-субстратной, то здесь возможны два случая. В первом из них реакция протекает между двумя адсорбированными реагентами



так что скорость процесса в соответствии с законом действующих масс пропорциональна произведению их поверхностных концентраций (*механизм Ленгмюра–Шваба*)

$$W = r^s = k C_{AZ}^s C_{BZ}^s = \frac{k B_0^2 b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_R P_R)^2} \quad (9.14)$$

Во втором случае один из реагентов (например, B) реагирует непосредственно из газовой или жидкой фазы, минуя адсорбированное состояние (*механизм Ридила–Или*)



Кинетическое уравнение для этого случая имеет вид

$$W = r^s = k C_{AZ}^s P_B = \frac{k B_0 b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A + b_R P_R} \quad (9.16)$$

В заключение отметим, что сравнение ферментативных и гетерогенно-каталитических реакций дает ясное представление об общих кинетических особенностях процессов этих классов. В некаталитических газофазных и жидкофазных реакциях такие эффекты, как субстратное насыщение или нулевой порядок реакции по объемной концентрации реагента, обратимое ингибирование или адсорбционное торможение продуктом, не имеют места, поскольку они обусловлены специфическим характером первой стадии — связыванием реагента и катализатора, количество которого в реакционной системе ограничено и строго постоянно, катализатор не расходуется в реакции, т.е. является ее астехиометрическим компонентом.

Глава 10

Кинетика химических реакций вблизи равновесия

10.1 Термодинамический и кинетический закон действующих масс

Как было показано выше, при выводе кинетического уравнения для сложной реакции используют основной постулат химической кинетики и вводят определенные предположения о ее механизме. На двух примерах — образования бромида водорода и термического пиролиза этана — мы видели, что это уравнение вовсе не всегда имеет степенную форму, как в *кинетическом* законе действующих масс для простых реакций. Кинетические уравнения для сложных процессов очень часто включают *текущие* концентрации не только реагентов, но и продуктов, причем порядки реакции по веществам могут быть дробными и отрицательными. Эти эмпирические параметры, устанавливаемые экспериментально, вообще говоря, никак не связаны со стехиометрическими коэффициентами в химическом уравнении сложной реакции и совпадать с ними могут лишь случайно.

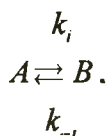
С другой стороны, для процесса любой сложности соотношение *равновесных* концентраций реагентов и продуктов в соответствии с *термодинамическим* законом действующих масс всегда записывается только в степенной форме, исходя из сте-

хиометрических коэффициентов. Действительно, для сложной реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ равновесное соотношение концентраций инвариантно относительно ее механизма и имеет вид

$$K_c = \frac{C_{\text{HBr}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}}$$

Знаменатель этого выражения совсем не похож на кинетическое уравнение Боденштейна–Линда для прямой реакции; можно также полагать, что и его числитель не отвечает кинетическому уравнению обратной реакции, хотя последнее вовсе не очевидно.

В контексте этой же проблемы лежит и другой вопрос — о связи термодинамической константы равновесия и опытных величин констант скорости сложной реакции, определенных опытным путем для прямого и обратного направления. В самом деле, для элементарной стадии, которую мы определили как совокупность элементарных реакций в прямом и обратном направлениях



вполне очевидны следующие соотношения текущих скоростей и концентраций

$$r_i = k_i C_A, \quad r_{-i} = k_{-i} C_B,$$

а также их равновесных значений

$$\left(\frac{r_i}{r_{-i}} \right)_e = \frac{k_i}{k_{-i}} \left(\frac{C_A}{C_B} \right)_e = 1$$

Для любой элементарной стадии константа равновесия вполне однозначно определяется как отношение констант скорости

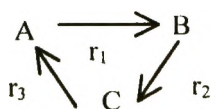
$$K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$$

Для многостадийных же реакций такое простое соотношение, вообще говоря, не должно иметь места, поскольку *наблюдаемые* константы скорости этих процессов представляют собой, как правило, некоторую комбинацию констант скорости элементарных реакций. В связи с этим и возникает вопрос, как для обратимой сложной реакции связать термодинамическую константу равновесия и экспериментальные константы скорости этой же реакции в обоих направлениях.

10.2 Принцип микроскопической обратимости

Прежде чем ответить на эти вопросы и разрешить кажущееся противоречие между кинетическим и термодинамическим подходом к сложным реакциям, необходимо вначале обратиться к *принципу микроскопической обратимости*. Этот фундаментальный принцип в 1928 г. был обоснован Р Толменом, исходя из законов статистической механики, и применительно к химическому равновесию может быть сформулирован так: *в равновесной системе скорости любой элементарной реакции в прямом и в обратном направлении одинаковы*. Позже Р Фаулер дополнил его *принципом детального равновесия*, утверждающим, что в равновесной системе любой элементарный акт всегда должен иметь свое «зеркальное отражение» в виде обратного ему элементарного акта, где исходные и конечные вещества (частицы) меняются местами. Как действуют оба эти принципа в химических процессах, легко понять из следующих примеров.

В так называемых треугольных реакциях равновесное состояние, вообще говоря, можно реализовать двумя способами:



(10.I)

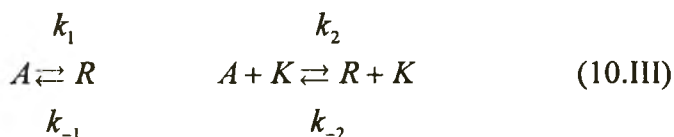
или



(10.II)

Схема (10.I) не нарушает каких-либо фундаментальных принципов кинетики или термодинамики, и на первый взгляд равенства скоростей элементарных реакций $r_1 = r_2 = r_3$ вполне достаточно, чтобы поддерживать это равновесие. Однако, если в такую систему ввести ингибитор, полностью прерывающий направление $C \rightarrow A$, то через некоторое время в ней останется только вещество C , чего в равновесии быть не может. Поэтому в соответствии с принципом детального равновесия возможен только вариант реакционной схемы (10.II) с одинаковыми скоростями каждой стадии в обоих направлениях.

Второй пример показывает, что игнорирование принципа детального равновесия может привести к выводам, противоречащим основным законам химии. Рассмотрим две параллельные реакции, в которых участвует один и тот же реагент, но вторая реакция протекает в присутствии катализатора



В состоянии равновесия

$$\left(-\frac{dC_A}{dt} \right)_e = \left(\frac{dC_R}{dt} \right)_e = r_1 - r_{-1} + r_2 - r_{-2} = 0, \quad (10.I)$$

откуда найдем соотношение равновесных концентраций реагента и продукта

$$\left(\frac{C_R}{C_A} \right)_e = \frac{k_1 + k_2 C_K}{k_{-1} + k_{-2} C_K}$$

Парадоксальность этого результата, формально вполне корректного, заключается в том, что соотношение равновесных концентраций оказывается зависимым от концентрации катализатора. Такой вывод противоречит второму закону тер-

динамики и поэтому должен считаться ошибочным. Ошибка связана с тем, что в соответствии с принципом микроскопической обратимости условие равновесия (10.1) должно быть дополнено еще двумя равенствами

$$r_1 = r_{-1} \text{ и } r_2 = r_{-2}$$

Тогда соотношение равновесных концентраций

$$\left(\frac{C_R}{C_A} \right)_e = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K_c, \quad (10.2)$$

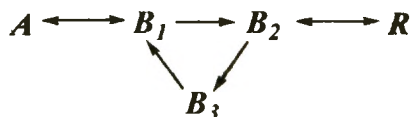
чего и следовало ожидать.

Последний результат имеет более общее значение: принцип независимости абсолютных значений констант скорости элементарных реакций, который был сформулирован ранее, должен быть дополнен условием постоянства их отношения, когда речь идет об обратимых реакции. В частности, для «треугольной» обратимой реакции, приведенной выше, на соотношение шести констант скорости элементарных реакций наложено дополнительное условие

$$k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3}$$

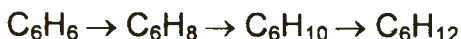
Еще три следствия, важных для химической кинетики, вытекают из принципов детального равновесия и микроскопической обратимости.

Во-первых, последовательность элементарных стадий обратимой сложной реакции в прямом и в обратном направлениях зеркально симметрична. Поэтому, в частности, обратимая реакция не может протекать по такой схеме



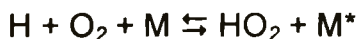
Во-вторых, лимитирующие стадии реакции в прямом и в обратном направлении всегда совпадают, как и их стехиомет-

рические числа. Так, при последовательном гидрировании бензола в циклогексан



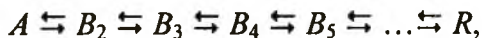
наиболее трудно происходит присоединение первой молекулы водорода, а при дегидрировании циклогексана лимитирующей стадией является превращение циклогексадиена в бензол.

В-третьих, поскольку полностью необратимых реакций в принципе не бывает, то можно утверждать, что в результате элементарной реакции никогда не образуется более трех частиц, поскольку вероятность одновременного взаимодействия четырех частиц ничтожно мала. По этой причине, например, такая стехиометрически «правильная» реакция $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ не может протекать как элементарная. Это утверждение, следующее из принципа детального равновесия, находит косвенное подтверждение в огромном различии скоростей одних и тех же элементарных реакций — бимолекулярных в прямом и тримолекулярных в обратном направлении, таких как



которое составляет 15–20(!) порядков.

Наконец, в случае сложных обратимых реакций типа



которые могут протекать по различным механизмам через наборы *разных* промежуточных веществ и *разные* последовательности элементарных стадий, соотношение равновесных концентраций начального и конечного веществ — A и R , т.е. выражение для термодинамического закона действующих масс, не зависит от конкретного механизма этой реакции. Этот вывод следует из принципа детального равновесия и транзитивности равновесий. В самом деле, если каждая стадия слож-

ной реакции, которая записана выше, равновесна, то вещества A и R также находятся в состоянии равновесия



что доказывает сформулированное выше утверждение.

10.3 Кинетика прямой и обратной реакции

Перечисленные выше следствия из принципа детального равновесия позволяют теперь непосредственно ответить на поставленные выше вопросы о соотношении термодинамического и кинетического законов действующих масс применительно к сложным реакциям.

Запишем кинетические уравнения двух элементарных реакций, которые реализуют обратимую стадию сложной реакции в прямом и обратном направлениях, следующим образом

$$r_i = k_i f_i(C_A), \quad r_{-i} = k_{-i} f_{-i}(C_{A_i})$$

Отсюда выразим отношения скоростей как

$$\frac{r_i}{r_{-i}} = \frac{k_i}{k_{-i}} \frac{f_i(C_A)}{f_{-i}(C_{A_i})} = \frac{K_i}{Q_i}, \quad (10.3)$$

где переменная величина

$$Q_i = \frac{f_{-i}(C_{A_i})}{f_i(C_A)} \quad (10.4)$$

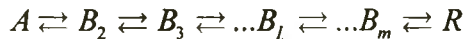
представляет собой такую же функцию текущих концентраций, как термодинамическая константа K_i — равновесных, так что при подстановке последних в (10.4) величина Q_i становится в точности равной константе равновесия. Кроме того, эти две величины связаны термодинамическим уравнением изотермы химической реакции

$$\Delta_r G_i = -RT \ln \frac{K_i}{Q_i} \quad (10.5)$$

где $\Delta_r G_i$ — свободная энергия элементарной стадии. Если в функции Q_i все концентрации принять равными $1M$ (стандартное состояние), то (10.5) переходит в уравнение изотермы реакции для стандартной свободной энергии

$$\Delta_r G_i^0 = -RT \ln K_i \quad (10.6)$$

Представим теперь сложную реакцию в виде последовательности обратимых элементарных стадий



Здесь B_l — промежуточное вещество, реализующее наиболее медленную (лимитирующую) стадию. Общая свободная энергия этой сложной реакции определяется суммированием свободных энергий элементарных стадий с учетом стехиометрических чисел этих стадий $\Delta G_r = \sigma_1 \Delta_r G_1 + \sigma_2 \Delta_r G_2 + \dots + \sigma_l \Delta_r G_l + \dots + \sigma_m \Delta_r G_m$, и поскольку все стадии, кроме лимитирующей, квазиравновесны, то все слагаемые в (10.7), кроме относящегося к лимитирующей стадии, равны нулю; тогда можно приближенно принять, что

$$\Delta_r G \cong \sigma_l \Delta_r G_l \quad (10.7)$$

Полагая в (10.5) $i = L$, из (10.7) получим соотношение между величинами общей константы равновесия сложной реакции и констант равновесия ее элементарных стадий

$$\frac{K}{Q} = \prod_{i=1}^m \left(\frac{K_i}{Q_i} \right)^{\sigma_i} \cong \left(\frac{K_L}{Q_L} \right)^{\sigma_L} \quad (10.8)$$

Из уравнения стационарных скоростей (см. главу 5) следует, что отношение скоростей сложной реакции по прямому и обратному маршрутам равно

$$\frac{\bar{W}}{\bar{W}} = \frac{r_1 r_2 \dots r_l \dots r_m}{r_{-1} r_{-2} \dots r_{-l} \dots r_{-m}} \cong \frac{r_L}{r_{-L}} = \frac{K_L}{Q_L} \quad (10.9)$$

Из последних двух уравнений находим

$$\frac{\bar{W}}{\bar{W}} = \left(\frac{K}{Q} \right)^{1/\sigma_L} \quad (10.10)$$

Если кинетические уравнения для сложной реакции в прямом и обратном направлениях записать соответственно как

$$\bar{W} = \bar{k} \times \bar{f}(C_A) \text{ и } \bar{W} = \bar{k} \times \bar{f}(C_R),$$

то из (10.10) получим соотношение, устанавливающее связь между термодинамическими и кинетическими параметрами

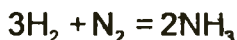
$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = K^{1/\sigma_L} \frac{\bar{f}(C_R) / \bar{f}(C_A)}{Q^{1/\sigma_L}} \quad (10.11)$$

Таким образом, отношение констант скорости в прямом и обратном направлениях сложной реакции равно термодинамической константе равновесия этой реакции лишь в том случае, когда стехиометрическое число лимитирующей стадии $\sigma_L = 1$, а второй сомножитель в правой части (10.11) также равен 1.

С другой стороны, совершенно очевидно, что термодинамика накладывает определенные ограничения на соотношение кинетических уравнений прямой и обратной реакции, а именно

$$\bar{k}\bar{f}(C_R) = \left(\frac{Q}{K} \right)^{1/\sigma_L} \bar{k}\bar{f}(C_A)$$

Последний результат имеет важное практическое значение: если известно стехиометрическое число лимитирующей стадии сложной обратимой реакции, то кинетическое уравнение для обратной реакции может быть получено из кинетического уравнения для прямой реакции и термодинамической константы равновесия. Приведем в качестве примера, иллюстрирующего такую процедуру, вывод кинетического уравнения для реакции синтеза аммиака



Этот многотоннажный промышленный процесс требует весьма жестких условий — высоких температур и давлений, поэтому его очень трудно изучать в лабораторных условиях в отличие от обратной реакции разложения аммиака. В 1938 г., исследуя кинетику разложения аммиака, Темкин и Пыжев нашли, что этот процесс хорошо описывается следующим эмпирическим уравнением

$$\bar{W} = \bar{k} P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2}^{-3/2} \quad (10.12)$$

Поскольку из стехиометрии реакции следует, что

$$Q = \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

то полагая стехиометрическое число лимитирующей стадии равным 1, найдем для обратной реакции синтеза аммиака

$$\bar{W} = \bar{k} P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2}^{-3/2} \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2} P_{\text{NH}_3}^{-2}}{K_p} = \frac{\bar{k}}{K_p} \times \frac{P_{\text{H}_2}^{3/2} P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NH}_3}}$$

и

$$\bar{W} = \bar{k} P_{\text{H}_2}^{3/2} P_{\text{N}_2} / P_{\text{NH}_3} \quad (10.13)$$

где $\bar{k} = \bar{k} / K_p$.

Поскольку в промышленности синтез аммиака проводят в условиях, близких к равновесным, то эффективная скорость его образования равна разности скоростей по маршрутам — прямому и обратному

$$W_{\text{NH}_3} = \bar{W} - \bar{W} = \bar{k} P_{\text{H}_2}^{3/2} P_{\text{N}_2} P_{\text{NH}_3}^{-1} - \bar{k} P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2}^{-3/2} \quad (10.14)$$

Уравнение (10.14) известно в научной литературе как уравнение Темкина–Пыжева.

Глава 11

Цепные реакции

11.1 Общий подход

К одному из важных классов химических процессов, специфические особенности которых в предстационарной области проявляются наиболее ярко, относятся цепные реакции.

В 1913 г. Боденштейн обратил внимание на то, что при фотоиницировании реакции между молекулярным водородом и хлором на каждый поглощенный квант света образовывалось до 10^5 молекул продукта — хлористого водорода. Этот результат, довольно неожиданный с точки зрения существовавших тогда представлений о фотохимических реакциях, пятью годами позже был объяснен В. Нернстом, который предположил, что атомы хлора, образующиеся в результате поглощения кванта света молекулой хлора



сразу же взаимодействуют с молекулой H_2



а образующийся атомарный водород — с молекулой Cl_2



Таким образом, атом хлора, будучи однажды образованным по реакции (11.1), может затем многократно повторять

реакцию (11.II), каждый раз «регенерируясь» по реакции (11.III) и возвращаясь в цикл (*звено*), т.е. совокупность этих двух реакций. Сложные реакции, где периодически повторяются две или несколько элементарных стадий, в которых расходуются и вновь возникают химически активные частицы, получили название *цепных реакций*. Сам термин «цепные реакции» был впервые введен в 1921 г. Й. Христиансенем.

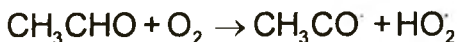
Следует отметить, что цепные механизмы в химии встречаются значительно чаще, чем обычно полагают. К цепным реакциям относятся такие практически важные химические процессы, как окисление и галоидирование органических соединений, полимеризация, термический и каталитический крекинг алканов и многие другие.

Любая цепная реакция характеризуется тремя необходимыми элементами: реакциями *зарождения* цепи, *продолжения* или *разветвления* цепи и *обрыва* цепи.

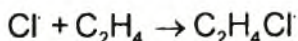
К зарождению цепи приводят любые реакции, в которых образуются химически активные частицы — *носители цепи*. Генерация носителей цепи может происходить как мономолекулярно в результате термического или фотохимического распада исходных молекул на радикалы

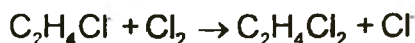


так и бимолекулярно при взаимодействии реагентов

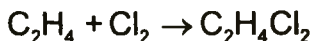


В реакциях продолжения цепи, включающих две или более элементарные стадии, расходуются и образуется одно и то же число активных частиц. Так, при галоидировании олефинов две элементарные стадии



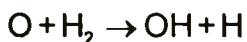
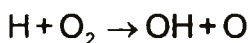
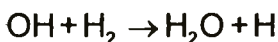


составляют звено цепи. Необходимо обратить внимание на то, что при алгебраическом сложении уравнений, соответствующих реакциям продолжения цепи, итоговое уравнение отвечает стехиометрическому расходованию реагентов и образованию продуктов



Процессы, включающие только такие звенья, относятся к *неразветвленным цепным реакциям*.

В реакциях разветвления цепи активных частиц образуется больше, чем расходуется, и здесь примером могут служить уже упоминавшиеся элементарные реакции, протекающие при окислении водорода

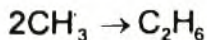


Суммарное уравнение, получающееся при их сложении, включает не только реагенты и продукты, но и активные частицы

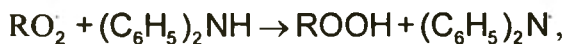


Процессы, где возможна реализация таких звеньев, относятся к *разветвленным цепным реакциям*.

К реакциям обрыва цепи относят любые элементарные процессы, приводящие к превращению носителя цепи в стабильную частицу. Если носителями цепи являются свободные радикалы, то обрыв цепи может происходить в результате их рекомбинации



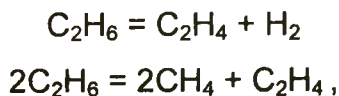
или при взаимодействии с другими молекулами, приводящими к образованию малоактивного продукта. Например, в присутствии дифениламина перекисный радикал, являющийся активной частицей при окислении углеводородов, дает довольно стабильный радикал



который далее рекомбинирует с другими свободными радикалами.

Обрыв цепи может происходить не только в объеме сосуда, где протекает реакция, но и на его стенках. В первом случае скорость обрыва цепи пропорциональна квадрату концентрации активных частиц, поэтому такой обрыв принято называть *квадратичным*. При обрыве на стенках лимитирующей стадией часто является диффузия активных частиц к поверхности, массовый поток которых пропорционален концентрации; такой обрыв называется *линейным*. При линейном обрыве определенную роль играет и способность поверхности захватывать активные частицы, поэтому скорость линейного обрыва довольно часто зависит от материала стенки (стекло, кварц, металл) и ее состояния.

Рассматривая неразветвленные и разветвленные процессы, необходимо иметь в виду, что их цепной характер предполагает обязательное наличие элементарных стадий, составляющих либо реакции продолжения, либо реакции разветвления цепи. Поэтому вовсе не всякая химическая реакция, которая протекает через образование активных промежуточных частиц, таких как свободные радикалы или ионы, всегда является цепной. Так, при термическом пиролизе этана, которому соответствуют две реакции:



первая протекает по цепному, а вторая по свободно-радикальному механизмам, поскольку ее элементарные стадии не образуют циклов с признаками продолжения или разветвления цепи.

11.2 Кинетика цепных реакций

В феноменологической кинетике цепных реакций возможны два различных подхода. Первый из них сводится к решению системы дифференциальных и алгебраических уравнений, вытекающих из кинетического закона действующих масс и механизма сложной цепной реакции, и в этом отношении цепные реакции не отличаются от других, рассмотренных в предыдущих разделах случаев. Второй же подход основан на вероятностном характере химических процессов вообще и цепных реакций, в частности.

В самом деле, проследим за судьбой активной частицы R° образовавшейся в результате одного из элементарных актов зарождения цепи. Войдя в первый цикл реакций продолжения цепи — звено цепи, она реализует превращение молекул исходного вещества в молекулы конечного продукта и выйдет из него, при этом вышедшая из цикла частица неотличима от вошедшей в него. Далее частица R° может либо войти во второй цикл и повторить все сначала, либо рекомбинировать. При этом существенным является то обстоятельство, что вероятность рекомбинации активной частицы, т.е. обрыва цепи, одинакова на любом ее звене — первом, пятом, сто пятидесятом и т.д. Такие процессы, где вероятность некоторого единичного случайного события постоянна и не зависит от его «предыстории», называются *стохастическими*. Тогда, исходя из стохастического характера цепной реакции, мы можем ввести постоянный параметр — *вероятность обрыва цепи* β ; очевидно, величина $1-\beta$ есть *вероятность продолжения цепи*. Поскольку вероятность обрыва цепи равновероятна для любого звена, то общее число звеньев, т.е. *длина цепи*, которое удастся реализовать активной частице R° до ее гибели в результате реакции обрыва, различно для каждой индивидуальной частицы.

Вероятность того, что активная частица R^\bullet реализовала s звеньев, но рекомбинировала после выхода из s -го звена, или вероятность того, что длина цепи равна s

$$P(s) = (1 - \beta)^s \beta$$

Далее найдем *среднюю длину цепи* ν как математическое ожидание случайной величины s

$$\nu = \sum_0^{\infty} s P(s) = \sum_0^{\infty} s (1 - \beta)^s \beta \quad (11.1)$$

Преобразуем правую часть (11.1) следующим образом

$$\begin{aligned} \sum_0^{\infty} s (1 - \beta)^s \beta &= (1 - \beta) \beta \sum_0^{\infty} s (1 - \beta)^{s-1} = \\ &= (1 - \beta) \beta \sum_0^{\infty} \left[-\frac{d}{d\beta} (1 - \beta)^s \right] = - (1 - \beta) \beta \frac{d}{d\beta} \sum_0^{\infty} (1 - \beta)^s \end{aligned}$$

Выражение под знаком суммы представляет собой убывающую геометрическую прогрессию с меньшим единицы знаменателем $1 - \beta$, и поэтому

$$\frac{d}{d\beta} \sum_0^{\infty} (1 - \beta)^s = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{1 - (1 - \beta)} \right) = -\frac{1}{\beta^2},$$

и тогда средняя длина цепи равна

$$\nu = \frac{1 - \beta}{\beta} \quad (11.2)$$

Если вероятность обрыва цепи невелика ($\beta \ll 1$), то

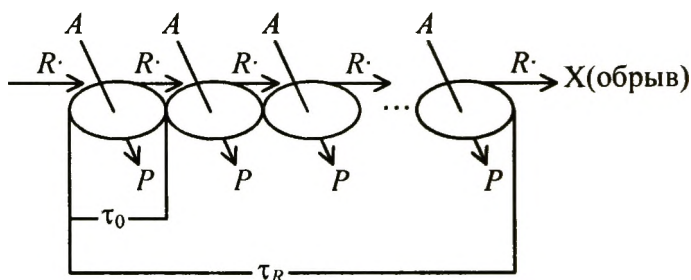
$$\nu \cong \frac{1}{\beta}, \quad (11.3)$$

т.е. средняя длина цепи обратно пропорциональна вероятности ее обрыва.

Пусть время, за которое реализуется одно звено цепи, равно τ_0 , тогда среднее время жизни τ_R активной частицы R^\cdot соответствует времени реализации ею цепи со средним числом звеньев

$$\tau_R = \nu \tau_0 = \frac{1}{\beta} \tau_0 \quad (11.4)$$

Развитие неразветвленного цепного процесса, каждое звено которого имеет своим результатом превращение молекулы реагента A в молекулу продукта P , может быть представлено следующей условной схемой:



Если в единице объема реакционной системы одновременно присутствует $[R^\cdot]$ активных частиц, то скорость уменьшения их концентрации в результате обрыва цепи равна

$$\frac{[R^\cdot]}{\tau_R} = \frac{\beta}{\tau_0} [R^\cdot]$$

При наличии стадий разветвления вероятность гибели активных частиц в результате обрыва цепи снижается на величину *вероятности разветвления* δ . По аналогии с вероятностью обрыва вероятность разветвления равна среднему числу звеньев цепи до ее разветвления. Тогда скорость изменения концентрации носителей цепи, учитывающая как обрыв, так и разветвление ее, равна

$$\frac{\beta - \delta}{\tau_0} [R^*]$$

Далее, обозначим скорость генерации активных частиц R^* в единице объема через w_0 , тогда суммарная скорость изменения их концентрации в результате этих трех процессов — инициирования, обрыва и разветвления цепи — будет определяться следующим уравнением

$$\frac{d[R^*]}{dt} = w_0 - \frac{\beta - \delta}{\tau_0} [R^*] \quad (11.5)$$

В начальный период развития цепной реакции, когда концентрацию реагентов, а следовательно, и скорость образования из них активных частиц w_0 можно считать постоянными, интегрирование (11.5) дает

$$[R^*] = \frac{w_0 \tau_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau_0} t} \right) \quad (11.6)$$

За время τ_0 реализации одного звена молекула реагента A превращается в молекулу продукта P . Тогда при одновременном присутствии в единице реакционного объема $[R^*]$ активных частиц, каждая из которых реализует свою цепь, общая наблюдаемая скорость реакции будет равна

$$W = \frac{[R^*]}{\tau_0} = \frac{w_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau_0} t} \right) \quad (11.7)$$

Из вида функции (11.7) следует, что характер изменения W во времени определяется соотношением вероятностей обрыва и разветвления цепи, т.е. величин β и δ .

В случае неразветвленных цепных реакций величина $\delta = 0$, и тогда уравнение (11.7) переходит в

$$W = \frac{w_0}{\beta} \left(1 - e^{-\frac{\beta t}{\tau_0}} \right) = \nu w_0 \left(1 - e^{-t/\tau_R} \right) \quad (11.8)$$

В момент времени $t = 0$ скорость реакции равна нулю — в системе еще нет активных частиц; при малых временах, когда $t \ll \tau_R$, скорость процесса растет линейно со временем, а затем она изменяется по логистическому закону и при $t \gg \tau_R$ становится постоянной и равной

$$\bar{W} = \nu w_0 \quad (11.9)$$

Эту зависимость скорости неразветвленной цепной реакции от времени иллюстрирует рис. 11.1а. Условие (11.9) соответствует выходу неразветвленной цепной реакции на квазистационарный режим, при котором наблюдаемая скорость образования продукта изменяется синхронно с изменением скорости генерации носителей цепи w_0 , и, поскольку концентрация исходного реагента постепенно снижается вследствие его расходования, то и скорость самой реакции будет снижаться таким же темпом. Кроме того, видно, что в квазистационарном состоянии на каждую возникающую активную частицу образуется ν молекул продукта.

Таким образом, наблюдаемая скорость неразветвленной цепной реакции определяется не только скоростью ее инициирования, но и средней длиной цепи. Эта последняя величина для неразветвленных цепных реакций может изменяться в широких пределах — от нескольких единиц до 10^5 . Именно такой большой средней длиной цепи характеризуется реакция молекулярных водорода и хлора, которая при фотоиницировании протекает со взрывом.

В случае разветвленных цепных реакций имеет место иное соотношение вероятностей обрыва и разветвления, а именно, $\delta \gg \beta$. Тогда из (11.7) получаем

$$W = \alpha w_0 (e^{\alpha t} - 1), \quad (11.10)$$

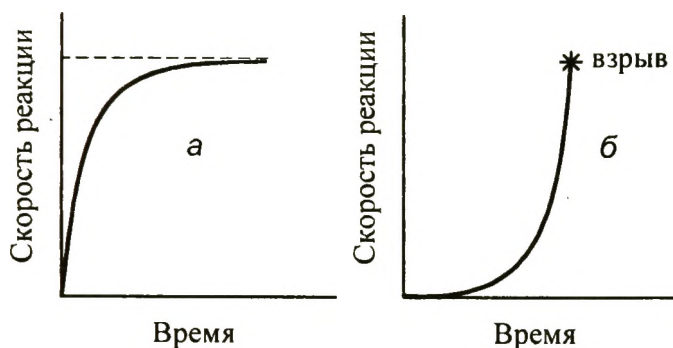


Рис. 11.1. Зависимость скорости неразветвленной (а) и разветвленной (б) цепной реакции от времени

где $\alpha = 1/\delta$ и $\varphi = \delta/\tau_0$ — положительные величины. В этом случае происходит быстрое нарастание концентрации активных частиц, скорость реакции экспоненциально растет со временем и может закончиться *цепным взрывом*, который на рис. 11.1б отмечен звездочкой. Однако взрыв реакционной смеси не является неизбежным результатом разветвленной цепной реакции, и в так называемых реакциях с вырожденным разветвлением экспоненциальный рост скорости реакции в начальный период процесса по мере «выгорания» реагентов сменяется выходом процесса на квазистационарный режим.

В то же время, как видно из сказанного, взрывной характер химического процесса вовсе не обязательно связан с разветвленными цепными реакциями: при отсутствии разветвления он может быть обусловлен просто очень большой длиной цепи, как в случае взаимодействия хлора с водородом.

11.3 Предельные явления в цепных реакциях

К разветвленным цепным реакциям относится окисление фосфора, а также неоднократно упоминавшаяся реакция окис-

ления молекулярного водорода. В 1920-х годах эти два процесса были детально изучены Н.Н. Семеновым и С. Хиншельвудом, которые в 1956 г. за открытие разветвленных цепных реакций и разработку их теории были удостоены Нобелевской премии по химии.

Прежде всего в этих исследованиях обнаружались совершенно неожиданные *предельные явления*. Существовали два *предела воспламенения* реакционной смеси, такие что ниже и выше некоторых пороговых значений давления реакция протекала спокойно в квазистационарном режиме, но в промежутке между ними смесь взрывалась. Этот промежуток взрывного режима при повышении температуры расширялся, и общая картина эффекта в координатах «температура — давление» выглядела так, как изображено на рис. 11.2. Из-за своей специфической формы она получила название *полуострова воспламенения*.

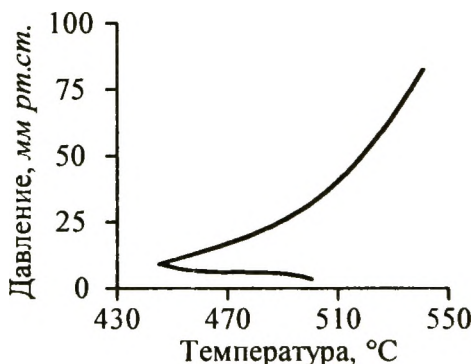


Рис. 11.2. Полуостров воспламенения в разветвленной цепной реакции между молекулярным водородом и кислородом

Если взрыв реакционной смеси при повышении давления еще можно было объяснить быстрым ростом скорости реакции, то такой же эффект, но при обратном ходе давления представлялся совершенно непонятным. Эти результаты были

столь неожиданными, что Боденштейн, считавшийся в то время непреерекаемым авторитетом в области химической кинетики, даже усомнился в корректности экспериментальной методики. Однако проверка опытов Семенова и Хиншельвуда полностью подтвердила их открытие и показала, что верхний и нижний пределы воспламенения реально существуют.

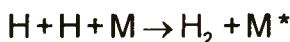
Позже такого рода предельные явления были обнаружены и детально изучены для многих процессов, таких как газофазное окисление SiH_4 , CS_2 , PH_3 , а также окисление низших алканов и алкенов.

Существует математическое доказательство существования пределов воспламенения, основанное на строгом кинетико-термодинамическом подходе. Однако более наглядной представляется их качественная теория, базирующаяся на анализе тех факторов, которые определяют соотношение вероятностей двух конкурирующих процессов — разветвления и обрыва цепи. Вполне очевидно, что именно от этого соотношения зависит динамика процесса, т.е. реализуется ли цепной взрыв или реакция протекает в спокойном режиме.

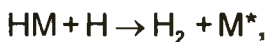
При низких давлениях, когда длина свободного пробега молекул в газовой фазе достаточно велика, активные частицы легко достигают стенок сосуда и претерпевают на них рекомбинацию; здесь вероятность линейного обрыва цепи больше, чем вероятность ее разветвления, и реакция развивается как квазистационарная. При повышении давления скорости обоих процессов увеличиваются, но вероятность обрыва цепи растет как первая степень давления, а вероятность разветвления — как его квадрат. Поэтому при некотором пороговом значении давления, т.е. на нижнем пределе, происходит инверсия вероятностей, и процесс переходит во взрывной режим. Для смеси водорода и кислорода нижний предел воспламенения при 500°C соответствует 1–2 мм рт.ст., при этом он зависит от формы и, как упомянуто выше, от материала реакционного со-

суда. При увеличении температуры пороговое значение давления несколько снижается, т.к. уменьшается способность стенки, где происходит обрыв цепи, удерживать активные частицы.

Внутри полуострова воспламенений (рис.11.2) обрыв цепи на стенках уже не играет существенной роли, однако с ростом давления очень быстро увеличивается вероятность обрыва цепи в объеме. Действительно, рекомбинация таких носителей цепи, как радикалы Н, О и ОН, может происходить только с участием третьей частицы, например,



которая необходима для отвода избытка энергии, выделяющейся при рекомбинации. Поэтому вероятность квадратичного обрыва цепи пропорциональна третьей степени общего давления. В результате при достижении некоторого порогового значения давления, т.е. на верхнем пределе, вновь происходит инверсия вероятностей разветвления и обрыва, и режим цепного взрыва перестает реализоваться. В случае гремучей смеси верхний предел воспламенения составляет несколько десятков мм рт.ст. и не зависит от формы и материала сосуда, но весьма чувствителен к наличию примесей посторонних веществ в реакционной смеси. Верхний предел воспламенения в отличие от нижнего предела довольно заметно растет с температурой, поскольку рекомбинация активных радикалов с участием третьей частицы протекает через равновесное образование столкновительного комплекса



с очень малым временем жизни. Концентрация его быстро снижается с температурой, что и приводит к уменьшению скорости рекомбинации в объеме и как следствие повышению

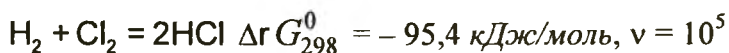
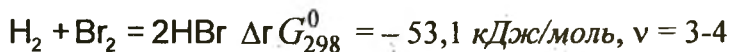
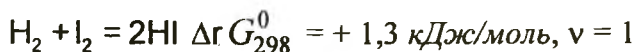
порога давления, за которым следует квазистационарный режим процесса.

Иногда в окислительных процессах обнаруживается и третий предел воспламенения; он, как правило, имеет тепловую природу и связан с недостаточно эффективным отводом выделяющегося тепла через стенки реакционного сосуда, что приводит к неконтролируемому саморазогреву системы и *тепловому взрыву*. Например, для смеси водорода и кислорода такой тепловой взрыв наблюдали при давлениях, больших 0,5 МПа, хотя в этом случае нельзя исключить и генерации новых цепей, возникающих на стенках реактора.

Наконец, в середине 1990-х годов было обнаружено, что при сверхвысоких давлениях около 8 ГПа смесь водорода и кислорода вновь становится взрывобезопасной благодаря образованию стехиометрических молекулярных кластеров состава $(\text{O}_2)_3(\text{H}_2)_4$, вполне устойчивых даже при комнатной температуре.

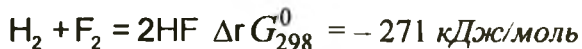
Таким образом, рассмотрение особенностей цепных процессов показывает, что этот специфический класс химических реакций обязан своим существованием участию в них валентно-ненасыщенных активных частиц — свободных радикалов и ионов. Эти носители цепи обладают высоким химическим сродством в виде некомпенсированного спина или заряда, иными словами, они аккумулируют свободную энергию химического превращения. Поэтому последняя представляет собой ключевой фактор, имеющий термодинамическую природу и определяющий принципиальную возможность или невозможность протекания химического процесса как цепного. С этой точки зрения особая стехиометрия цепных реакций, существенным элементом которой является наличие стадий продолжения и разветвления цепи, обеспечивающих циклический характер их протекания, является лишь необходимым, но далеко не достаточным условием

реализации цепного механизма процесса. Действительно, сопоставим реакции образования разных галогеноводородов из молекулярных водорода и соответствующего галогена, механизм которых по формальному, т.е. стехиометрическому, признаку относится к цепному:

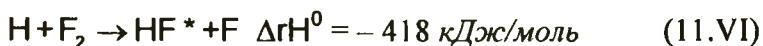
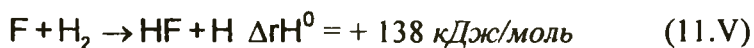


Первая из этих реакций, как видно из небольшой величины стандартной свободной энергии, протекает вблизи равновесия и поэтому не может реализоваться как цепная — средняя длина цепи равна единице. Вторая реакция в значительно большей степени необратима, и цикл реакций продолжения цепи может повторяться несколько раз. Наконец, существенно необратимая третья реакция дает в среднем сотни тысяч повторений этого цикла.

Таким образом, чем дальше от равновесия осуществляется химический процесс, тем более вероятно его протекание по цепному механизму. В этой связи интересно рассмотреть реакцию водорода с четвертым галогеном — фтором:



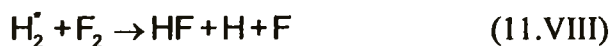
Реакция практически необратима и характеризуется очень большим отрицательным значением стандартной свободной энергии. Поэтому можно ожидать, что она будет протекать аналогично взаимодействию водорода с кислородом как разветвленная цепная реакция. Это действительно так, но здесь носителем цепи является не свободный радикал, а колебательно-возбужденная молекула фтористого водорода. Механизм этого процесса включает следующие элементарные стадии:



Первые две элементарные реакции эндотермичны, а третья сильно экзотермична, однако выделяющейся в ней энергии недостаточно для диссоциации молекулы фтористого водорода, у которой энергия связи составляет 565 кДж/моль. Именно поэтому энергия аккумулируется не в виде химического средства, как в случае других галогенов, а как энергия колебательного возбуждения. Колебательно-возбужденная молекула HF* не успевает диссоциировать на атомы и, сталкиваясь с молекулой водорода, передает ей избыточную энергию



Далее происходит разветвление цепи



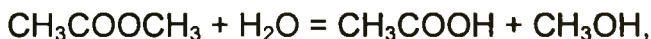
и повторений цикла реакций (11.V–11.VIII). Такого рода циклические последовательности элементарных реакций с участием возбужденных частиц получили название *энергетических цепей*.

Глава 12

Автокаталитические и колебательные реакции*

12.1 Автокаталитические реакции

Особую группу химических процессов составляют *автокаталитические реакции*, в которых образование продукта вызывает их ускорение. Классическим примером автокаталитических реакций является гидролиз сложных эфиров органических кислот. Так, еще Оствальд в 1883 г., исследуя гидролиз метилацетата



обнаружил, что реакция заметно ускоряется образующейся уксусной кислотой — продуктом гидролиза. Специфика автокаталитических реакций состоит в том, что, во-первых, для их протекания необходимо, чтобы продукт реакции, ускоряющий превращение реагента, присутствовал в исходной смеси хотя бы в следовых количествах; во-вторых, по мере расходования реагента и накопления продукта до определенного момента времени происходит ускорение процесса, а не его замедление, как во всех других типах реакций.

При анализе феноменологической кинетики автокаталитических реакций их принято формально изображать не совсем обычными стехиометрическими уравнениями типа



где вещество B является одновременно и реагентом, и продуктом. Рассмотрим решение прямой кинетической задачи для записанной выше автокаталитической реакции (12.1), протекающей в статической системе. Исходное дифференциальное уравнение имеет вид, обычный для реакций второго порядка:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

После интегрирования получаем решение для C_A

$$C_A = \frac{C_{0,A} \cdot (C_{0,A} + C_{0,B}) \cdot \exp[-k'(1 + b_0)t]}{C_{0,B} + C_{0,A} \cdot \exp[-k'(1 + b_0)t]}, \quad (12.1)$$

где $b_0 = C_{0,B}/C_{0,A}$ — отношение начальных концентраций B и A , $k' = kC_{0,A}$.

Соответственно для C_B найдем

$$C_B = \frac{C_{0,B} \cdot (C_{0,B} + C_{0,A})}{C_{0,B} + C_{0,A} \cdot \exp[-k'(1 + b_0)t]} \quad (12.2)$$

Как видно из (12.2), при $t \rightarrow \infty$ концентрация B асимптотически стремится к сумме начальных концентраций $C_{0,A} + C_{0,B}$. Рис. 12.1 иллюстрирует накопление продукта B в статической системе, где протекает автокаталитическая реакция, т.е. кинетическую кривую для этого продукта. Вполне понятно, что расходование реагента A в такой системе будет описываться зеркально-симметричной кинетической кривой.

Обычно вещество B присутствует в исходной смеси в малых концентрациях, и тогда можно принять, что $C_{0,B} \ll C_{0,A}$. В этом случае точка перегиба на кинетической кривой наблюдается в момент времени $t_{inf} = kC_{0,A} \ln(C_{0,A}/C_{0,B})$, откуда при

известных начальных концентрациях оценивают константу скорости реакции; концентрации веществ A и B в этой точке одинаковы и равны $C_{0,A}/2$. Кроме точки перегиба, на кинетической кривой явно виден индукционный период, в течение которого концентрация B остается практически постоянной и равной начальному значению.

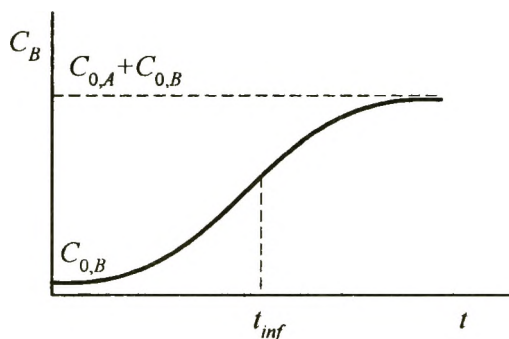


Рис. 12.1. Кинетическая кривая $C_B(t)$
для автокаталитической реакции $A + B \rightarrow 2B$

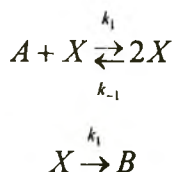
В рассмотренном выше простейшем случае автокаталитической реакции, протекающей в статической системе, *стационарное состояние*, которое достигается при достаточно большом времени реакции (в пределе при $t \rightarrow \infty$) является единственным. В этом состоянии стационарные концентрации A и B постоянны

$$\bar{C}_A = 0 \text{ и } \bar{C}_B = C_{0,A} + C_{0,B}.$$

и обе производные от концентраций A и B по времени обращаются в ноль,

$$\frac{dC_A}{dt} = 0 \text{ и } \frac{dC_B}{dt} = 0$$

Однако в более сложных реакционных системах существовать не одно, а несколько стационарных состояний. Рассмотрим, например, следующую двухстадийную схему, которую принято называть моделью Шлегля:



Первая стадия в этой схеме — обратимая автокаталитическая, она бимолекулярна в обоих направлениях; вторая стадия — необратимая мономолекулярная реакция. Как и в предыдущем случае, будем полагать, что в начальный момент времени «автокатализатор» X присутствует в системе хотя бы в следовых количествах, иначе реакция вообще не пойдет.

Однако в противоположность предыдущему примеру будем рассматривать процесс, протекающий не в закрытой, а в открытой системе, куда непрерывно поступает реагент A , так что его концентрация C_A все время остается постоянной и является варьируемым параметром задачи. Кроме того, конечный продукт B будем все время выводить из системы, поэтому в любой момент времени ее состав определяется концентрациями двух веществ — постоянной концентрацией реагента A и переменной — интермедиата X . Дифференциальное уравнение для переменной C_X имеет вид

$$\frac{dC_X}{dt} = k'_1 C_X - k_{-1} C_X^2 - k_2 C_X = C_X (k'_1 - k_{-1} C_X - k_2), \quad (12.3)$$

где $k'_1 = k_1 C_A$. Стационарное значение концентрации \tilde{C}_X при $t \rightarrow \infty$ найдем из условия

$$\tilde{C}_X (k'_1 - k_{-1} \tilde{C}_X - k_2) = 0,$$

следующего из (12.3). Это уравнение имеет два решения: одно нулевое $\tilde{C}_X^{(1)} = 0$ и второе ненулевое решение, зависящее от величины критического параметра $k'_1 = k_1 C_A$

$$\tilde{C}_X^{(2)} = \frac{k'_1 - k_2}{k_{-1}}$$

Все величины в правой части последнего уравнения положительны, и поскольку значения концентраций всегда неотрицательны, то решение $\bar{C}_x^{(2)}$ существует не при любых значениях критического параметра $k'_1 = k_1 C_A$, а лишь при $k'_1 \geq k_2$ или $C_A \geq k_2/k_1$. Физически такой результат вполне понятен: если последнее условие не выполняется, что соответствует очень быстрой второй стадии или очень малой скорости поступления реагента A в систему, то при $t \rightarrow \infty$ реакционная система имеет только *одно* стационарное состояние; в противоположном случае она может находиться в каком-либо одном из *двух* возможных стационарных состояний. Следовательно, в зависимости от произвольно варьируемой концентрации C_A , величина которой определяется скоростью ввода реагента A в реакционную систему, в ней могут быть реализованы два разных режима с разными стационарными состояниями. Смена этих режимов происходит скачкообразно при значении $C_A = k_2/k_1$.

Рассмотренный пример является частным случаем сложных реакционных систем с *множественными* стационарными состояниями. Это специфическое свойство обнаруживается в многостадийных процессах как следствие автокаталитичности одной или нескольких элементарных стадий, оно является примером проявления обратной связи в химической кинетике.

Автокатализ играет центральную роль в колебательных реакциях, которые подробно рассмотрены ниже.

12.2 Колебательные реакции

Рассмотрим следующую сложную реакцию, включающую три необратимые стадии





Пусть концентрация вещества A в реакционной системе все время поддерживается постоянной, что всегда можно сделать в открытой системе, непрерывно подавая в нее этот реагент, или в растворе, где растворенный компонент A находится в равновесии с твердой фазой. Тогда и скорость первой стадии образования интермедиата X из A также будет существенно постоянной. Обозначив концентрации X и Y через x и y , соответственно, запишем для них дифференциальные уравнения

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_0 - k_1xy \\ \frac{dy}{dt} &= k_1xy - k_2y, \end{aligned} \quad (12.4)$$

где $k_0 = k'_0 C_{0,A} = \text{const.}$ Система уравнений (12.4) была впервые рассмотрена А. Лоткой в 1910 г. и впоследствии названа его именем (*уравнения*, или *реакция Лотки*). Хотя в тот период конкретные примеры реакции Лотки были неизвестны, и она долгое время оставалась чисто умозрительной схемой, в дальнейшем она сыграла решающую роль в понимании природы колебательных процессов в химии.

Поскольку, по условию задачи, концентрация A все время поддерживается постоянной, то через некоторое время в реакционной системе установится стационарное состояние, когда концентрации X и Y перестают изменяться. В стационарном состоянии обе производные обращаются в ноль

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = 0 \quad (12.5)$$

Далее, приравняв нулю правые части (12.4)

$$\begin{aligned} k_0 - k_1\bar{x}\bar{y} &= 0 \\ k_1\bar{x}\bar{y} - k_2\bar{y} &= 0, \end{aligned} \quad (12.6)$$

найдем стационарные значения концентраций X и Y

$$\bar{x} = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{и} \quad \bar{y} = \frac{k_0}{k_2} \quad (12.7)$$

Легко заметить, что решение системы (12.4), которое представляет собой явные функции концентраций X и Y от времени $x(t)$ и $y(t)$, задает в параметрическом виде кривую $y(x)$, лежащую на плоскости x, y . Каждая точка этой кривой, называемой *фазовой траекторией*, однозначно определяет состав реакционной системы в данный момент времени t через пару значений концентраций X и Y . В зависимости от начальных условий фазовые траектории могут, вообще говоря, исходить из любой точки плоскости x, y , но все они при определенных условиях могут либо асимптотически стремиться к стационарной точке $M(\bar{x}, \bar{y})$, и тогда она называется *аттрактором* (точка «притягивает» фазовые траектории), либо удаляться от нее. В первом случае система является устойчивой в стационарной точке, во втором случае она неустойчива. Совокупность фазовых траекторий вместе со стационарной точкой называется *фазовым портретом* реакционной системы.

Очевидно, условие (12.5) является необходимым, но не достаточным для решения вопроса об устойчивости системы в стационарной точке. Говоря на языке математики, необходимо установить, устойчиво ли решение системы (12.4) в особой точке с координатами \bar{x} и \bar{y} . Действительно, равенство нулю первой производной может отвечать как минимуму, так и максимуму функции в точке $M(\bar{x}, \bar{y})$: в первом случае решение устойчиво, во втором — неустойчиво. Неустойчивость решения означает, что при малых отклонениях от стационарной точки система будет *самопроизвольно* удаляться от нее; в противном случае решение системы устойчиво в точке $M(\bar{x}, \bar{y})$.

Однако анализ системы (12.4) вызывает определенные трудности, т.к. она имеет нелинейные правые части. Поэтому

для решения проблемы устойчивости воспользуемся методом Пуанкаре–Ляпунова. Основная идея этого метода состоит в анализе поведения не самих функций x и y , а их малых отклонений от стационарной точки

$$\begin{aligned}\xi &= x - \bar{x}; \quad \xi \ll \bar{x} \\ \eta &= y - \bar{y}; \quad \eta \ll \bar{y}\end{aligned}$$

Вводя новые переменные в уравнения (12.4) и разлагая в стационарной точке функции $P(x, y)$ и $Q(x, y)$ в ряд Тейлора, получим

$$\frac{d\xi}{dt} = P(\bar{x}, \bar{y}) + P'_x(\bar{x}, \bar{y})\xi + P'_y(\bar{x}, \bar{y})\eta + P''_x(\bar{x}, \bar{y})\xi^2 + P''_y(\bar{x}, \bar{y})\eta^2 + \dots$$

$$\frac{d\eta}{dt} = Q(\bar{x}, \bar{y}) + Q'_x(\bar{x}, \bar{y})\xi + Q'_y(\bar{x}, \bar{y})\eta + Q''_x(\bar{x}, \bar{y})\xi^2 + Q''_y(\bar{x}, \bar{y})\eta^2 + \dots$$

Поскольку в стационарной точке $P(\bar{x}, \bar{y}) = 0$ и $Q(\bar{x}, \bar{y}) = 0$, то, ограничиваясь только линейными членами разложения, получим новую систему дифференциальных уравнений, в которой неизвестными функциями являются малые отклонения от стационарной точки

$$\begin{aligned}\frac{d\xi}{dt} &= P'_x(\bar{x}, \bar{y})\xi + P'_y(\bar{x}, \bar{y})\eta \\ \frac{d\eta}{dt} &= Q'_x(\bar{x}, \bar{y})\xi + Q'_y(\bar{x}, \bar{y})\eta\end{aligned}\tag{12.8}$$

Система (12.8) имеет линейные правые части, и ее решение уже не вызывает затруднений.

Рассмотрим теперь применение этого метода к анализу уравнений Лотки (12.4), где

$$\begin{aligned}P(x, y) &= k_0 - k_1xy, \\ Q(x, y) &= k_1xy - k_2y\end{aligned}\tag{12.9}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
 P'_x(\bar{x}, \bar{y}) &= -\frac{k_0 k_1}{k_2}, \\
 P'_y(\bar{x}, \bar{y}) &= -k_2, \\
 Q'_x(\bar{x}, \bar{y}) &= \frac{k_0 k_1}{k_2}, \\
 Q'_y(\bar{x}, \bar{y}) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{12.10}$$

Подставляя (12.10) в (12.8), получим новую систему уравнений для ξ и η с линейными правыми частями

$$\begin{aligned}
 \frac{d\xi}{dt} &= -\frac{k_0 k_1}{k_2} \xi - k_2 \eta \\
 \frac{d\eta}{dt} &= \frac{k_0 k_1}{k_2} \xi
 \end{aligned}
 \tag{12.11}$$

Продифференцировав первое уравнение и подставив в полученный результат второе, будем иметь дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} + \frac{k_0 k_1}{k_2} \frac{d\xi}{dt} + k_0 k_1 \xi = 0
 \tag{12.12}$$

Используя стандартные приемы решения дифференциальных уравнений такого типа, найдем сначала корни характеристического уравнения

$$\lambda^2 + \frac{k_0 k_1}{k_2} \lambda + k_0 k_1 = 0$$

Они имеют вид

$$\lambda_{1,2} = -\frac{k_0 k_1}{2k_2} \pm \sqrt{\left(\frac{k_0 k_1}{2k_2}\right)^2 - k_0 k_1}$$

и их характер зависит от знака подкоренного выражения. Поскольку по своему физическому смыслу все три константы — k_0 , k_1 и k_2 — существенно положительные величины, этот характер определяется соотношениями

$$\frac{k_0 k_1}{4k_2^2} > 1 \text{ или } \frac{k_0 k_1}{4k_2^2} < 1 \quad (12.13)$$

В первом случае оба корня уравнения (12.12) вещественные, отрицательные и различные по величине. Общее решение для ξ в этом случае имеет вид

$$\xi = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t} \quad (12.14)$$

Аналогичным образом для η найдем

$$\eta = C_3 e^{\lambda_1 t} + C_4 e^{\lambda_2 t}$$

Поскольку оба корня λ_1 и λ_2 отрицательны, то при $\tau \rightarrow \infty$ величины отклонений ξ и η от точки $M(\tilde{x}, \tilde{y})$ будут монотонно уменьшаться, а текущие концентрации x и y асимптотически стремиться к своим стационарным значениям — \tilde{x} и \tilde{y} .

Таким образом, при определенном соотношении констант k_0 , k_1 и k_2 , когда выполняется первое из двух неравенств (12.13), решение (12.4) устойчиво в стационарной точке $M(\tilde{x}, \tilde{y})$, и при небольших отклонениях от нее система будет самопроизвольно стремиться к ней. Особая стационарная точка в данном случае называется *устойчивым узлом*; фазовый портрет системы с таким типом особой точки схематически изображен на рис. 12.2.

В связи с последним результатом необходимо обратить внимание на то важное обстоятельство, что если *все* элементарные стадии сложного процесса мономолекулярны и, следовательно, правые части дифференциальных уравнений имеют только линейные члены, то стационарной точкой у такой реакционной системы может быть *только* устойчивый узел.

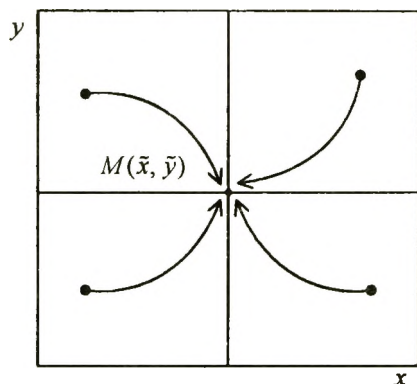


Рис. 12.2. Фазовый портрет системы (12.4) со стационарной точкой $M(\bar{x}, \bar{y})$ типа устойчивого узла

При реализации же второго условия (12.13) корни являются комплексно-сопряженными с отрицательной действительной частью. В этом случае общее решение будет существенно иным, а именно периодическим

$$\xi = Ae^{at} \text{Sin}(t/\tau + \varphi), \quad (12.15)$$

где A и φ — параметры, определяемые начальными условиями, а константы

$$a = -\frac{k_0 k_1}{2k_2} \text{ и } \tau = \left[(k_0 k_1 / 2k_2)^2 - k_0 k_1 \right]^{-1/2}$$

Аналогичное решение получим и для η . Нетрудно заметить, что (12.15) представляет собой уравнение затухающих колебаний, т.к. первые два сомножителя соответствуют амплитуде, величина которой убывает со временем ($a < 0$), а третий — периодической функции. Стационарная точка $M(\bar{x}, \bar{y})$ является *устойчивым фокусом*, а переменные x и y — затухающими периодическими функциями времени, асимптотически стремящимися к нулю, как это показано на рис. 12.3 и 12.4.

Таким образом, в случае уравнений Лотки параметр $k_0 k_1 / 4k_2^2$, зависящий от относительных величин констант ско-

рости, определяет тип стационарной точки, который меняется скачкообразно при переходе этого параметра через значение, равное единице. Такой скачкообразный переход от одного типа стационарной точки к другому получил название *бифуркации*, а определяющий его параметр — *бифуркационного*.

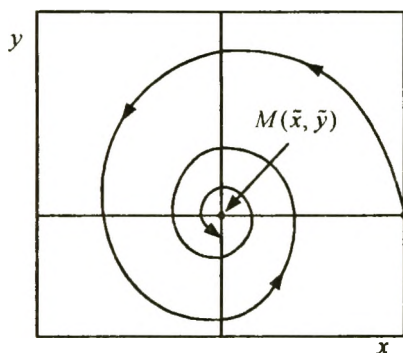


Рис. 12.3. Фазовый портрет системы (12.4) со стационарной точкой $M(\bar{x}, \bar{y})$ типа устойчивый фокус

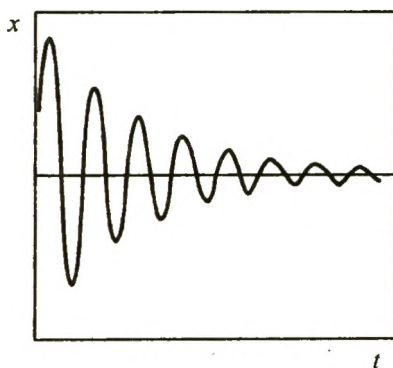


Рис. 12.4. Затухающие колебания переменной x около стационарной точки

Видоизменим уравнения Лотки (12.4), введя дополнительное условие автокаталитичности не только второй, но и первой стадии





Система дифференциальных уравнений для этого случая будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_0 x - k_1 xy \\ \frac{dy}{dt} &= k_1 xy - k_2 y \end{aligned} \quad (12.16)$$

Интересно отметить, что уравнения (12.16) в 1924 г. были впервые использованы В. Вольтерра, но применительно не к химическим процессам, а для описания биологической системы «хищник–жертва». Многолетние наблюдения канадских зоологов за популяциями рыси и зайца, которые велись с середины XIX века, обнаружили периодические изменения численности обоих видов, при этом периоды колебаний (около 10 лет) удивительным образом совпадали. Следует подчеркнуть, что работа Вольтерра была одной из первых удачных попыток применить строгие математические подходы к решению проблем биоэкологии и объяснить наблюдавшиеся закономерности в терминах теории управления.

Из (12.16) найдем координаты стационарной точки на плоскости x, y

$$\bar{x} = k_2/k_1, \quad \bar{y} = k_0/k_1$$

и затем получим систему дифференциальных уравнений для малых отклонений ξ и η

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= -k_2 \eta \\ \frac{d\eta}{dt} &= k_0 \xi \end{aligned}$$

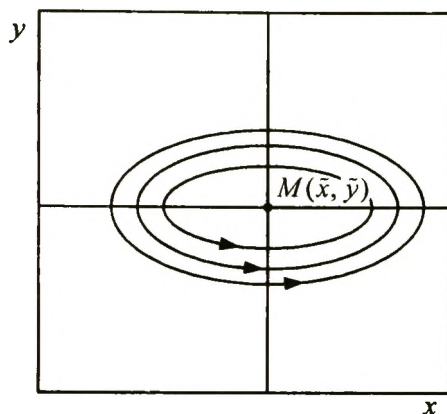


Рис. 12.5. Фазовый портрет системы (12.16) со стационарной точкой $M(\bar{x}, \bar{y})$ типа центр

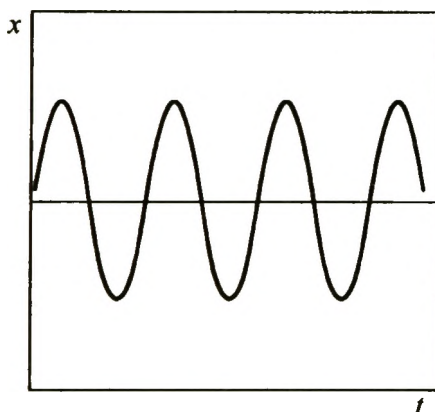


Рис. 12.6. Автоколебания переменной x вокруг стационарной точки

Далее, трансформируем (12.14) в дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + k_0 k_2 \xi = 0,$$

характеристическое уравнение которого имеет вид

$$\lambda^2 + k_0 k_2 = 0$$

Решение последнего дает два одинаковых корня — комплексных с нулевой действительной частью

$$\lambda_{1,2} = i\sqrt{k_0 k_2}$$

Отсюда для ξ получаем следующее периодическое решение

$$\xi = A \cdot \text{Sin}(t/\tau + \varphi), \quad (12.17)$$

где A и φ — константы, а параметр $\tau = (k_0 k_2)^{-1/2}$. Аналогичное решение найдем для η .

Таким образом, малые отклонения от стационарной точки $M(\bar{x}, \bar{y})$ в случае реакционной системы, которой соответствуют стехиометрические уравнения (12.V)–(12.VII), претерпевает периодические колебания около нее. Здесь особая точка представляет собой *центр*; она изображена на рис. 12.5. Специфика этой особой точки в том, что она не является аттрактором — фазовые траектории к ней вовсе не стремятся и представляют собой систему вложенных друг в друга эллипсов (см. рис.12.5). В этом случае возникают автоколебания концентраций веществ X и Y , которые иллюстрируются рис. 12.6.

Наконец, возможен еще один специфический вид фазового портрета с особой точкой типа *центр с предельным циклом*; он изображен на рис. 12.7.

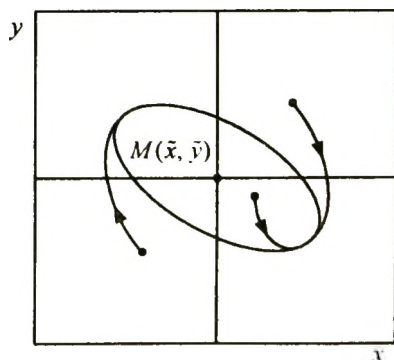


Рис. 12.7 Фазовый портрет системы (12.16) со стационарной точкой $M(\bar{x}, \bar{y})$ типа центр с предельным циклом

Следует отметить, что эволюция такой реакционной системы в окрестности особой точки и, соответственно, ее фазовый портрет довольно необычны. Действительно, если начальное положение реакционной системы находится вне предельного цикла, то фазовые траектории «наматываются» на эллипс снаружи, не пересекая его, и в системе возникают устойчивые автоколебания концентраций X и Y вокруг особой точки $M(\tilde{x}, \tilde{y})$, аналогичные показанным на рис. 12.6. Если же система первоначально находится внутри цикла или в самой этой точке, то малое возмущение не затухает со временем, а, напротив, возрастает до величины, ограниченной, однако, размером предельного цикла; причем фазовые траектории будут «наматываться» на эллипс изнутри. Здесь также возникают устойчивые колебания переменных x и y .

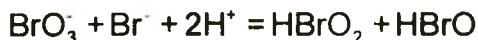
Необходимо подчеркнуть, что затухающие или устойчивые колебания концентраций промежуточных веществ X и Y будут наблюдаться до тех пор, пока в системе присутствуют реагенты, из которых они образуются, если только концентрации исходных веществ не поддерживаются постоянными, что возможно только в открытых системах.

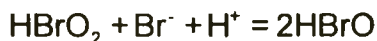
12.4 Концентрационные колебания в химических системах

Самые первые упоминания о колебательных режимах в химических системах относятся к XVII веку, когда Р. Бойль описал периодическое свечение сосуда, содержавшего кислород и фосфор. Лишь спустя почти два столетия начались систематические научные исследования этого необычного химического явления, хотя еще в 1921 г. Брей, изучавший окислительно-восстановительную реакцию пероксида водорода с йодноватой кислотой, обнаружил циклические изменения окраски раствора, обуслов-

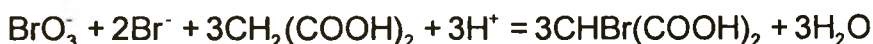
ленные периодическим образованием и расходом интермедиата этой реакции — молекулярного йода. Эти наблюдения, которые вначале представлялись нарушающими законы классической термодинамики, не находили рационального объяснения вплоть до 1950-х годов, когда была открыта наиболее известная из *колебательных реакций* — окисление лимонной и малоновой кислот бромат-ионом в присутствии катионов церия. При определенных соотношениях между концентрациями реагентов наблюдается периодическое изменение цвета раствора, обусловленное появлением в нем катионов Ce^{4+} которые придают раствору ярко-желтый цвет и образуются при окислении катионов Ce^{3+} , не дающих окрашивания. Эта реакция была экспериментально обнаружена в 1951 г. Б.П. Белоусовым, однако полученные им результаты показались столь необычными, что их сочли ошибочными, а рукопись его статьи с описанием открытия, представленная в авторитетный физико-химический журнал, была отвергнута и увидела свет только в 1959 г.

Возникновение концентрационных колебаний, найденных в экспериментах Белоусова и позже воспроизведенных и детально рассмотренных в работах А.М. Жаботинским (1963 г.), лишь в начале 1970-х годов получило достаточно ясную кинетическую интерпретацию. В последующие несколько десятилетий эта реакция, известная как *реакция Белоусова-Жаботинского (БЖ)*, была объектом огромного числа теоретических и экспериментальных исследований, и сейчас ее химизм в общих чертах известен, хотя и не на уровне элементарных реакций. В упрощенной модели реакции БЖ, которую предложили Филд, Кёреш и Нойес, рассматривается как минимум девять реакций (в более полных моделях — свыше двадцати). Эти реакции образуют три сопряженных цикла; первый из них включает следующие реакции

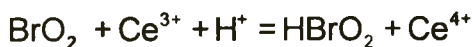
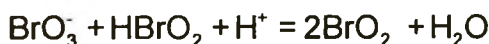




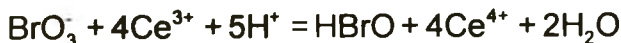
уравнения которых в сумме (два первых плюс утроенные два последних) дают стехиометрическое уравнение цикла А — бромирования малоновой кислоты



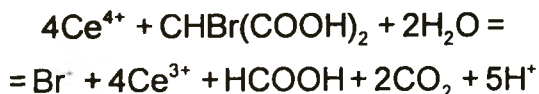
В цикле В происходит окисление ионов церия(III)



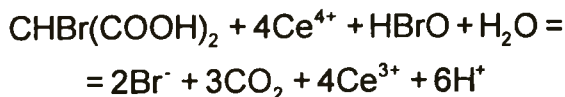
Суммирование удвоенного первого уравнения с учетверенным вторым и с третьим дает стехиометрическое уравнение этого цикла



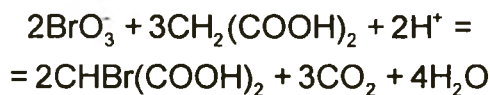
Третий цикл С — окисление броммалоновой кислоты церием(IV) состоит из двух реакций



суммирование стехиометрических уравнений, которых дает



Сложение уравнений циклов А, В и С приводит к суммарному стехиометрическому уравнению реакции БЖ



Следует обратить внимание на то, что в это суммарное стехиометрическое уравнение реакции БЖ не входят ни Ce^{3+} ни Br^- . Физический смысл последнего состоит в том, что оба катиона являются сокатализаторами сложного процесса. Однако, если каталитическая природа первого из них не вызывает сомнений, т.к. церий(III) входит в состав исходной композиции, то необходимость присутствия в ней следовых количеств бром-аниона, обеспечивающего автокаталитичность процесса в целом, вовсе не очевидна. На самом деле, как видно из первых трех уравнений цикла А, для «запуска» колебаний в реакции БЖ необходимо введение в исходную смесь небольших количеств бромида — именно этот ключевой момент и был экспериментально обнаружен Белоусовым. Накопление же анионов Br^- в реакционной системе является основным фактором колебательных режимов, что подтверждается наличием длительного индукционного периода, который наблюдается после смешения всех реагентов и до начала отчетливых периодических изменений цвета раствора. Перечисленные особенности реакции БЖ хорошо видны на рис. 12.7, взятом из книги Штейнфельда и соавт. (см. список литературы).

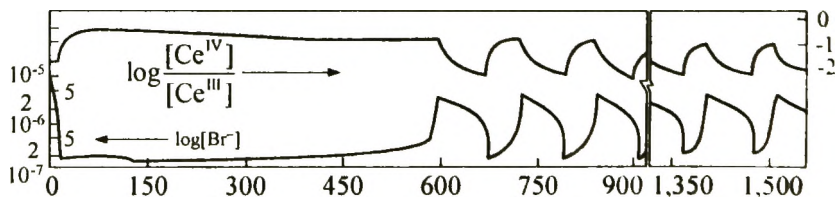


Рис. 12.7 Периодические изменения концентрации бром-анионов и отношения церий(IV)/церий(III) в реакции Белоусова-Жаботинского

К настоящему времени обнаружено уже несколько десятков процессов, в которых при определенных сочетаниях концентраций реагентов возникают концентрационные колебания. Важно подчеркнуть, что все эти колебательные реакции объединяет одно общее свойство — их нелинейность, физико-химическая природа которой может быть весьма различной. В рассмотренных выше примерах уравнений Лотки нелинейность имеет характер обратной связи, типа автокатализа. В других периодических реакциях такие нелинейности связаны с наличием бимолекулярных стадий с участием интермедиатов, а в случае ферментативных реакций — с кинетическим уравнением дробно-линейного вида. Концентрационные колебания довольно часто наблюдаются и в сильноэкзотермических процессах окислительного гетерогенного катализа из-за наличия термической неоднородности системы.

Второе условие наблюдаемости концентрационных колебаний — это удаленность от состояния термодинамического равновесия. Можно показать, что если все три реакции (12.V)–(12.VII) обратимы, то колебательные процессы не возникнут ни при каких условиях. Следует также отметить, что колебательные реакции, протекающие вдали от равновесия, являются одним из частных случаев так называемых *диссипативных структур*, в которых возможно самопроизвольное пространственно-временное упорядочение. Процессы упорядочения играют важнейшую роль в эволюции природных объектов, в частности в удивительном предпочтении всех живых организмов к *L*-аминокислотам при построении белков и, напротив, к *D*-рибозам в ДНК и РНК (см. книгу Пригожина и Кондепуди из списка литературы).

Глава 13

Химические реакции в открытых системах

До сих пор мы рассматривали химические реакции только в статических системах с постоянным объемом, где отсутствовал массообмен с внешней средой. Такие системы соответствуют реакторам периодического действия, куда сначала загружают все компоненты и откуда после завершения процесса извлекают продукты и непрореагировавшие исходные вещества. В промышленной практике периодические реакторы используют в основном при получении малотоннажных продуктов, процессы же многотоннажные проводят в системах открытых — реакторах проточного типа, на вход в которые непрерывно подается сырьё, а на выходе отбирается целевой продукт и которые имеют значительно большую производительность.

Реакторы открытого типа могут работать в двух различных режимах — *полного перемешивания* и *идеального вытеснения*. В первом случае реакционная смесь все время перемешивается, так что в любой точке системы концентрация каждого из веществ одинакова и реализуются условия безградиентного реактора. Этот режим обеспечивается с помощью либо эффективной мешалки, помещенной непосредственно в реакционное пространство, либо путем быстрого обращения реакционной смеси через внешний контур, включающий циркуляционный насос. Во втором случае происходит вытеснение продуктов реагентами.

непрерывно поступающими в реакционное пространство, причем отсутствует какое-либо конвективное и диффузионное перемешивание вдоль направления потока. В таком реакторе через некоторое время после начала процесса устанавливается стационарный профиль концентраций реагентов и продуктов, градиент которых вдоль потока веществ показывает, с какой скоростью происходит химическое превращение. Вполне понятно, что режимы полного перемешивания и идеального вытеснения лишь моделируют два предельных случая реальных условий, в которых протекают химические реакции в открытых системах.

Рассмотрим вначале безградиентную реакционную систему открытого типа; ее упрощенная схема приведена на рис.13.1. Пусть в такой реактор объемом V , заполненный чистым растворителем, в момент времени $t = 0$ начинают подавать с объемной скоростью v_0 раствор реагента A с концентрацией $C_{0,A}$.

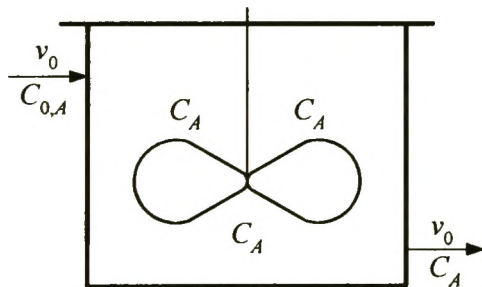


Рис. 13.1. Схема безградиентного реактора: благодаря полному перемешиванию концентрация вещества в любой его точке такая же, как на выходе из него

Одновременно из реактора, где происходит полное перемешивание поступающего раствора, выводится с той же объемной скоростью v_0 раствор с концентрацией C_A оставшегося непревращенного реагента A . Тогда в любой момент времени $t > 0$ скорость изменения общего количества n_A этого вещества, содержащегося в реакторе, определится условиями материального баланса

$$\frac{dn_A}{dt} = (C_{0,A} - C_A)v_0 - WV, \quad (13.1)$$

где W — скорость химической реакции, отнесенная к единице объема реактора. Разделив обе части (13.1) на V , получим

$$\frac{dn_A}{Vdt} = (C_{0,A} - C_A)\frac{v_0}{V} - W \quad (13.2)$$

Величина V/v_0 соответствует среднему времени пребывания молекул реагента A в реакторе τ , и поскольку $C_A = n_A/V$, то из (13.2) следует, что

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{(C_{0,A} - C_A)}{\tau} - W \quad (13.3)$$

Если в реакторе происходит химическое превращение реагента A такое, что $W = kC_A$, т.е. протекает реакция первого порядка, то из (13.3) получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{(C_{0,A} - C_A)}{\tau} - kC_A \quad (13.4)$$

Решение (13.4) имеет вид

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{1 + k\tau} [1 - \exp(-\frac{1 + k\tau}{\tau} \cdot t)] \quad (13.5)$$

В отсутствие химической реакции, т.е. когда $k = 0$, (13.5) переходит в простое уравнение

$$C_A = C_{0,A}(1 - e^{-t/\tau}), \quad (13.6)$$

которое описывает динамику накопления вещества A в реакторе, вначале заполненном чистым растворителем: при $t = 0$ его концентрация равна 0, а при $t \gg \tau$ она асимптотически приближается к значению $C_{0,A}$ — концентрации на входе в систему, причем приближается тем быстрее, чем меньше τ — среднее время пребывания вещества в реакторе.

При k , отличном от нуля и времени $t \gg \tau / (1 + k\tau)$, концентрация реагента A в реакторе также достигает стационарного значения, меньшего, чем $C_{0,A}$

$$\tilde{C}_A = \frac{C_{0,A}}{1 + k\tau} \quad (13.7)$$

Если ввести величину степени превращения

$$\tilde{y} = \frac{C_{0,A} - \tilde{C}_A}{C_{0,A}}$$

то из (13.7) получим

$$\tilde{y} = \frac{k\tau}{1 + k\tau} = \frac{kV/v_0}{1 + kV/v_0} \quad (13.8)$$

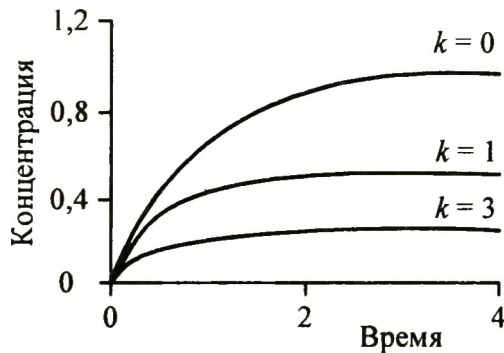


Рис. 13.2. Изменение концентрации реагента A со временем в реакторе полного смешения при $\tau = 1$ и разных значениях k

Кривые, представленные на рис. 13.1, показывают, как со временем изменяется концентрация реагента A в реакторе полного смешения в отсутствие химической реакции и при двух различных константах скорости k . Видно, что величина C_A тем быстрее достигает своего стационарного значения, чем больше скорость химической реакции, протекающей в реакторе; это также следует и непосредственно из (13.5). Для опре-

деления величины константы скорости из экспериментальных данных исследуют зависимость степени превращения в стационарном режиме от объемной скорости v_0 и в координатах $1/\bar{y}, v_0$, линеаризирующих уравнение (13.8), по наклону получающейся прямой, равному $1/kV$, и известной величине объема реактора V находят значение k .

Следует заметить, что в безградиентной открытой системе скорость реакции \tilde{W} в стационарном состоянии, когда

$$\frac{dC_A}{dt} = 0$$

может быть непосредственно определена из уравнения (13.3)

$$\tilde{W} = (C_{0,A} - \bar{C}_A) \frac{v_0}{V} \quad (13.9)$$

Это обстоятельство часто используют при исследовании кинетики химических реакций в безградиентных *проточно-циркуляционных системах*, поскольку оно позволяет довольно просто, зная концентрации всех компонентов на выходе из реактора, найти эмпирическое кинетическое уравнение процесса.

Реакторы идеального вытеснения (проточные реакторы) обычно используют при исследовании газо- или парофазных процессов. Схема такого реактора изображена на рис. 13.3: на вход подается реагент A с объемной скоростью v_0 и начальной концентрацией $C_{0,A}$; длина реактора и площадь его поперечного сечения — L и ρ , соответственно.

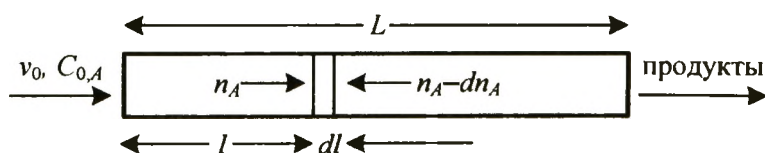


Рис. 13.3. Схема реактора идеального вытеснения

В стационарном состоянии, которое для этих процессов достигается очень быстро, вдоль реактора устанавливается постоянный во времени профиль концентраций, зависящих только от расстояния l от входа в реактор. Особенность реакторов подобного типа, работающих обычно при атмосферном давлении, состоит в том, что если число реагирующих и образующихся молекул различается



то объем реакционной смеси и, следовательно, линейная скорость потока вдоль реактора непрерывно меняются: возрастают при $x > 1$ и уменьшаются при $x < 1$. Поэтому градиент концентраций исходных и конечных веществ в реакторе создается не только за счет собственно химической реакции, но и в результате эффекта расширения или сжатия движущегося потока газов. В связи с этим мы будем анализировать не изменение концентраций, а баланс числа молей реагента n_A , входящих в единицу времени в элементарный объем реактора ρdl , который находится на расстоянии l от входа в реактор, и выходящих из него $n_A - dn_A$ (см. рис. 13.3). Очевидно, величина

$$-\frac{dn_A}{\rho dl} = W \quad (13.10)$$

соответствует количеству молей реагента A , превратившихся в продукты в этом элементарном объеме ρdl в единицу времени, т.е. скорости химической реакции. Как обычно, определим величину степени превращения как

$$y = \frac{n_{0,A} - n_A}{n_{0,A}}.$$

где $n_{0,A} = v_0 C_{0,A}$ — мольная скорость подачи реагента A в реактор; тогда уравнение (13.10) переходит в

$$\frac{n_{0,A}}{\rho} \frac{dy}{dl} = W \quad (13.11)$$

Если в проточном реакторе протекает реакция первого порядка, то

$$W = kC_A = kC_{0,A} \frac{1-y}{1+\beta y} = k \frac{n_{0,A}}{v_0} \frac{1-y}{1+\beta y} \quad (13.12)$$

где $\beta = x - 1$.

Из (13.11) и (13.12) получаем

$$\frac{1+\beta y}{1-y} dy = k \frac{\rho}{v_0} dl$$

После интегрирования (13.13)

$$\int_0^y \frac{1+\beta u}{1-u} du = k \frac{\rho}{v_0} \int_0^L dl$$

окончательно находим

$$(1+\beta) \ln \frac{1}{1-y} - \beta y = k \frac{\rho L}{v_0} = k \frac{V}{v_0} \quad (13.13)$$

Последнее уравнение после некоторых преобразований принимает вид

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \frac{\beta}{1+\beta} v_0 y \quad (13.14)$$

где $\alpha = k \frac{V}{1+\beta}$ представляет собой наблюдаемую константу скорости реакции.

Уравнения (13.13) и (13.14) являются частным случаем более общего уравнения, которое было получено независимо А.А. Баландиным, А.В. Фростом и Г.М. Панченковым для описания кинетики гетерогенно-каталитических реакций, протекающих в потоке; в форме (13.14) оно известно как уравнение Фроста.

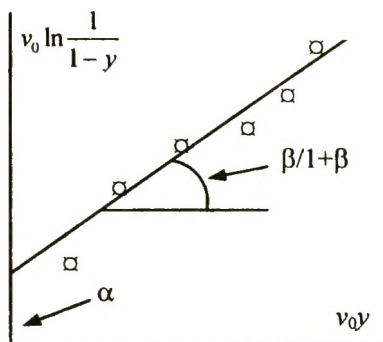


Рис. 13.4. Кинетика реакции первого порядка, протекающей в потоке, представленная в координатах уравнения Фроста (13.14)

Для определения величины наблюдаемой константы скорости α изучают зависимость степени превращения y от объемной скорости v_0 , и полученные экспериментальные данные представляют в координатах $v_0 \ln(1/(1-y))$, $v_0 y$, как это показано на рис. 13.4. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен величине α , а из наклона находят значение коэффициента β . Поскольку объем реактора V известен, то по уравнению (13.15) находят значение константы скорости k .

В частном случае, когда реакция не сопровождается изменением объема и величина $\beta = 0$, уравнение (13.13) переходит в

$$\ln \frac{1}{1-y} = k \frac{V}{v_0} \quad (13.15)$$

Здесь величина V/v_0 , как и для реактора полного перемешивания, соответствует среднему времени пребывания вещества в реакционном пространстве τ , и тогда (13.15) принимает вид, который полностью тождественен уравнению, полученному для такой же односубстратной реакции первого порядка, но протекающей в статической системе (см. раздел 3)

$$\ln \frac{1}{1-y} = k\tau$$

Такой результат вполне понятен, поскольку степень превращения вещества определяется только временем, прошедшим с начала процесса, и не зависит от того, где протекает процесс — в статической или динамической системе.

С другой стороны, из сопоставления величин степени превращения, которые достигаются в стационарном состоянии при проведении одной и той же реакции в режиме полного перемешивания

$$\bar{y} = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$

и в режиме идеального вытеснения

$$\tilde{y} = 1 - e^{-k\tau}$$

следует, что первая система менее эффективна, чем вторая. В этом легко убедиться, выразив из последних двух уравнений время полупревращения через константу скорости. Для реактора полного перемешивания

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k}.$$

тогда как для реактора идеального вытеснения оно на 30% меньше

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

В реальных процессах, однако, невозможно как достичь полного перемешивания, так и избежать продольного перемешивания, и поэтому приведенная выше величина является лишь предельной оценкой относительной эффективности проточных систем рассмотренных двух типов.

Глава 14

Политермическая кинетика

Как правило, кинетику химической реакции изучают при фиксированной температуре — в изотермических условиях, а для определения ее энергии активации кинетический эксперимент обычно проводят при нескольких температурах. Однако такой подход к исследованию химических реакций не является единственным, и весьма ценную информацию об их кинетике можно получить и в случае, когда температура процесса непрерывно изменяется. Наиболее часто этот экспериментальный метод — *метод политермической кинетики*, используют при исследовании в режиме линейного подъема температуры процессов сорбции, а также катализа, протекающих на твердой поверхности; это так называемые методы температурно-программированной десорбции (ТПД) и температурно-программированной реакции (ТПР).

В основе методов ТПД и ТПР лежит то обстоятельство, что скорость любого химического процесса, W , определяется произведением двух сомножителей

$$W = k(T) \cdot f(C_A), \quad (14.1)$$

первый из которых передает зависимость скорости реакции от температуры и возрастает с ее увеличением, а второй — зависимость от концентрации и, как правило, убывает со временем

по мере расходования реагентов и накопления продуктов. Если, однако, температура и время реакции связаны определенным образом, например линейной зависимостью

$$T = T_0 + \beta t, \quad (14.2)$$

(здесь T_0 — начальная температура процесса, β — скорость подъема температуры), то вполне очевидно, что второй сомножитель в (14.1) будет убывающей функцией температуры. Поэтому величина W , являющаяся произведением возрастающей и убывающей функций температуры, будет проходить через максимум при некотором значении T_{\max} , которое легко установить по результатам политермического эксперимента. Величина T_{\max} зависит как от условий такого эксперимента (скорости нагрева β), так и от кинетических параметров самого процесса (энергии активации E_A и предэкспоненциального множителя k_0).

Найдем эту зависимость для наиболее простого случая необратимой реакции первого порядка. Запишем кинетическое уравнение для такой реакции в виде

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 e^{-E_A/RT} \cdot C_A(t) \quad (14.3)$$

или, имея в виду (14.2),

$$-\frac{dC_A}{dT} = \frac{1}{\beta} k_0 e^{-E_A/RT} \cdot C_A(T) \quad (14.4)$$

Дифференцируя (14.4) по T , получим

$$\begin{aligned} -\frac{d^2 C_A}{dT^2} &= \frac{1}{\beta} k_0 \left[e^{-E_A/RT} \left(-\frac{-E_A}{RT^2} \right) C_A(T) + e^{-E_A/RT} \cdot \frac{dC_A}{dT} \right] = \\ &= \frac{1}{\beta} k_0 \left[e^{E_A/RT} \left(\frac{E_A}{RT^2} \right) C_A(T) - e^{-E_A/RT} \cdot \frac{1}{\beta} k_0 e^{-E_A/RT} \cdot C_A(T) \right] \end{aligned}$$

Приравнивая нулю выражение в квадратных скобках и произведя необходимые сокращения, найдем

$$\frac{E_A}{RT_{\max}^2} - \frac{1}{\beta} k_0 e^{-E_A/RT_{\max}} = 0$$

или

$$\frac{\beta E_A}{k_0 RT_{\max}^2} = e^{-E_A/RT_{\max}} \quad (14.5)$$

Если величина k_0 для данной реакции известна, то по уравнению (14.5) можно определить величину E_A . Однако такой способ определения энергии активации следует рассматривать только как оценочный и не дающий большой точности.

Значительно точнее метод, использующий данные по зависимости температуры максимума от скорости нагрева системы. Используя уравнение (14.5), нетрудно убедиться в том, что с увеличением скорости нагрева β температура T_{\max} заметно повышается. Ниже такой расчет приведен для значений $k_0 = 1,85 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ и $E_A = 40 \text{ кДж/моль}$:

$\beta, \text{К} \cdot \text{с}^{-1}$	10	15	20	25
$T_{\max}, \text{К}$	431	444	454	463

Прологарифмировав обе части (14.5), получим уравнение Аменомийа–Цветановича

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = B - \frac{E_A}{RT_{\max}} \quad (14.6)$$

где $B = \ln \frac{E_A}{k_0 R}$.

Чтобы найти величины E_A и k_0 с помощью уравнения Аменомийа–Цветановича, необходимо установить экспериментально, как изменяется значение T_{\max} при различных скоро-

стях нагрева β , и представить полученные результаты в координатах уравнения (14.6). Из наклона прямой и отсекаемого отрезка (рис. 14.1) рассчитывают значения кинетических параметров E_A и k_0 .

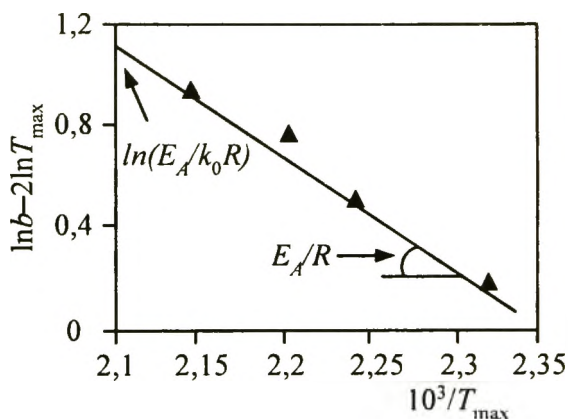


Рис. 14.1. Представление результатов политермического эксперимента в координатах уравнения Аменомийа–Цветановича (14.6)

К достоинствам метода политермической кинетики следует отнести возможность в одном эксперименте оценить величины этих основных кинетических параметров химического процесса.

Глава 15

Основные пути активации молекул

Ранее мы определили *теорию химической кинетики* как раздел химии, рассматривающий временную эволюцию микроскопической системы — переход от одной исходной конфигурации ядер к другой, отвечающей продуктам реакции. В основе рассмотрения динамики элементарного акта лежит фундаментальная идея Аррениуса о том, что условием такого перехода является предварительная активация исходной системы, т.е. приобретение ею некоторой дополнительной энергии. В связи с этим сразу же необходимо ответить на несколько вопросов, имеющих важное значение: во-первых, в каком виде и в каких количествах исходная система должна получить эту энергию; во-вторых, каков источник дополнительной энергии; в-третьих, как быстро она поступает в исходную систему.

В общем случае элементарный акт химической реакции представляет собой разрыв старых и/или образование новых связей между атомами. Поэтому в результате активации должна увеличиться внутренняя энергия молекулы, сосредоточенная на колебательно-вращательных степенях свободы, в то время как повышение кинетической энергии, т.е. скорости поступательного движения молекулы как целого, не приводит к ее активации. Отсюда следует, что величины энергии активации (E_A) не должны превышать величин энергии химиче-

ской связи в молекулах (D_e). Действительно, когда элементарный акт представляет собой разрыв одной связи в молекуле с образованием двух кинетически независимых частиц, то экспериментальные значения E_A лишь незначительно отличаются от энергий разрывающихся связей D_e :



Напротив, если при взаимодействии двух частиц происходит образование одной связи, то энергия активации такой реакции очень невелика



Когда такое взаимодействие предполагает не только разрыв старых связей, но и одновременное образование новых, как в реакции обмена



то энергия, необходимая для первого из этих процессов, частично компенсируется за счет второго. Степень компенсации можно характеризовать величиной

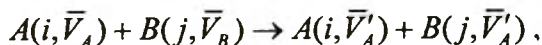
$$\chi = 1 - \frac{E_A}{\sum D_e}$$

где E_A — энергия активации, $\sum D_e$ — сумма энергий разрывающихся связей. Смысл этого простого соотношения совершенно ясен: чем сильнее отстает образование новой связи от разрыва старой, тем ниже степень компенсации и тем выше энергия активации химической реакции. В приведенном примере образование связи $H - Br$ начинается намного раньше, чем происходит полный разрыв связи $H - H$ в молекуле водорода,

требующий 456 кДж/моль, в результате чего степень компенсации достигает 82%, а экспериментальная энергия активации составляет всего 80 кДж/моль. Поэтому в общем случае нет прямой связи между энергиями связи в молекуле реагента и энергией активации той реакции, в которую вступает молекула. Это обстоятельство объясняет, почему оксид углерода(II), имеющий самую высокую энергию связи $D_e = 1075$ кДж/моль, оказывается намного более реакционноспособным, чем молекулярный азот с меньшей величиной $D_e = 946$ кДж/моль.

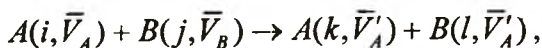
Таким образом, тот избыток внутренней энергии, который должна приобрести молекула в процессе активации, составляет величину от нескольких единиц до сотен кДж/моль. Выясним теперь, откуда реагирующая частица или частицы может получить энергию, необходимую для активации.

Источником таких энергий может быть, во-первых, тепловое движение молекул — их *кинетическая энергия*. При *упругих столкновениях* частицы обмениваются только кинетической энергией, в результате чего изменяются скорость и направление движения каждой из них



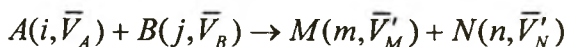
где i и j — набор квантовых чисел, характеризующих внутреннюю энергию молекул A и B , $\vec{V}_A, \vec{V}_B, \vec{V}'_A$ и \vec{V}'_B — векторы скорости молекул A и B до и после столкновения.

В случае *неупругих столкновений* происходит не только изменение скорости и направления поступательного движения молекул, но и превращение части кинетической энергии во внутреннюю колебательно-вращательную:



что отражено в записанном уравнении изменением квантовых чисел частиц A и B после столкновения.

Наконец, если в соответствии с гипотезой Аррениуса внутренняя энергия молекул после столкновения превысит некоторое критическое значение E_A , то может произойти химическая реакция



Такой процесс относят к *реакционным столкновениям*.

Эффективность превращения поступательной энергии во внутреннюю при неупругих столкновениях двух частиц зависит от отношения их масс, относительной скорости сближения, а также угла атаки φ между направлением сближения и линией, соединяющей центры масс в момент соприкосновения. Понятно, что при $\varphi = 0$ (лобовой удар) эта эффективность наибольшая, а при $\varphi = \pi/2$ (удар по касательной) обмена энергией вообще не происходит.

Величина средней кинетической энергии молекул относительно невелика и составляет $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$, или 6 кДж/моль при 500 К, что намного ниже средних величин энергий активации химических реакций. Поэтому столкновение со «средней» молекулой, как правило, не имеет своим результатом активацию реагента. Определим теперь долю частиц, которые имеют поступательную энергию по крайней мере не ниже 10-кратной средней величины; приближенно эта доля соответствует множителю Больцмана:

$$e^{-10\bar{\epsilon}/kT} = e^{-60000/8,314 \cdot 500} \approx e^{-15} = 3 \cdot 10^{-7} \quad \text{или} \quad 3 \cdot 10^{-5}\%$$

Такая оценка показывает, что лишь очень небольшая часть «горячих» частиц в системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, способна при столкновении с молекулой реагирующего вещества передать ей энергию, достаточную для активации. Однако необходимо иметь в виду, что при средних давлениях и температурах число столкновений,

которые претерпевает молекула в единицу времени, весьма велико и составляет 10^{10} с^{-1} . Именно поэтому молекулярные столкновения, или *термическая активация*, при которой между сталкивающимися частицами происходит перераспределение десятков и сотен кДж/моль кинетической энергии, частично превращающейся во внутреннюю энергию вращения и колебания молекул, является одним из основных способов индуцирования химического превращения.

Второй путь — это *фотовозбуждение*, при котором молекула, поглощая квант лучистой энергии в ИК-, видимом или УФ-диапазонах, переходит из основного в одно из электронно-возбужденных состояний. Энергии, при которых происходит такой переход, соответствуют интервалу длин волн от 100 до 1000 нм , или 120–1200 кДж/моль и вплоть до величин энергий, соответствующих их ионизации. Так, для молекул H_2 и CH_4 — это 15 и 13 эВ, соответственно ($1 \text{ эВ} = 96,47 \text{ кДж/моль}$).

Таким образом, в результате фотовозбуждения молекула получает на порядок больше энергии, чем при термической активации. Однако это вовсе не означает, что фотохимическая активация более эффективна, чем термическая. Действительно, при фотовозбуждении увеличивается потенциальная энергия электронов, а вращательно-колебательная энергия ядер может, вообще говоря, и не измениться. Другое дело, что возбужденное состояние может оказаться разрыхляющим, т.е. не имеющим минимума потенциальной энергии, и потому неустойчивым, сразу же приводящим к разрыву связи. Кроме того, в электронно-возбужденной молекуле энергия связи часто оказывается более низкой, а равновесное межъядерное расстояние — более длинным, чем в основном состоянии. Все эти факторы способствуют повышению реакционной способности молекулы в электронно-возбужденном состоянии по сравнению с основным.

Наконец, при *радиационном способе* активации химическая реакция индуцируется излучением, в котором фотоны или частицы обладают энергиями, намного превышающими и энергии связи, и потенциалы ионизации — от десятков до 10^6 эВ. Поглощение таких высоких энергий молекулой сразу же приводит к ее превращению в ионы, радикалы или ион-радикалы, и поэтому радиационная химия имеет дело с реакциями именно этих частиц.

Наконец, возможна активация молекул в *электрических разрядах*, где столкновение молекулы с электронами приводит к электронному возбуждению, а также их захвату с последующим превращением в радикалы и ионы.

В отличие от молекулярных столкновений, т.е. термического пути активации, последние три типа воздействия на реагенты относят к *нетермическим способам* активации.

Глава 16

Обмен энергией при столкновениях

Выше уже отмечалось, что молекулярные столкновения всегда приводят к перераспределению энергии между соударяющимися частицами, и именно благодаря им система становится термодинамически равновесной. Эти *релаксационные процессы* включают перераспределение как кинетической энергии частиц, так и их внутренней колебательно-вращательной энергии. Каждый из этих видов движения — поступательное (Т), вращательное (R) и колебательное (V), имеет свою специфику, и поэтому время установления равновесного максвелл-больцмановского распределения энергии по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы оказывается существенно различным.

Поступательная релаксация. При каждом упругом столкновении частиц происходит обмен кинетической энергией (ТТ-обмен); иными словами, вероятность ТТ-обмена здесь равна 1. Поскольку молекула в газе при нормальном давлении 0,103 МПа, или 1 атм, и температуре 25 °С испытывает около 10^{10} столкновений в секунду, то время, за которое в системе устанавливается равновесное распределение по поступательным степеням свободы (*время поступательной релаксации*) составляет

$$\tau_r^T = 10^{-10} \text{ с}$$

Вращательная релаксация. Обмен между поступательной и вращательной энергиями (TR-обмен) требует неупругого столкновения, но далеко не каждое из них приводит к TR-обмену, условием которого — специфическая ориентация сталкивающихся частиц и направление удара. Так, столкновение атома с двухатомной молекулой по линии связи не приведет к переходу части поступательной энергии во вращательную. Отсюда и вероятность TR-обмена меньше, чем TT-обмена, а *время вращательной релаксации*

$$\tau_r^R > \tau_r^T$$

Например, число столкновений, которое необходимо для установления равновесного распределения по вращательным степеням свободы, составляет при 1000 К для молекул O₂ и N₂ около 10, а для молекул H₂ — только одно из 200–300 столкновений приводит к TR-обмену.

Колебательная релаксация. Переход поступательной энергии в колебательную (TV-обмен) еще менее вероятен. Для колебательного возбуждения, во-первых, необходим фронтальный удар по линии связи, во-вторых, условия квантования колебательной энергии также накладывают существенные ограничения на TV-обмен. Поэтому установление равновесного распределения энергии по колебательным степеням свободы — намного более длительный процесс, чем поступательная и вращательная релаксация; отсюда и *время колебательной релаксации*

$$\tau_r^V \gg \tau_r^R > \tau_r^T$$

Эта иерархия времен релаксации объясняет, почему при импульсном введении в систему «горячих» частиц установление равновесного распределения по колебательным степеням свободы сильно отстает по времени от такового для вращательных и тем более поступательных степеней свободы.

Именно в этом смысле часто говорят о «колебательных температурах», когда характер распределения частиц по уровням колебательной энергии соответствует более высокой температуре, чем уже успевшее установиться равновесное распределение энергии по поступательным степеням свободы.

Наконец, если в системе протекает химическая реакция, то соотношение ее характеристического времени со временами релаксации

$$\tau_{\text{хим}} > \tau_r^I, \tau_r^R, \tau_r^T \text{ или } \tau_{\text{хим}} < \tau_r^I, \tau_r^R, \tau_r^T$$

определяет, протекает ли реакция при сохранении равновесного максвелл-больцмановского распределения, или она, уводя из системы богатые энергией молекулы, снижает их долю, т.е. установление этого распределения не успевает за химической реакцией. В первом случае речь идет о *равновесной* в максвелл-больцмановском смысле кинетике. Здесь макроскопическая константа скорости усреднена по всем разрешенным квантовым состояниям реагирующих атомов и молекул. Второй тип процессов изучается в *молекулярной динамике*, где реагирующие атомы и молекулы рассматриваются как находящиеся в определенных микросостояниях, т.е. на заданных уровнях электронной, колебательной, вращательной и поступательной энергии. Более того, для изучения реакций на микроскопическом уровне применяют специальную технику эксперимента, в котором создаются условия, исключаяющие процессы релаксации реагирующих частиц и продуктов в термодинамически равновесные состояния.

Ниже мы будем рассматривать элементарные химические реакции не только в рамках равновесного подхода, но дадим также некоторые представления о методах молекулярной динамики.

Глава 17

Поверхность потенциальной энергии

17.1 Общая концепция поверхности потенциальной энергии

Оценим приближенно длительность неупругого столкновения, при котором часть кинетической энергии поступательного движения переходит во вращательно-колебательную, т.е. внутреннюю энергию столкнувшихся частиц. Наглядной моделью, хотя и очень грубой, может быть столкновение двух воздушных шариков, заполненных неидеальным газом, температура которого повышается при адиабатическом сжатии. Пусть шарики-молекулы при неупругом столкновении сначала вдавливаются друг в друга на половину диаметра каждый, а затем расходятся. Если принять диаметр молекул, равным $0,5 \text{ нм}$ (5 \AA), а относительную скорость их движения — 500 м/с , то длительность этого события составит

$$\tau_{не} = \frac{5 \cdot 10^{-10}}{500} = 10^{-12} \text{ с}$$

Сопоставим эту оценку со средним временем между двумя последовательными столкновениями

$$\frac{\tau_r^T}{\tau_{не}} = \frac{10^{-10}}{10^{-12}} = 10^2$$

Полученное соотношение очень важно, т.к. оно показывает, что система ядер и электронов в течение примерно 100 пс после неупругого соударения представляет собой консервативную систему, в которой полная энергия, т.е. сумма кинетической и потенциальной энергии, и импульс сохраняются постоянными. Следовательно, для такой системы, зная характер взаимодействия составляющих ее элементарных частиц (ядер и электронов), можно проследить за изменением потенциальной энергии. Поскольку скорость движения электронов намного выше, чем ядер, то при относительно медленном изменении ядерной конфигурации пространственное распределение электронов всегда успевает подстроиться под нее, так что их потенциальная энергия может быть рассчитана как функция межъядерных расстояний

$$U = f(r_{ij}) \quad i \neq j, \quad (17.1)$$

где набор r_{ij} однозначно определяет пространственную конфигурацию ядер. Функция типа (17.1) получила название *поверхности потенциальной энергии* (ППЭ).

Впервые идеи, близкие к развитой позже концепции ППЭ, были высказаны еще в 1914 г. Р. Марселеном, который предложил рассматривать эволюцию системы из N частиц как движение фигуративной точки в $2N$ -мерном пространстве обобщенных координат и импульсов. Первый же теоретический расчет ППЭ для наиболее простой системы из трех атомов H , где протекает элементарная реакция $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, был проведен Г. Эйрингом и М. Полани в 1931 г. методами квантовой химии.

В современной динамике элементарных актов ППЭ является одной из главных целей теоретических расчетов, а также экспериментальных исследований таких процессов. Поэтому мы рассмотрим более детально, что представляет собой ППЭ и как движение вдоль нее приводит к переходу одной ядерной конфигурации в другую, т.е. к элементарной реакции превращения исходных частиц в конечные продукты.

17.2 Поверхность потенциальной энергии для двухатомной системы

Для реакции между двумя атомами A и B , которые при столкновении могут образовать устойчивую молекулу AB , ППЭ представляет собой двумерную потенциальную кривую этой молекулы (см. рис. 17.1), если имеет место лобовое столкновение, или кривую, очень похожую на потенциальную, но с небольшим барьером порядка нескольких kT , обусловленным центробежными силами, если столкновение нелобовое.

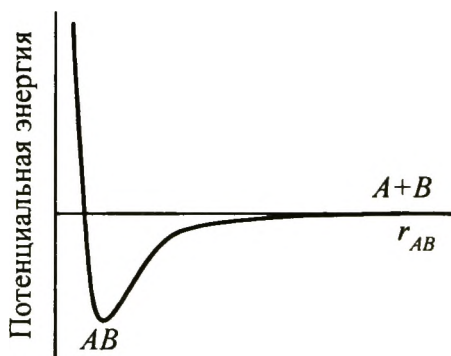
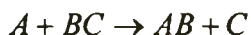


Рис. 17.1. ППЭ для системы из двух атомов A и B при их лобовом столкновении

17.3 Поверхность потенциальной энергии для трехатомной системы

Для реакции атома A и молекулы BC



поверхность потенциальной энергии уже четырехмерна, и ее невозможно представить графически. Однако, если в такой трехатомной системе принять угол ABC равным 180° , т.е. считать, что атом A приближается к молекуле BC вдоль линии свя-

зи, то задача упрощается, и величина U становится функцией только двух переменных — межъядерных расстояний r_{AB} и r_{BC} :

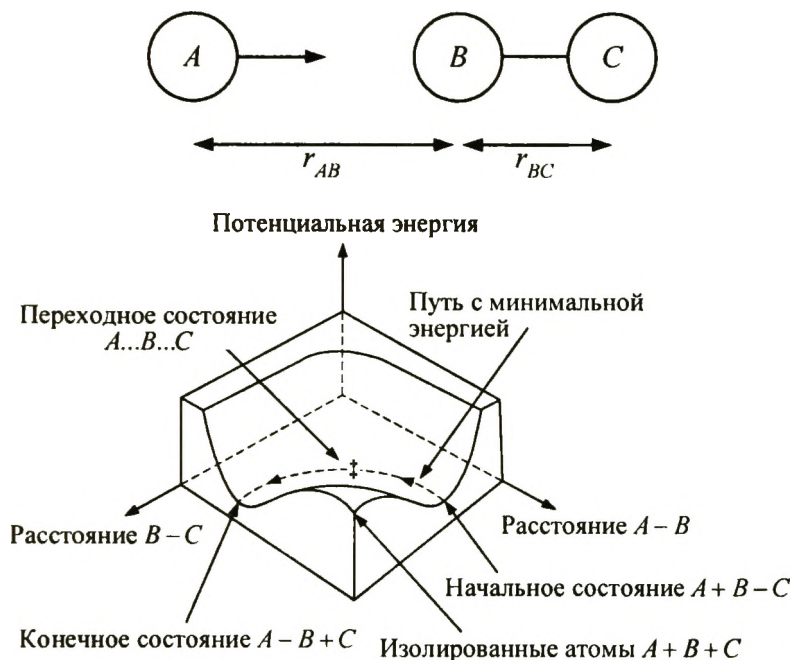


Рис. 17.2. Трехмерная ППЭ для системы из трех атомов A , B и C

В этом случае ППЭ трехмерна и представляет собой зависимость потенциальной энергии от двух межъядерных расстояний

$$U = f(r_{AB}, r_{BC}) \quad (17.2)$$

Перспективное изображение такой трехмерной ППЭ для реакции атома A и молекулы BC приведено на рис. 17.2.

Однако такое представление ППЭ неудобно для детального ее анализа. Поэтому используют прием, обычно применяемый при описании рельефа земной поверхности: трехмерную поверхность пересекают горизонтальными (эквипотенциальными) плоскостями, а контуры сечения проецируют на двух-

мерную координатную плоскость. На такой «топографической» карте ППЭ, которая приведена на рис. 17.3, видны две долины: одна (вверху и слева) соответствует исходной системе — изолированному атому A и молекуле BC ($r_{AB} \gg r_{BC}$); другая (внизу и справа) отвечает конечной системе — молекуле AB и изолированному атому C ($r_{BC} \gg r_{AB}$).

Очевидно, контур сечения ППЭ в самом начале долины реагентов вертикальной плоскостью, параллельной оси абсцисс, имеет вид потенциальной кривой для молекулы BC , поскольку энергия всей системы определяется только расстоянием r_{BC} , а атом A расположен слишком далеко от молекулы BC , чтобы их взаимодействие могло давать какой-то вклад в нее. По этим же причинам контур аналогичного сечения в конце долины продуктов представляет собой потенциальную кривую молекулы AB . Плато в верхней правой части рисунка соответствует трем несвязанным атомам A , B и C ; здесь энергия системы постоянна и не зависит от их взаимного расположения. Уровень энергии на этом плато принято считать нулевым, и при таком выборе начала отсчета притяжению атомов соответствуют отрицательные значения потенциальной энергии, а отталкиванию — положительные.

Специальным значком (§) на рис. 17.3 отмечена особая точка на ППЭ; она находится в центре седловины, которая разделяет долину реагентов и долину продуктов. Иногда эту точку для образности называют перевальной, чтобы подчеркнуть сходство ППЭ с горным рельефом, поскольку она соответствует минимальной затрате энергии при переходе из одной долины в другую.

Теперь, когда мы имеем достаточно подробное описание топологических особенностей ППЭ, химическая реакция атома и двухатомной молекулы может быть представлена как движение изображающей (фигуративной) точки по этой поверхности. Действительно, поскольку ППЭ не имеет пересечений сама с собой, то каждая ее точка соответствует некоторому определенному и

конечному значению потенциальной энергии U , которая является непрерывной и однозначной функцией межъядерных расстояний r_{BC} и r_{AB} . Поэтому совокупность фигуративных точек, соответствующих последовательному изменению геометрии трехатомной системы и лежащих на поверхности $U(r_{BC}, r_{AB})$, представляет собой траекторию химической реакции.

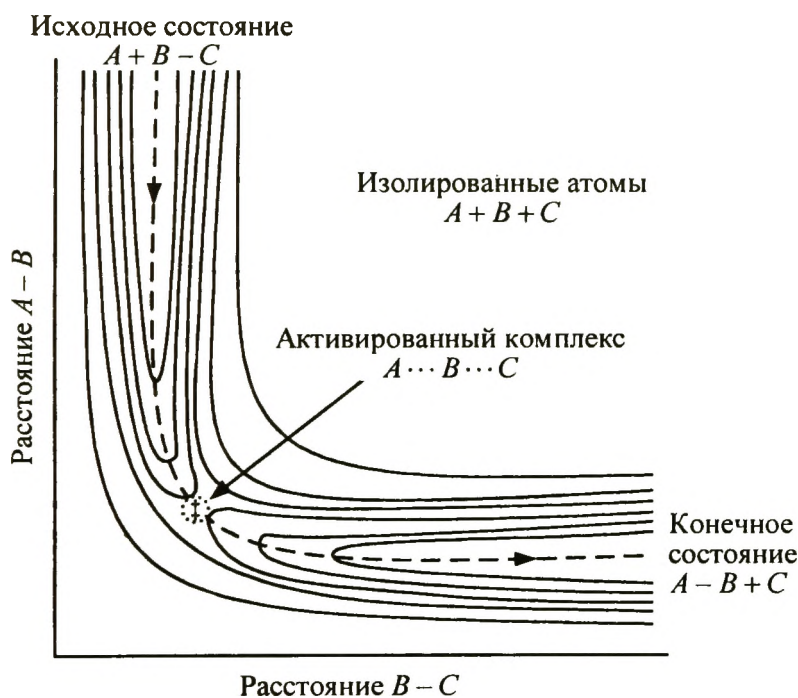


Рис. 17.3. Поверхность потенциальной энергии для системы из трех атомов A , B и C , представленная в виде контурных сечений

Вполне очевидно, что на данной ППЭ каждая индивидуальная пара реагирующих частиц $A + BC$ движется по своей траектории, заданной начальными условиями. Поэтому на этой поверхности появляется множество (порядка 10^{23}) разных траекторий, причем не только реакционных, т.е. ведущих в долину продуктов, но и «возвратных». В то же время и для реакционных

траекторий вероятность превращения реагентов в продукты далеко не одинакова. Она максимальна, когда траектория фигуративной точки проходит по дну долины реагентов через перевальную точку и по дну долины продуктов. Эта особая траектория, соответствующая минимальному изменению потенциальной энергии, обозначается как *путь реакции*. Если трехмерную кривую — путь реакции — спроецировать на координатную плоскость r_{BC} , r_{AB} , то эта проекция, которая представляет собой двумерную кривую, получила название *координата реакции*.

17.4 Энергия активации и потенциальный барьер

Если сделать разрез ППЭ вдоль нескольких траекторий, в том числе вдоль координаты реакции, то получим набор различных профилей потенциальной энергии, показывающих, как изменяется она по мере продвижения системы по этим траекториям от начального состояния до конечного (рис.17.4). Начальный и конечный уровни энергии, естественно, одинаковы для всех траекторий, т.к. тепловой эффект процесса не зависит от пути, но профиль энергии, соответствующий пути реакции, расположен ниже всех других. Поэтому E_0 отвечает минимальному подъему потенциальной энергии системы от начального уровня до седловой точки и определяет то пороговое значение, за которым становится возможным превращение исходной системы $A + BC$ в продукты $AB + C$, т.е. соответствует, по Аррениусу, величине энергии активации.

Рис. 17.4 дает наглядное представление о таком часто используемом понятии, как *потенциальный барьер*, который нужно преодолеть реагирующей системе, чтобы стать продуктами реакции.

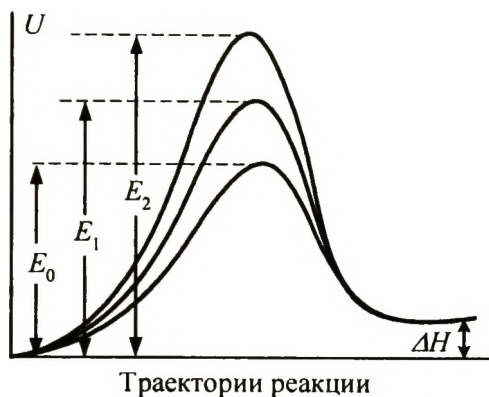


Рис. 17.4. Профили потенциальной энергии вдоль различных траекторий реакции на ППЭ. Нижняя кривая соответствует разрезу вдоль координаты реакции

17.5 Переходное состояние системы и активированный комплекс

Когда система $A + BC$, двигаясь вдоль пути реакции, оказывается в непосредственной близости от седловой точки ППЭ, она приобретает конфигурацию, где уже не существует исходной молекулы BC , но еще нет и молекулы продукта AB . Атом B этой конфигурации в равной степени принадлежит и атому C , и атому A . Это состояние, в котором межатомные расстояния близки друг к другу, называется *переходным*, а ядерная конфигурация вблизи и непосредственно в самой седловой точке — *активированным комплексом*.

Активированный комплекс, а также все относящиеся к нему величины принято отмечать двойным крестом (\ddagger). Так, для рассматриваемой системы из трех атомов активированный комплекс записывают как $ABC\ddagger$, или $(A\cdots B\cdots C)\ddagger$. Межатомные расстояния r_{AB}^{\ddagger} и r_{BC}^{\ddagger} в активированном комплексе несколько больше, чем равновесные величины $r_{e,AB}$ и $r_{e,AB}$ в молекулах AB

и BC , соответственно. Например, расчеты показывают, что для элементарной реакции $H + HD \rightarrow H_2 + D$ в линейной молекуле активированного комплекса HHD^\ddagger величина $r_{HH}^\ddagger \sim 0,1$ нм, а равновесное расстояние в молекуле водорода $r_{e,HH} = 0,0741$ нм.

17.6 Поверхность потенциальной энергии и динамика элементарного акта

Исходя из особенностей рельефа ППЭ, которые рассмотрены выше, можно довольно наглядно представить себе, как выглядят траектории реакционной системы, если движение фигуративной точки описать в рамках классической механики как движение некоего виртуального шарика с эффективной массой m^\ddagger , скользящего без трения по поверхности потенциальной энергии. Такое представление тем более оправданно, что, как мы увидим в дальнейшем, оно позволяет не только качественно, но и количественно описать элементарный акт химической реакции. Заметим, что эффективная масса m^\ddagger не имеет прямого отношения к реальным атомам; она является величиной вспомогательной и не входит в итоговые уравнения.

Задавая шарiku в стартовой точке долины реагентов (состояние $A + BC$ на ППЭ, см. рис. 17.3) различные по величине и направлению начальные импульсы, мы получим разнообразные траектории его движения, которые будут моделировать траектории фигуративных точек. Например, если начальная кинетическая энергия шарика $m^\ddagger V^2/2$ не превышает E_0 , то ни при каких обстоятельствах он не сможет достичь седловой точки — система никогда не перейдет в долину продуктов. Однако и при условии $m^\ddagger V^2/2 \geq E_0$ шарик может не попасть на седловую точку, если ему придан импульс под некоторым углом к пути реакции, поскольку он будет перекатываться с одного склона долины реагентов на другой и, не дойдя до седловой точки,

вернется в начало долины. Физически такая возвратная траектория будет означать, что исходная система, получив начальную кинетическую энергию, вполне достаточную по величине, чтобы перевалить через седловую точку, но «неудачную» по направлению вектора скорости, вернется в исходное положение. Лишь при благоприятном сочетании величины и направления начального импульса шарик пройдет через седловую точку и окажется в конечной точке долины продуктов.

Эта весьма приближенная, но очень наглядная модель позволяет качественно решить даже такой сложный, на первый взгляд, вопрос: какую дополнительную энергию — поступательную или колебательную — предпочтительнее придать системе для успешного преодоления потенциального барьера? Ответ на него зависит от особенностей рельефа ППЭ. Действительно, если три атома в системе $A + BC$ близки по своим свойствам или вообще одинаковы, как в случае трех атомов водорода, то ППЭ зеркально-симметрична (см. рис. 17.3) относительно вертикальной плоскости, проходящей через начало координат и седловую точку.

Если это не так, то возможны два случая асимметрии поверхности потенциальной энергии. В одном из них долина реагентов $A + BC$ имеет относительно небольшой подъем вдоль координаты реакции, *ранняя седловая точка* на ППЭ расположена почти по прямой и недалеко от начального состояния (см. рис. 17.4). Поэтому межъядерное расстояние r_{BC}^\ddagger в активированном комплексе почти не отличается от равновесного $r_{e,BC}$. Напротив, долина продуктов — протяженная и сильно искривлена в сторону седловой точки, величина r_{AB}^\ddagger заметно выше, чем $r_{e,AB}$. Поверхность с такой специфической топологией называют *ППЭ притяжения*, и поскольку ее седловина «просматривается» из начальной точки в долине реагентов, то виртуальный шарик выгоднее всего направить именно по прямой, т.е. придать ему необходимый запас кинетической энергии $m^\ddagger V^2/2 \geq E_0$.

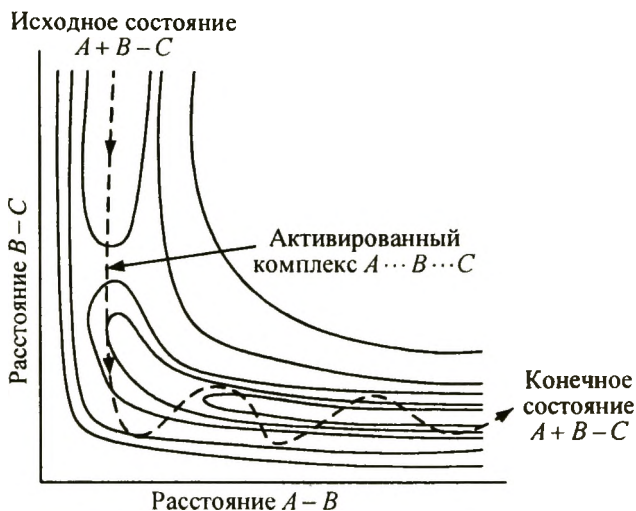


Рис. 17.5. ППЭ притяжения с ранней седловой точкой: молекула продукта AB образуется в колебательно-возбужденном состоянии

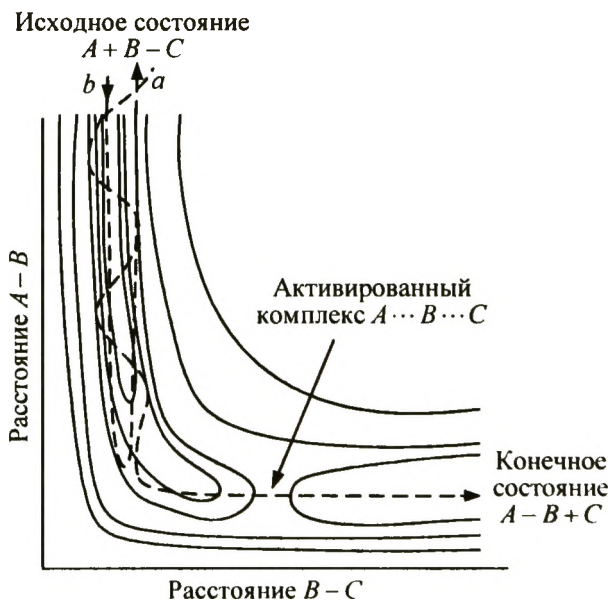


Рис. 17.6. ППЭ отталкивания с поздней седловой точкой соответствует колебательно-возбужденной молекуле реагента BC

Однако после перехода седловой точки шарик окажется в сильно искривленной долине продуктов и в силу закона сохранения импульса начнет перекачиваться со склона на склон. Такая траектория виртуального шарика соответствует колебанию атомов в реальной молекуле AB ; иными словами, кинетическая энергия реагентов переходит в колебательную энергию продуктов, т.е. они оказываются колебательно-возбужденными.

Во втором случае картина прямо противоположная: *поздняя седловая точка* на ППЭ соответствует сильно увеличенным значениям r_{BC}^\ddagger по сравнению с равновесным (см. рис. 17.6). Это — *ППЭ отталкивания*, где выгоднее избыточную энергию сосредоточить не на поступательной степени свободы, а на колебательной; этот избыток затем переходит в кинетическую энергию продуктов реакции, траектория a ; траектория b , хотя и проходит по дну долины реагентов, но не попадает в седловую точку — молекула AB не образуется. Так, было обнаружено, что реакция $\text{HI} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ даже при двукратном превышении кинетической энергии критического значения E_0 вообще не идет, а для реакции $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}$ ее скорость увеличивается в 5 раз, если молекула HCl колебательно возбуждена.

Мы столь подробно рассмотрели самые разнообразные варианты динамики атомно-молекулярных систем на поверхности потенциальной энергии с тем, чтобы читатель ясно представлял, как при заданном рельефе ППЭ варьирование начального состояния исходных молекул — вектора скорости, поступательной и колебательно-вращательной энергии — отражается на результатах химического превращения. С другой стороны, возможно поставить и обратную задачу, а именно, как на основании экспериментальной информации такого рода установить не только качественно, но и количественно вид ППЭ, т.е. рассчитать ее на основе опытных данных. Эта общая постановка проблемы нашла конкретное воплощение в мощ-

ном экспериментальном методе исследования элементарных реакций — *методе молекулярных пучков*, который мы кратко рассмотрим в следующем разделе.

17.7 Метод молекулярных пучков

Впервые этот экспериментальный метод был применен в конце 1920-х годов при изучении разложения N_2O_5 . Однако широкое применение его в исследованиях химических реакций началось лишь в 1950-е годы, когда получила развитие высоковакуумная техника и масс-спектральные методы анализа, а также стали доступными быстродействующие ЭВМ.

Принципиальная схема эксперимента с молекулярными пучками, которую использовали в первых работах с ними, приведена на рис. 17.7. Реагирующие вещества A и BC помещаются в две эффузионные камеры, в которых имеются очень маленькие отверстия. Через них пары вещества A и BC попадают в вакуумную камеру, где из них сначала формируются узкие молекулярные пучки, направленные к центру рассеяния, а затем из каждого пучка с помощью специального устройства — селектора скоростей — выделяются молекулы, скорость которых находится в узком интервале значений. В условиях высокого вакуума, когда концентрация частиц мала, они движутся в направленном молекулярном пучке строго параллельно и не сталкиваются, благодаря чему кинетическая энергия молекул сохраняется постоянной, задаваемой температурой эффузионной камеры. Молекулярные пучки скрещиваются в центре рассеивания, и после столкновения частицы непрореагировавших исходных веществ и образовавшихся продуктов реакции разлетаются в различные телесные углы, где и регистрируются подвижным детектором (обычно масс-

спектрометром). Этот метод получил название техники *скрещенных пучков*; существуют также приборы, работающие по принципу *встречных пучков*.

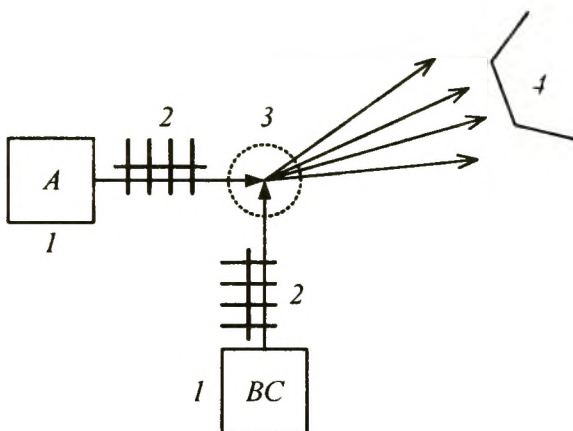


Рис. 17.7 Схема эксперимента с молекулярными пучками:
1) эффузионные камеры с веществами *A* и *BC*,
2) селектор скоростей, 3) центр рассеяния,
4) масс-спектральный детектор

Эффузионные потоки молекул имеют, однако, очень невысокую интенсивность, и поэтому в современных приборах используются камеры высокого давления, позволяющие получать сверхзвуковые скорости атомов и молекул. Кроме того, с помощью специальной техники возможно возбуждать частицы в молекулярном пучке из основного в более высокие электронные, колебательные и вращательные состояния, а также регистрировать кинетическую энергию и квантовые состояния рассеянных реагентов и образовавшихся продуктов.

Таким образом, техника молекулярных пучков позволяет получить полную информацию о микроскопических событиях — элементарных актах химических реакций как результат столкновения исходных частиц, с заданными кинетической энергией и внутренними квантовыми состояниями. По балансу энергий и телесным углам разлета из центра рассеяния час-

тиц как образовавшихся продуктов реакции, так и непрореагировавших веществ, возможно «восстановить» рельеф ППЭ, найти величину потенциального барьера микроскопической реакции, а также получить определенную информацию о свойствах активированного комплекса. Например, если система находится в переходном состоянии более 10^{-12} с, то за это время активированный комплекс успевает совершить несколько колебаний и вращений, и поэтому частицы продуктов разлетаются во всех направлениях. Напротив, для короткоживущих активных комплексов имеет место анизотропия углового рассеяния, и преимущественный угол разлета продуктов зависит от масс и химического сродства сталкивающихся молекул.

Именно с помощью техники молекулярных пучков было обнаружено существование двух типов ППЭ, о которых упоминалось выше. Для эндотермических и слабо экзотермических реакций нашли, что поверхность потенциальной энергии принадлежит к ППЭ притяжения с ранней седловой точкой. Эта особенность ППЭ проявляется в таких бимолекулярных реакциях атомов и молекул, как $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$ или $Cs + I_2 \rightarrow CsI + I$. Для них наблюдается очень быстрый перескок электрона от атома щелочного металла к молекуле галогена при их сближении на расстояние около 0,5 нм, намного превышающее сумму ковалентных радиусов, т.е. без физического контакта частиц. Такое явление получило весьма образное название *гарпунного эффекта*, а сам механизм элементарного акта был назван *срывным*, т.к. продукты реакции разлетались из центра рассеяния практически по тем же направлениям, что и направления исходных пучков, как это иллюстрирует рис. 17.8а. Наблюдатель, который находится в центре масс, видит, как частицы *A* и *BC* вначале сближаются, а затем атом *A* срывает атом *B* с молекулы *BC* и продолжает свое движение почти в том же направлении, что и до столкновения.

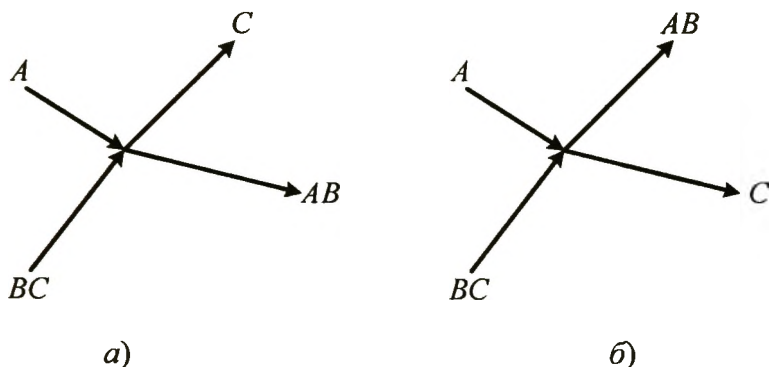


Рис. 17.8. Срывные (а) и рикошетные (б) траектории бимолекулярных реакций в лабораторной системе координат

Во втором случае, когда масса молекулы BC намного больше, чем у атома A , поверхность потенциальной энергии относится к типу ППЭ отталкивания и реализуется *рикошетный механизм*, который показан на рис. 17.8б. Такой механизм наблюдался, например, в реакции



17.8 Методы расчета поверхности потенциальной энергии

Рельеф ППЭ, как следует из изложенного выше, дает общее представление о том, как изменяется потенциальная энергия молекулярной системы при различных ядерных конфигурациях и каковы условия успешного перехода от реагентов к продуктам. Однако в рамках частной, хотя и очень важной задачи, решаемой в теории химической кинетики и связанной с теоретическим расчетом констант скорости элементарных реакций, интерес представляет не вся ППЭ, а лишь та часть ее, которая определяет динамику химического превращения —

седловая точка, ее окрестности и путь реакции. Действительно, минимальный подъем потенциальной энергии U вдоль координаты реакции q_r (рис.17.4) определяет важнейший кинетический параметр химической реакции — пороговое значение E_0 , имеющее физический смысл аррениусовской энергии активации. Поэтому для химической кинетики возможность оценки численного значения E_0 на основе информации о ППЭ или более конкретно — о зависимости $U(q_r)$, составляет главную ценность результатов теоретического расчета этой поверхности.

Все расчетные способы построения ППЭ, а также определения критической энергии E_0 могут быть разделены на три группы: (а) неэмпирические квантово-химические *ab initio* методы, (б) полуэмпирические методы, где используются спектроскопические и иные данные, (в) эмпирические методы, основанные на использовании при расчете подгоночных параметров.

Изложение основ квантово-химических расчетов ППЭ методом *ab initio* не входит в задачу настоящего пособия, и поэтому, отсылая читателя к специальной учебной литературе, мы ограничимся лишь общими принципами такого подхода. Решение уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

позволяет найти полную волновую функцию Ψ , а также энергию системы E для различных ядерных конфигураций, т.е. построить ППЭ. Основные трудности заключаются в самом решении этого уравнения, которые резко возрастают при увеличении числа атомов в молекулярной системе, и здесь решающим фактором является быстрый прогресс как компьютерной техники, так и специального программного обеспечения таких расчетов. В связи с этой проблемой интересно упомянуть, что самые первые расчеты ППЭ, выполненные в

середине 30-х годов XX века, проводились практически вручную и требовали если не лет, то многих месяцев расчетной работы даже для простейшей трехатомной системы $\text{H} + \text{H}_2$. В 1980-е годы на компьютерах такие расчеты проводились для десятков атомов, а в конце 1990-х — уже для сотен. Следует также отметить, что сейчас точность квантово-химических расчетов для несложных систем уже превзошла точность результатов, получаемых с помощью современной экспериментальной техники. В то же время для большинства практически важных химических реакций получить достаточно надежные численные оценки пока не удастся.

В 1950-х годах, когда мощные ЭВМ были еще недоступны, для расчетов ППЭ применяли полуэмпирические методы, в основе которых лежит предположение, что энергия многоатомной системы для различных ядерных конфигураций может быть приближенно рассчитана по аддитивной схеме — по энергиям парных взаимодействий атомов. В полуэмпирических методах расчета использовались спектральные характеристики реагирующих молекул, определенные экспериментально для многих неорганических и органических молекул. В качестве иллюстрации рассмотрим две наиболее известные схемы полуэмпирических расчетов ППЭ.

Метод Лондона–Эйринга–Полани (ЛЭП). Потенциальная энергия системы из трех атомов аппроксимируется уравнением

$$\begin{aligned}
 U_{ABC} &= U_{AB} + U_{BC} + U_{AC} = \\
 &= Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} \pm \\
 &\pm \{0,5 \cdot [(\alpha_{AB} - \alpha_{BC})^2 + (\alpha_{BC} - \alpha_{AC})^2 + (\alpha_{AB} - \alpha_{AC})^2]\}^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{17.3}$$

Здесь U_{AB} , U_{BC} и U_{AC} — полная энергия двухатомных молекул AB , BC и AC , соответственно; Q_{AB} , Q_{BC} и Q_{AC} — энергия кулоновского взаимодействия; α_{AB} , α_{BC} и α_{AC} — энергия обменного взаимодействия для этих молекул, обусловленная квантово-механическим эффектом неразличимости микрочастиц. При

этом каждая из величин U_{AB} , U_{BC} и U_{AC} представляет собой сумму энергий кулоновского и обменного взаимодействий

$$\begin{aligned} U_{AB}^- &= Q_{AB} + \alpha_{AB} \\ U_{BC}^- &= Q_{BC} + \alpha_{BC} \\ U_{AC}^- &= Q_{AC} + \alpha_{AC} \end{aligned} \quad (17.4)$$

С другой стороны, потенциальная энергия двухатомных молекул как функция межъядерного расстояния описывается хорошо известным уравнением Морса

$$U^- = D_e [e^{-2\beta(r-r_e)} - 2e^{-\beta(r-r_e)}] \quad (17.5)$$

где D_e — термодинамическая энергия диссоциации, β — спектроскопическая константа, r и r_e — текущее и равновесное межъядерные расстояния, соответственно. Для большинства двухатомных молекул численные значения этих параметров, необходимые для расчета по уравнению (17.5) потенциальной энергии как функции межъядерного расстояния, известны и приведены в справочниках и базах данных (см., например, справочник Е.Т. Денисова из списка литературы).

Если дополнительно принять, что кулоновская энергия составляет постоянную долю от общей энергии

$$\frac{Q_{AB}}{Q_{AB} + \alpha_{AB}} = \frac{Q_{BC}}{Q_{BC} + \alpha_{BC}} = \frac{Q_{AC}}{Q_{AC} + \alpha_{AC}} \approx 0,10 - 0,14. \quad (17.6)$$

то из уравнений (17.3)–(17.6) можно рассчитать энергию трехатомной системы для различных значений межъядерных расстояний между парами атомов $A-B$, $B-C$ и $A-C$, т.е. построить полную ППЭ.

Метод Лондона–Эйринга–Полани–Сато (ЛЭПС). Метод ЛЭП был модифицирован Сато, который вместо уравнений (17.4), отвечающих притяжению атомов, предложил использовать другие уравнения, которые соответствуют отталкиванию

$$\begin{aligned}
 U_{AB}^+ &= Q_{AB} - \alpha_{AB} \\
 U_{BC}^+ &= Q_{BC} - \alpha_{BC} \\
 U_{AC}^+ &= Q_{AC} - \alpha_{AC}
 \end{aligned}
 \tag{17.7}$$

Каждая из энергий отталкивания в (17.7) рассчитывается, по Сато, с помощью «антиморсовской» функции

$$U^+ = 0,5 \cdot D_e [e^{-2\beta(r-r_e)} + 2e^{-\beta(r-r_e)}] \tag{17.8}$$

Уравнения (17.3)–(17.5), (17.7) и (17.8) в совокупности решают поставленную задачу расчета ППЭ. Хотя метод ЛЭПС менее жестко параметризован, чем метод ЛЭП, они приводят к близким результатам.

Оба подхода — неэмпирический *ab initio* и полуэмпирический — позволяют по крайней мере в принципе теоретически рассчитать полную ППЭ и из ее профиля вдоль координаты реакции оценить величину энергии активации. В то же время с практической точки зрения для такой оценки вовсе не обязательно знать всю ППЭ — вполне достаточно иметь данные об изменении полной энергии системы только вдоль координаты реакции. Эта идея была реализована в одном из вариантов чисто эмпирических методов расчета критической энергии E_0 .

Метод «порядок связи–энергия связи» (ПСЭС). Сразу же отметим, что метод ПСЭС, хотя и относится, строго говоря, к эмпирическим, но в нем никак не используется собственно кинетическая информация, а только спектральные и структурные данные. Этот подход был разработан в 1960-х годах Джонстоном и Парром и основан на эмпирическом уравнении Полинга для органических молекул

$$r_n = r_s - 0,26 \ln n,$$

связывающим длину n -кратной r_n и одинарной r_s связей в алифатических углеводородах. Это эмпирическое уравнение в методе ПСЭС используется для описания непрерывных измене-

ний длин ($r_{n,BC}$ и $r_{n,AB}$), а также порядка (n_{BC} и n_{AB}) связей в ходе химической реакции



путем замены постоянного параметра r_s на величины равновесных межатомных расстояний $r_{e,BC}$ и $r_{e,AB}$

$$\begin{aligned} r_{n,BC} &= r_{e,BC} - 0,26 \ln n_{BC} \\ r_{n,AB} &= r_{e,AB} - 0,26 \ln n_{AB} \end{aligned} \quad (17.9)$$

Кроме того, в методе ПСЭС вводится предположение о том, что при непрерывном и согласованном изменении длин разрывающейся и образующейся связей в переходном состоянии сумма их порядков n_{AB} и n_{BC} остается постоянной и равной единице

$$n_{AB} + n_{BC} = 1 \quad (17.10)$$

Нетрудно заметить, что при условии (17.10) координата реакции задается в параметрическом виде, поскольку можно положить $n_{BC} = n$ и $n_{AB} = 1 - n$. Тогда, исключая параметр n из (17.9), получим уравнение для координаты реакции в явном виде

$$r_{AB} = r_{e,AB} - 0,26 \ln \{1 - \exp[(r_{e,BC} - r_{BC})/0,26]\} \quad (17.11)$$

Зависимость энергии связей $B \cdots C$ и $A \cdots B$ от их порядка в методе ПСЭС определяется уравнениями

$$\begin{aligned} D_{BC} &= D_{e,BC} n^{p_{BC}} \\ D_{AB} &= D_{e,AB} (1-n)^{p_{AB}} \end{aligned} \quad (17.12)$$

Здесь параметры p_{BC} и p_{AB} — *индексы порядка связи*, близкие по величине к единице и рассчитываемые по экспериментальным данным для взаимодействия атомов инертных газов.

Что касается взаимодействия атомов A и C , то между ними действуют силы не притяжения, а отталкивания, и поэтому здесь естественно использовать «антиморсовскую» функцию (17.8). В несколько упрощенном виде она определяется как

$$D_{AC} = D_{e,AC} e^{-\beta_{AC}(r_{e,AB} + r_{e,BC} - r_{e,AC})} [n(1-n)]^{0,26\beta_{AC}} \quad (17.13)$$

Таким образом, при движении трехатомной системы по координате реакции ее полная энергия в переходном состоянии складывается из трех энергий парного взаимодействия: энергий притяжения атомов $A \cdots B$ и $B \cdots C$ и энергии отталкивания $A \cdots C$

$$U_{ABC} = D_{BC} + D_{AB} - D_{AC}$$

Следовательно, величину U_{ABC} можно выразить как функцию одной переменной — порядка связи n

$$U_{ABC}(n) = D_{e,BC} n^{p_{BC}} + D_{e,AB} (1-n)^{p_{AB}} - D_{e,AC} e^{-\beta_{AC}(r_{e,AB} + r_{e,BC} - r_{e,AC})} [n(1-n)]^{0,26\beta_{AC}} \quad (17.14)$$

Поскольку в седловой точке эта функция максимальна, то из условия экстремума

$$\frac{dU_{ABC}(n)}{dn} = 0$$

находят порядок связи в этой точке n^\ddagger , а по нему из уравнения (17.14) — максимальное значение полной энергии U_{ABC}^\ddagger . Величина критической энергии E_0 , которая определяет энергию активации, представляет собой изменение энергии системы при ее «восхождении» от исходного уровня $D_{e,BC}$ до максимума в седловой точке

$$E_0 = U_{ABC}^\ddagger - D_{e,BC} \quad (17.15)$$

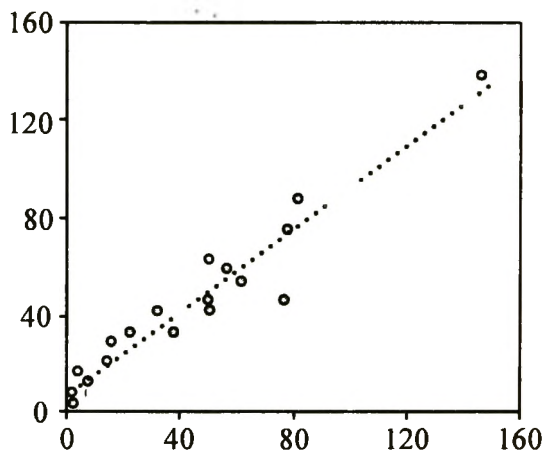


Рис. 17.9. Экспериментальные и рассчитанные методом ПСЭС величины энергий активации (кДж/моль) для элементарных реакций

Метод ПСЭС, несмотря на большое число произвольных предположений, дает в целом неплохую сходимость с экспериментальными данными, что хорошо видно из рис. 17.9

Глава 18

Бимолекулярные реакции и теория столкновений

Среди элементарных реакций наиболее распространенным типом процессов являются бимолекулярные реакции, в которых участвуют две частицы реагирующих веществ — атомов, молекул, радикалов, ионов и т.п. Для таких реакций не требуется специального обоснования вполне очевидное утверждение о соударении частиц как необходимом условии их химического взаимодействия. Естественно поэтому, что в теоретическом отношении бимолекулярные процессы изучены наиболее детально. Кроме того, подходы, разработанные для бимолекулярных процессов, широко используются при рассмотрении других типов одностадийных реакций — мономолекулярных и тримолекулярных.

18.1 Теория столкновений: общий подход

Теория бимолекулярных столкновений рассматривает вопросы о траекториях соударяющихся и рассеивающихся частиц, потенциалах межмолекулярного взаимодействия и обмене различными видами энергии, т.е. о ключевых проблемах элементарных физических и химических процессов.

Обычно рассматривают три типа молекулярных столкновений:

Упругие столкновения, в результате которых между частицами происходит обмен только кинетической энергией, в результате чего изменяются скорость и направление поступательного движения столкнувшихся частиц, но не внутренняя энергия — их квантовые состояния остаются неизменными.

Неупругие столкновения, приводящие к переходу части кинетической энергии во внутреннюю колебательно-вращательную энергию частиц, т.е. изменяются не только скорость и направление движения, но и квантовые состояния частиц при сохранении ими своей химической индивидуальности.

Реакционные столкновения, результатом которых является химическое превращение исходных частиц в продукты реакции.

Вероятность реализации каждого из этих типов столкновений для конкретных пар сталкивающихся частиц зависит от совокупности начальных условий и характера межмолекулярного взаимодействия, а также квантового состояния каждого из участников такого микроскопического события. Вполне понятно, что в рамках тех задач, которые ставятся в теории химической кинетики, наибольший интерес представляют столкновения второго и третьего типа, причем оценка вероятности химической реакции для данного двухчастичного соударения составляет основное содержание этого раздела химии.

Количественная оценка вероятности микроскопического события, представляющего собой превращение молекул реагентов с заданными кинетической энергией и внутренними квантовыми состояниями в продукты, может быть сопоставлена с экспериментальными данными лишь с применением специальной техники. Поэтому не менее важной задачей теории химической кинетики, как уже отмечалось, является переход от микроскопических характеристик реакционного столкновения индивидуальных пар частиц к расчетным константам

скорости, т.е. к статистически усредненным по всему ансамблю характеристикам макроскопических событий, которые обычно и сравнивают с данными эксперимента.

Рассмотрим сказанное выше на примере двухчастичных молекулярных столкновений. На рис.18.1 схематически дано расположение двух частиц A и B , имеющих массы m_A и m_B и радиусы r_A и r_B , соответственно, в начальный момент времени (а), когда частицы удалены друг от друга, и в момент их соприкосновения (б).

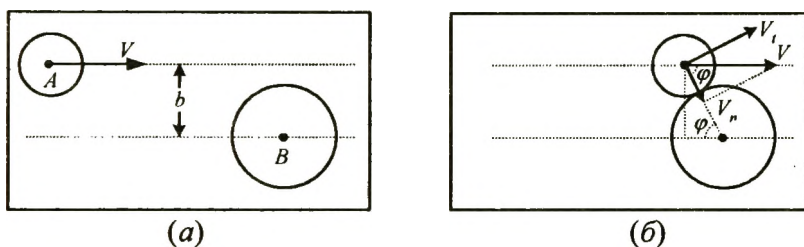


Рис. 18.1. Относительное расположение двух соударяющихся частиц A и B в (а) начальный момент и (б) в момент их соприкосновения (обозначения — см. текст)

Будем рассматривать соударение этих частиц в системе координат, начало которых совмещено с центром молекулы B . Начальное состояние частиц A и B , которым предстоит столкнуться, характеризуется величиной *относительной асимптотической скорости* V , с которой частица A перемещается в направлении неподвижной частицы B , и *прицельным параметром* b , определяемым как минимальное расстояние между направлением движения частицы A и центром частицы B . Относительную скорость V называют асимптотической, поскольку предполагается, что в начальный момент времени частицы A и B расположены достаточно далеко друг от друга и их взаимным притяжением или отталкиванием можно пренебречь.

Кинетическая энергия такой двухчастичной системы равна

$$\varepsilon = \frac{\mu V^2}{2}$$

где $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ — приведенная масса. Если рассматривать частицы A и B как *жесткие сферы*, то в момент соприкосновения расстояние между их центрами равно сумме радиусов

$$d = r_A + r_B$$

Вектор относительной скорости может быть разложен на две составляющие — тангенциальную, направленную по касательной к точке соприкосновения V_t и, следовательно, не вносящую никакого вклада в результат столкновения, и нормальную, направленную по линии центров V_n и играющую решающую роль в дальнейшем ходе событий. При этом соотношение величин V и V_n определяется из геометрии соприкосновения жестких сфер

$$\frac{V_n}{V} = \cos \varphi \cos \left(\arcsin \frac{b}{d} \right) = \left(1 - \frac{b^2}{d^2} \right)^{1/2}$$

Соотношение энергии столкновения по линии центров ε_n и полной кинетической энергии ε находится как отношение квадратов этих скоростей или

$$\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon} = \left(1 - \frac{b^2}{d^2} \right) \quad (18.1)$$

18.2 Упругие и неупругие столкновения

Если столкновение частиц A и B является упругим, то после соударения они разлетятся под углами и со скоростями, определяемыми законами сохранения кинетической энергии, углового момента и импульса, но их квантовые состояния после удара остаются неизменными. Если же соударение имеет неупругий характер, то за время столкновения часть кинетической энергии

может перейти во внутреннюю колебательно-вращательную энергию, и после разлета молекулы A и B находятся уже в иных квантовых состояниях, отличных от исходных.

Из простых геометрических соображений (см. рис. 18.1) вполне очевидно, что при отсутствии взаимодействия частиц A и B их столкновение как жестких сфер возможно, если величина прицельного параметра не превышает суммы их радиусов

$$b_{c,\max} = r_A + r_B.$$

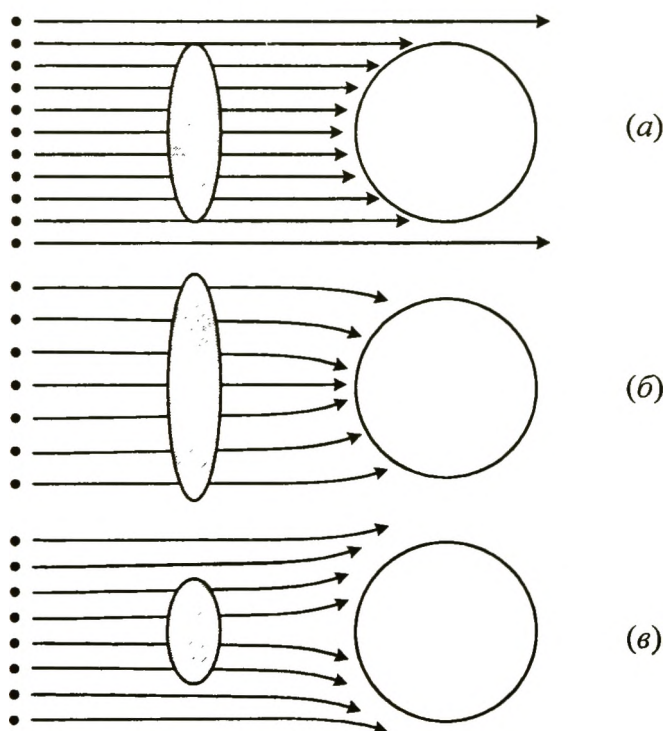


Рис. 18.2. Сечение соударения: a — при отсутствии взаимодействия между A и B , b — при притяжении и c — при отталкивании между ними

Возведя в квадрат обе части этого равенства и умножив их на π , получим основной параметр, используемый в газо-кинетической теории молекулярного рассеяния — *сечение соударения*

$$\sigma_c = \pi(r_A + r_B)^2$$

Наглядное представление о сечении соударения дает рис. 18.2а, где столкновение реальных частиц A и B представлено как соударение гипотетических «безразмерных» частиц M массой μ , движущихся со скоростью V относительно неподвижного сферического центра рассеяния, у которого площадь большого круга равна сечению соударения.

Такая картина, однако, является предельно упрощенной, и на самом деле сечение соударения может существенным образом зависеть от потенциала межмолекулярного взаимодействия частиц A и B , как это схематично показано на рис. 18.2б и в для столкновения разноименно и одноименно заряженных ионов. В свою очередь отклонение траекторий движения частиц от прямолинейных и, следовательно, характер рассеяния, а также величина сечения соударения зависят от скорости сближения частиц V : чем она больше, тем в меньшей степени межмолекулярное взаимодействие влияет на кривизну траектории, так что в пределе при $V \rightarrow \infty$ сечение соударения

$$\sigma_c \rightarrow \pi(r_A + r_B)^2$$

Конкретный вид зависимости сечения соударения от скорости довольно сложен, и эта задача решается в теории молекулярного рассеяния; в рамках же простой теории столкновений обычно полагают, что σ_c от V не зависит. Такое допущение позволяет легко рассчитать основные характеристики молекулярных столкновений — частоту столкновений и число двойных столкновений в единицу времени в единице объема. Если вновь обратиться к рис. 18.2, то легко видеть, что, по определению, все частицы, пролетающие через сечение соударения σ_c со скоростью V , претерпевают столкновения с центром рассеяния, и частота столкновений равна произведению $\sigma_c \cdot V$. Однако в реальных системах абсолютные величины относительных скоро-

стей молекул имеют значения, которые лежат в интервале от 0 до ∞ . Чтобы учесть это важное обстоятельство, необходимо перейти к *средним* значениям относительной скорости, которые для термодинамически равновесных систем вычисляются из распределения Максвелла–Больцмана

$$f(V) = 4\pi V^2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\mu V^2/2kT} \quad (18.2)$$

Среднее значение относительной скорости определим как

$$\langle V_r \rangle = \int_0^{\infty} V f(V) dV$$

Отсюда найдем, что средняя относительная скорость частиц A и B как функция температуры и приведенной массы равна

$$\langle V_r \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (18.3)$$

Если массы молекул одинаковы $m_A = m_B = m$, то $\mu = m/2$ и

$$\langle V_r \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{16kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{4kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

(коэффициент $1/2$ перед скобкой введен для того, чтобы не учитывать дважды каждое столкновение одинаковых частиц).

Величины сечения столкновений для частиц средних размеров обычно составляют несколько десятков Å^2 т.е. порядка 10^{-19} м^2 а средняя скорость относительного движения лежит в пределах 10^2 - $10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; поэтому частота столкновений

$$z_0 = \sigma_c \langle V_r \rangle = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

имеет порядок величины

$$z_0 \sim 10^{-16} - 10^{-17} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

или в обычной для химической кинетики размерности $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($M^1 \cdot c^{-1}$)

$$z_0 \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} (M^1 \cdot c^{-1})$$

Из размерности z_0 следует, что по своему физическому смыслу она соответствует константе скорости бимолекулярных столкновений. Поэтому общее число столкновений частиц A и B в единице объема в единицу времени равно

$$z_{AB} = z_0 n_A n_B,$$

где n_A и n_B — число частиц A и B в единице объема, м^{-3} или $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (M).

Концентрация частиц в газовой фазе при нормальных температуре (0°C , или 273 K) и давлении (1 атм , или $0,101 \text{ МПа}$) составляет $1/22,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; отсюда среднее число столкновений, которые в этих условиях испытывает молекула в единицу времени, составляет

$$n_c \sim (10^{11} - 10^{12})/22,4 \sim 10^9 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$$

а среднее время между столкновениями соответственно равно

$$\tau_c \sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ с}, \text{ или } 0,1 - 1 \text{ нс}.$$

18.3 Реакционные соударения и теория активных столкновений

Если при неупругом столкновении переход кинетической энергии во внутреннюю колебательно-вращательную энергию достаточен для преодоления потенциального барьера, разделяющего исходные вещества и продукты реакции, то реализу-

ется химическое превращение. Прежде чем найти условия реакционного соударения, попытаемся оценить длительность неупругого столкновения, исходя из очень грубой модели — проникновение частиц друг в друга на половину их диаметра с последующим возвратом к точке соприкосновения. Суммарный путь при сближении и удалении центров молекул оценим величиной около 0,5 нм. При средней скорости поступательного движения частиц около 500 м/с это займет порядка 10^{-12} с, или 1 пс, за которые атомы в молекулах успевают совершить несколько вращений и несколько десятков колебаний. С другой стороны, среднее время между двумя последовательными столкновениями (см. выше), которые испытывает молекула в газе, составляет величину на два порядка большую — 100 пс. Полученный результат имеет принципиальное значение, поскольку в течение этих 100 пс система может рассматриваться как консервативная, сохраняющая постоянными сумму кинетической и потенциальной энергии, а также величину импульса. Именно это обстоятельство позволяет проводить расчет динамики элементарных актов химических реакций на основе теоретической механики и квантово-химических моделей.

Напомним, что если пренебречь межмолекулярным взаимодействием между соударяющимися частицами, то кинетическая энергия столкновения по линии центров будет определяться уравнением

$$\epsilon_n = \left(1 - \frac{b^2}{d^2}\right) \cdot \epsilon \quad (18.4)$$

Она зависит от величины прицельного параметра b , и при «центральной» ударе (прицельный параметр $b = 0$, угол атаки $\varphi = 0$, $\cos\varphi = 1$) равна полной энергии, а при ударе «по касательной» ($b = d$, $\varphi = \pi/2$, $\cos\varphi = 0$) равна нулю (см. рис. 18.1б).

Центральным моментом в теории активных столкновений (ТАС) является следующее предположение: соударение двух

частиц приводит к химической реакции, если величина кинетической энергии столкновения по линии центров равна или превышает некоторое критическое значение

$$\varepsilon_{\eta} \geq \varepsilon_a \quad (18.5)$$

Предположим, что это условие выполняется при центральном ударе, когда $b = 0$ и вся кинетическая энергия может в принципе перейти в потенциальную. Если постепенно увеличивать прицельный параметр b при фиксированной общей энергии двухчастичной системы, то, начиная с некоторого порогового значения $b = b_{R,\max}$, условие (18.5) перестает выполняться и химическая реакция уже не может происходить. Это пороговое значение $b_{R,\max}$ можно найти из (18.4)

$$b_{R,\max}^2 = d^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon} \right) \quad (18.6)$$

Умножая обе части (18.6) на π , получим уравнение, которое определяет одно из основных понятий теории химической кинетики — *сечение химической реакции*

$$\sigma_R = \pi b_{R,\max}^2 = \pi d^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon} \right) \quad (18.7)$$

Наглядное представление о величине σ_R дает рис. 18.3, где, как и ранее, столкновения реальных частиц A и B рассматриваются в терминах столкновения квазичастиц M с центром рассеяния. Химическому превращению после соударения с центром рассеяния подвергаются только те частицы, которые проходят через сечение реакции (на рис. 18.3 их траектории изображены жирными стрелками).

В двух предельных случаях, соответствующих соотношению $\varepsilon_a \ll \varepsilon$ (либо критическая энергия очень мала, либо кинетическая энергия очень велика), сечение химической реакции определяется только геометрическими размерами частиц A и B , т.е. суммой их радиусов

$$\sigma_R = \pi d^2 = \pi(r_A + r_B)^2$$

Как видно из уравнения (18.7), сечение химической реакции является функцией переменной величины — полной кинетической энергии системы, которая в отсутствие межмолекулярного взаимодействия определяется только асимптотической относительной скоростью: чем выше последняя, тем больше величина σ_R .

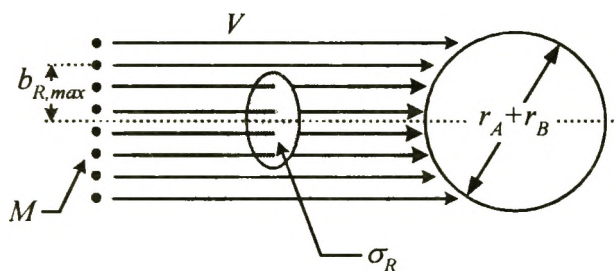


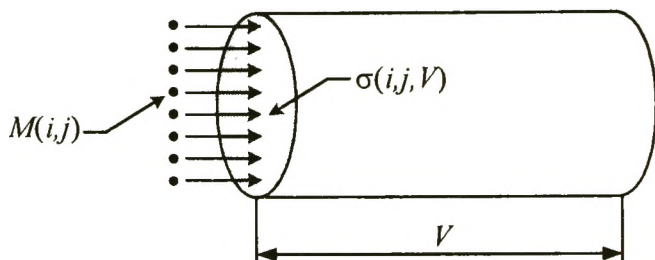
Рис. 18.3. Сечение химической реакции σ_R
(изображено заштрихованным кольцом)

Кроме того, в рассмотренной выше модели не учтено то важное обстоятельство, что внутренняя колебательно-вращательная энергия реагирующих частиц — их квантовое состояние — существенным образом влияет на результат столкновения. Действительно, чем на более высоком колебательном уровне находятся частицы A и B , тем меньше дополнительной энергии требуется для превращения их в продукты реакции. Поэтому величина сечения химической реакции будет также зависеть и от наборов внутренних квантовых чисел A и B ; обозначим эти наборы i и j , соответственно, и включим их в обозначение квазичастиц $M(i, j)$. Учитывая эти обстоятельства, будем в общем виде записывать сечение химической реакции как

$$\sigma_R = \sigma_R(i, j, V)$$

Рассмотрим теперь поток квазичастиц $M(i, j)$, проходящих в объем цилиндра, образующая которого равна V . через его

основание, равное сечению химической реакции $\sigma_R(i, j, V)$. Количество квазичастиц $M(i, j)$ в единице объема, по смыслу введения этого вспомогательного понятия, равно произведению концентраций реальных молекул A и B в квантовых состояниях i и j , соответственно, т.е. $n_{A(i)}n_{B(j)}$:



По определению сечения химической реакции все частицы, которые проходят через основание цилиндра $\sigma(i, j, V)$ в единицу времени, превращаются в продукты реакции; следовательно, произведение

$$V \times \sigma(i, j, V) \times n_{A(i)} \times n_{B(j)}, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \times \text{м}^2 \times \text{м}^{-3} \times \text{м}^{-3} = \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$$

равно скорости бимолекулярной химической реакции. Здесь первые два сомножителя представляют собой аналог частоты столкновений — частоту активных столкновений частиц $A(i)$ и $B(j)$ в i -м и j -м квантовых состояниях, приводящих к их превращению

$$z_{ij} = V \cdot \sigma(i, j, V), \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \quad (18.8)$$

В реальных реакционных системах относительная скорость поступательного движения частиц V изменяется в интервале от 0 до ∞ , поэтому уравнение (18.8) определяет дифференциальную константу скорости $\delta k_{i,j}$, соответствующую узкому интервалу — от V до $V + dV$

$$\delta k_{i,j} = V \cdot \sigma(i, j, V) f(i, j, V) dV.$$

где $f(i, j, V)$ — плотность вероятности распределения квазичастиц $M(i, j)$ по относительным скоростям. Откуда

$$k_{i,j} = \int_0^{\infty} V \sigma(i, j, V) f(i, j, V) dV \quad (18.9)$$

Уравнение (18.9) определяет *микроскопическую константу скорости*, статистически усредненную по всему интервалу относительных скоростей частиц A и B .

Далее, введем величины мольных долей частиц A и B в i -м и j -м квантовых состояний — $x_{A(i)}$ и $x_{B(j)}$ так что

$$n_{A(i)} = x_{A(i)} \cdot n_A \text{ и } n_{B(j)} = x_{B(j)} \cdot n_B,$$

где n_A и n_B — общие концентрации частиц A и B . Кроме того, определим *макроскопическую константу скорости* как

$$k_{\sigma} = \sum_i \sum_j x_{A(i)} x_{B(j)} k_{i,j} \quad (18.10)$$

Из (18.9) и (18.10) получаем

$$k_{\sigma} = \sum_i \sum_j x_{A(i)} x_{B(j)} \int_0^{\infty} V \sigma(i, j, V) f(i, j, V) dV \quad (18.11)$$

Если сделать физически вполне разумное предположение, что функция распределения частиц по скоростям одинакова для всех доступных квантовых состояний

$$f(i, j, V) = f(V),$$

то в (18.11) суммирование можно внести под знак интегрирования

$$k_{\sigma} = \int_0^{\infty} V \left[\sum_i \sum_j x_{A(i)} x_{B(j)} \sigma_R(i, j, V) \right] f(V) dV,$$

и тогда, введя обозначение для полного сечения химической реакции

$$\sigma_R(V) = \sum_i \sum_j x_{A(i)} x_{B(j)} \sigma_R(i, j, V),$$

окончательно получим

$$k_{\sigma} = \int_0^{\infty} V \sigma_R(V) f(V) dV \quad (18.12)$$

Уравнение (18.12) является основным в теории активных столкновений, и его можно непосредственно использовать для расчета величин k_{σ} , если задать функции $\sigma_R(V)$ и $f(V)$ в явном виде или определить их экспериментально, например методом молекулярных пучков.

18.4 Простая теория активных столкновений. Уравнение Траутца-Льюиса

Используем первый из этих путей, задав сечение химической реакции в виде (18.7), а функцию распределения — равновесным распределением Максвелла–Больцмана (см. выше раздел 18.1). Введя обозначение

$$x = \frac{\mu V^2}{2kT} = \frac{\epsilon}{kT}$$

получим из (18.12)

$$k_{\sigma} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} x \sigma_R(x) e^{-x} dx \quad (18.13)$$

Первый множитель в уравнении (18.13) является, как и в случае простого рассеяния без реакции, средней относительной скоростью поступательного движения частиц в газе.

Имея в виду введенное ранее условие, что химическая реакция между соударяющимися частицами происходит, если кинетическая энергия столкновения по линии центров ϵ_n в

момент соприкосновения равна или превышает некоторое критическое значение ε_a , мы можем функцию $\sigma_R(x)$ определить следующим образом:

$$\sigma_R(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } \varepsilon_n < \varepsilon_a \\ \pi d^2 (1 - \varepsilon_a / \varepsilon_n), & \text{если } \varepsilon_n \geq \varepsilon_a \end{cases}$$

Подставляя в (18.13) $x = \varepsilon/kT$ и последнее выражение для $\sigma_R(x)$, получим

$$\begin{aligned} k_\sigma &= \pi d^2 \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{kT} \cdot \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon} \right) \cdot e^{-\varepsilon/kT} \cdot d \frac{\varepsilon}{kT} = \\ &= \pi d^2 \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT} \cdot e^{-(\varepsilon + \varepsilon_a - \varepsilon_a)/kT} \cdot d \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{kT} = \\ &= \pi d^2 \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-\varepsilon_a/kT} \int_0^\infty z e^{-z} dz \end{aligned}$$

Поскольку интеграл

$$\int_0^\infty z e^{-z} dz = \Gamma(2) = 1$$

и поэтому

$$k_\sigma = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon_a/kT} \quad (18.14)$$

Нетрудно заметить, что первый множитель в (18.14) соответствует величине сечения соударения σ_c , и, следовательно, предэкспонента в этом уравнении представляет собой общую частоту всех столкновений (фактор соударений). Тогда экспоненциальный множитель по своему физическому смыслу передает долю активных столкновений, а все уравнение в целом — частоту активных столкновений, каждое из которых приводит к химической реакции.

Размерность величины k_{σ} системе СИ соответствует $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ что не совсем удобно для практических расчетов. Поэтому, если в уравнение (18.14) ввести число Авогадро N_A и коэффициент пересчета м^3 в дм^3 (л), оно примет вид

$$k_{\sigma} = 10^3 N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (18.15)$$

который дает уже более привычную размерность константы скорости бимолекулярной химической реакции — $\text{М}^1 \cdot \text{с}^{-1}$

Это уравнение, сыгравшее выдающуюся роль в развитии химической кинетики, было впервые получено М. Траутцем (Германия) в 1916 г. и У Льюисом (Англия) в 1918 г., хотя и отличным от изложенного выше способом. В период Первой мировой войны и сразу же после нее обмен научной информацией между воюющими странами был крайне затруднен, так что ни Траутц, ни Льюис не знали о работах друг друга и получили это уравнение совершенно независимо. Поэтому оно и носит имя обоих ученых — *уравнение Траутца–Льюиса*.

Значение уравнения Траутца–Льюиса состояло прежде всего, в том, что оно указало реальный, хотя и полуэмпирический, путь теоретического расчета скоростей химических реакций на основе молекулярных постоянных реагирующих частиц — их размеров и масс. Полуэмпирический характер такого расчета связан с тем, что третий параметр уравнения (18.14) — критическую энергию ε_a — необходимо было брать из эксперимента, поскольку теория активных столкновений не указывала никакого пути для ее оценки.

Тем не менее результаты расчета k_{σ} , которые привел в своей статье Льюис для реакции разложения йодида водорода, оказались поразительно близкими к экспериментальному значению

$$\text{теория: } 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ М}^1 \cdot \text{с}^{-1}$$

$$\text{эксперимент: } 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ М}^1 \cdot \text{с}^{-1}$$

Следует, однако, заметить, что такое совпадение было простой случайностью, и расчеты, проведенные для других реакций, давали плохое согласие с экспериментом, зачастую на несколько порядков величины, о чем будет сказано ниже.

Не менее важным для развития теоретических представлений в химической кинетике было то обстоятельство, что Траутцу и Льюису удалось не только вполне естественным, а не интуитивно-эмпирическим путем ввести больцмановский множитель в выражение для константы скорости, но и впервые объяснить температурную зависимость предэкспоненциального множителя, которую неоднократно обнаруживали в достаточно точных экспериментах. В самом деле, в уравнении Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E_A/RT} \quad (18.16)$$

температурная зависимость константы скорости определяется только экспоненциальным множителем, т.е. величиной аррениусовской энергии активации E_A ; предэкспоненциальный множитель считается параметром, не зависящим от температуры. В уравнении же Траутца–Льюиса предэкспонента включает среднюю относительную скорость молекул, которая пропорциональна \sqrt{T} . Поэтому, хотя величина E_a по своему физическому смыслу полностью аналогична аррениусовской энергии активации E_A , однако по численному значению отличается от нее. Действительно, из уравнений (18.15) и (18.16) следует, что

$$-R \frac{d \ln k_a}{d(1/T)} = E_a + \frac{1}{2} RT \quad \text{и} \quad -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = E_A,$$

откуда получаем соотношение

$$E_A = E_a + \frac{1}{2} RT \quad (18.17)$$

Как правило, энергии активации химических реакций составляют от 50 до 200 кДж/моль, поэтому разница величин E ,

и E_a в 2–4 кДж/моль при 500–1000 К лежит в пределах экспериментальных ошибок. В то же время для расчетов с помощью уравнения (18.15) даже такие небольшие различия весьма существенны, поскольку величина E_a входит в экспоненту.

Здесь следует обратить внимание читателя на одно кажущееся противоречие, к которому приводит соотношение (18.17): разность величин E_A и E_a является линейной функцией температуры, хотя каждая из них в отдельности является параметром, не зависящим от нее. В действительности, анализ уравнения Траутца–Льюиса показывает, что в аррениусовских координатах зависимость $\ln k_\sigma$ от $1/T$ не является линейной из-за наличия \sqrt{T} в предэкспоненте. Между тем, как уже отмечалось в части I, случайные ошибки кинетического эксперимента таковы, что они не позволяют выявить эту нелинейность, и его результаты всегда или почти всегда аппроксимируют прямой в координатах уравнения Аррениуса, приближенно полагая $E_A = \text{const}$. Поэтому слагаемое $RT/2$ в соотношении (18.17) не более, чем поправка к экспериментальному значению E_A при расчете величины E_a для данной температуры T .

Отметим еще один важный момент, связанный с уравнением Траутца–Льюиса (18.15). При величинах энергии активации $E_a \ll RT$, например при бимолекулярной рекомбинации свободных радикалов,

$$k_{\sigma, \max} \cong 10^3 N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = 6,02 \cdot 10^{26} \pi d^2 |V_r| \quad (18.18)$$

Уравнение (18.18) соответствует фактору соударений, т.е. предельному значению константы скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе. Действительно, экспериментальные константы скорости для реакций некоторых органических радикалов при 25 °С довольно близки к частотам столкновений (см. выше):

Реакция	$k_{\text{эксп.}}, M^{-1} \cdot c^{-1}$
$CH + N_2O$	$5,1 \cdot 10^{10}$
$CH + CS_2$	$1,8 \cdot 10^{11}$
$CH_3 + CH_3$	$4,0 \cdot 10^{10}$
$C_2H_5 + C_2H_5$	$2,0 \cdot 10^{10}$

Таким образом, использование уравнения Траутца–Льюиса для теоретического расчета константы скорости требует, как отмечено выше, знания численных значений трех величин: размера молекул, их приведенной массы и критической энергии. Если об определении последней величины из опытных данных уже было сказано выше, а расчет приведенной массы не вызывает затруднений, то на способах оценки молекулярных размеров следует остановиться специально.

Для газовых молекул так называемый газокинетический диаметр может быть рассчитан из данных по вязкости газов, а также по значению критических давлений и температур. Вполне удовлетворительные результаты дает оценка размеров частиц по мольным объемам вещества в жидком или твердом состоянии. Следует, однако, отметить, что значения размеров молекул, определенные различными способами, могут довольно сильно отличаться. Кроме того, для газов была экспериментально установлена зависимость диаметров молекул (*нм*) от температуры:

Температура	298	500	1000	2000 K
H_2	0,297	0,269	0,247	0,235
O_2	0,360	0,338	0,320	0,311
Cl_2	0,543	0,480	0,428	0,399

Наконец, как можно было заметить, при выводе уравнения (18.14) мы принимали величину относительной скорости постоянной, что вполне оправдано, когда сталкивающиеся частицы находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимодействием можно пренебречь. Такое допущение экви-

валентно предположению, что сечение химической реакции определяется только двумя параметрами — асимптотической скоростью и суммой радиусов молекул. В действительности это не так, и на малых расстояниях, а тем более в момент соприкосновения частиц? их межмолекулярное взаимодействие может весьма существенно влиять и на геометрию соударения, и на его энергию.

Таким образом, при расчете численных значений констант скорости с помощью уравнения Траутца–Льюиса наибольшую ошибку в результат может вносить неопределенность сечения химической реакции. Однако этой неопределенностью не ограничивались трудности, возникавшие при использовании простой теории столкновений для оценки констант скорости. Действительно, многочисленные расчеты на основе уравнения Траутца–Льюиса, которые были проведены для большего числа реакций, выявили различия между теоретическими и расчетными величинами, доходившими до многих порядков. Кроме того, обнаружилось, что, чем сложнее устроены реагирующие частицы, тем сильнее отличались результаты теории и эксперимента. Это хорошо видно из данных табл. 18.1, где сопоставлены величины предэкспоненциальных множителей, рассчитанных на основе простой теории столкновений и определенных экспериментально. Вполне очевидно, что столь большие расхождения опытных величин A и их оценок на основании теории столкновений не могли быть связаны только с плохой аппроксимацией сечения реакции — по диаметрам молекул. Сама же теория столкновений никаких рациональных объяснений таким большим различиям не могла дать, и поэтому ввели некоторый поправочный коэффициент P — *стерический множитель (фактор)* для согласования опытных и расчетных величин. Введение стерического множителя обосновывали тем, что для больших молекул необходима вполне определенная их пространственная ориентация в мо-

мент столкновения, вероятность реализации которой может существенно отличаться от единицы; отсюда и заметное занижение наблюдаемых скоростей химических реакций.

Таблица 18.1

**Сопоставление опытных и расчетных величин
предэкспоненты ($M^1 \cdot c^{-1}$) для некоторых
бимолекулярных реакций**

Реакция	$\lg A_{\text{опыт}}$	$\lg A_{\text{расч.}}$	$A_{\text{опыт}} / A_{\text{расч.}}$
$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	10,6	10,7	≈ 1
$NO + O_3 \rightarrow NO_3 + O$	9,8	10,8	10^{-1}
$NO + NO_2Cl \rightarrow NOCl + NO_2$	8,9	10,9	10^{-2}
$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7$	н/д	н/д	10^{-3}
$F_2 + ClO_2 \rightarrow FClO_2 + F$	7,5	10,7	$6 \cdot 10^{-4}$
$C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow \text{цикло-}C_6H_{10}$	н/д	н/д	$4 \cdot 10^{-5}$
$\text{цикло-}C_5H_6 \rightarrow \text{димер}$	н/д	н/д	$3 \cdot 10^{-7}$

Примечание. н/д — нет данных.

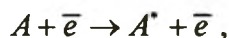
Между тем, никаких путей для оценки величин P теория столкновений не предлагала. Тем более что приведенное выше обоснование стерического фактора не могло объяснить расхождений опыта и теории в другую сторону — так называемым быстрым реакциям, где величина P была не меньше, а больше единицы. Так, реакция атома К с молекулой Br_2 протекала в 5 раз быстрее, чем это следовало из теории столкновений.

Все отмеченные выше недостатки и трудности простой теории активных столкновений связаны с большим количеством приближений и допущений, которые были использованы в модели жестких сфер, но далеко не адекватно передавали реальные свойства реагирующих молекул. Это, однако, не означает, что теория столкновений неверна в принципе, и к ней

следует относиться лишь как к давно пройденному этапу в истории химической кинетики. В действительности, плохо согласуются с экспериментом результаты применения ее в упрощенном модельном варианте, т.е. в виде уравнения Траутца–Льюиса. Если же обратиться к общему уравнению теории столкновений (запишем его еще раз)

$$k_{\sigma} = \int_0^{\infty} V \sigma_R(V) f(V) dV$$

и не ограничиваться простыми моделями для задания подинтегральных функций, то оказывается, что в действительности оно является весьма гибким и легко адаптируется к решению конкретных задач. Так, расчеты по уравнению (18.10) констант скорости элементарных процессов электронного возбуждения молекул



для которых опытным путем установлено, что

$$\sigma_R = \text{const}(\epsilon - \epsilon_a)^{1/2},$$

дают во многих случаях хорошее совпадение с экспериментом. То же следует сказать и о процессах ионизации молекул электронным ударом



Наконец, для ион-молекулярных реакций, которые реализуются в масс-спектральных экспериментах, таких как



сечение реакции

$$\sigma_R = \text{const}/\epsilon^{1/2}$$

В этом случае теория столкновений предсказывает независимость константы скорости реакции от температуры, что и наблюдается для такого типа реакций.

Наконец, теория столкновений и ее основные понятия, такие как сечение реакции, широко используются при анализе и интерпретации экспериментальных данных, полученных методом молекулярных пучков; в частности, устанавливается зависимость σ_R от вращательных и колебательных квантовых состояний реагентов.

18.5 Теорема Толмена–Фаулера–Гуггенгейма

Выше уже упоминалось о том существенном вкладе, который внесла теория столкновений в развитии общих концепций химической кинетики. Иллюстрацией этого утверждения является так называемая теорема Толмена–Фаулера–Гуггенгейма, из которой следует, что величина энергии активации есть разница между средней энергией вступивших в реакцию молекул и средней энергией всех молекул. В ее основе лежит общее уравнение теории столкновений для процессов, в которых не нарушается равновесное распределение частиц по энергиям, т.е. уравнение

$$k_{\sigma} = \left[\frac{g}{\pi \mu (kT)^3} \right]^{1/2} \int_0^{\infty} \epsilon \sigma_R(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon,$$

полученное из (18.12) после подстановки в него $x = \epsilon / kT$. В расчете на одну молекулу аррениусовская энергия активации

$$\epsilon_A = kT^2 \frac{d \ln k_{\sigma}}{dT}.$$

отсюда получаем

$$\varepsilon_A = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon^2 \sigma(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} \varepsilon \sigma(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon} - \frac{3}{2} kT \quad (18.19)$$

Поскольку сечение химической реакции $\sigma_R(\varepsilon)$ равно нулю, если кинетическая энергия столкновения по линии центров меньше критического значения, то первое слагаемое в уравнении (18.19) соответствует средней энергии только тех активных молекул A^* , столкновения которых приводят к химической реакции, а второе — средней поступательной энергии всех молекул A , т.е.

$$\varepsilon_A = \bar{\varepsilon}^* - \bar{\varepsilon}$$

что доказывает сформулированное выше утверждение.

Глава 19

Мономолекулярные реакции

Прежде чем рассмотреть кинетику мономолекулярных реакций, необходимо уточнить сам термин «мономолекулярные» применительно к тем процессам, о которых пойдет речь. Как будет видно из дальнейшего, при термическом характере активации такие реакции не могут протекать в одну стадию и, следовательно, являются реакциями сложными. Поэтому, несмотря на традиционное и широкое использование этого термина, здесь его употребление не вполне корректно, и в теории химической кинетики под мономолекулярными обычно подразумевают реакции, в которых участвует только одно исходное вещество.

В истории химической кинетики мономолекулярные реакции занимают особое место. Теоретические дискуссии по поводу этих процессов начались еще задолго до того, как была экспериментально найдена первая действительно мономолекулярная реакция. Вант-Гофф, изучая разложение арсина AsH_3 и фосфина PH_3 в газовой фазе, считал эти реакции истинно мономолекулярными; однако позже он сам же обнаружил, что разложение этих соединений происходит не в объеме реакционного сосуда, а на его стенках. В начале 1920-х годов Даниэльс и Джонстон полагали, что они открыли мономолекулярную реакцию — разложение N_2O_5 , но и здесь позже был

установлен сложный характер процесса. Лишь в 1922 г. Траутц и Винклер открыли и исследовали первую истинно мономолекулярную газофазную реакцию – изомеризацию циклопропана в пропилен. В 1924–1927 гг. обнаружили еще три мономолекулярные реакции: термическую диссоциацию молекулярного брома, разложение хлористого сульфурила и изомеризацию пинена в лимонен.

Между тем, с точки зрения теории активных столкновений, которая к этому периоду уже получила широкую известность, совершенно неясным представлялся способ активация частиц в мономолекулярных процессах. В связи с развернувшейся дискуссией по поводу механизма активации в этих реакциях Ж. Перрен в 1919 г. высказал радиационную гипотезу, согласно которой молекулы получают дополнительную энергию в виде излучения от нагретых стенок реакционного сосуда. Хотя конкретные примеры мономолекулярных процессов еще не были известны, Перрен аргументировал свою точку зрения следующим образом. В химических реакциях, для которых экспериментально обнаруживается первый кинетический порядок, вероятность превращения молекулы субстрата не зависит от давления в системе; следовательно, даже одна молекула субстрата, оказавшаяся в единственном числе в реакционном сосуде, должна в конце концов превратиться в продукты. Здесь, однако, уместно вспомнить одно очень яркое высказывание, принадлежащее выдающемуся английскому биологу XIX века Т. Гексли: «Умерщвление прекрасной гипотезы мерзким фактом являет собой величайшую трагедию науки». И такой «мерзкий факт» вскоре явился химикам: после открытия и исследования мономолекулярных реакций было совершенно однозначно установлено, что при малых давлениях эти реакции имеют вовсе не первый, а второй кинетический порядок.

19.1 Теория Линдемана

Еще до открытия истинных мономолекулярных реакций радиационная теория оживленно обсуждалась в научных кругах, и в конце сентября 1921 г. в Лондоне на заседании Фарадеевского общества профессор Оксфордского университета Ф. Линдеман, выступая с критикой радиационной теории, предложил свою оригинальную гипотезу о путях активации частиц в мономолекулярных реакциях (первая публикация доклада Линдемана относится к 1922 г.). А несколькими днями (!) позже, в начале октября 1921 г., Й. Христиансен в Копенгагене защищал докторскую диссертацию, в которой он высказал совершенно аналогичные предположения, касающиеся механизма мономолекулярных реакций. Истории, однако, было угодно распорядиться так, что эта теория, на которой базируются все современные представления о мономолекулярных реакциях, получила имя только одного ученого — *теория (схема, модель) Линдемана*.

В основе схемы Линдемана лежит предположение о том, что первой стадией этих реакций является, строго говоря, не химическая реакция, а столкновительное взаимодействие — бимолекулярное соударение реагента A с *любой* частицей (с инертным газом, продуктом реакции и с другой молекулой A в том числе), которое при благоприятных обстоятельствах приводит к ее активации, т.е. приобретению энергии, достаточной для перехода через потенциальный барьер,



Далее активная молекула A^* может еще раз столкнуться с M и дезактивироваться, причем в отличие от (19.1) *каждое* столкновение приводит к дезактивации



Последнее предположение физически означает равенство константы k_{-1} средней частоте бимолекулярных столкновений z_0 , которую легко найти из молекулярно-кинетической теории. Если, однако, такое дезактивирующее столкновение запаздывает, то активная молекула A^* может превратиться в продукты реакции



Таким образом, центральным моментом в схеме Линдемана является идея о бимолекулярных столкновениях как о единственно возможном пути термической активации частиц реагента в мономолекулярных (односубстратных) реакциях.

Используем метод стационарных концентраций и найдем кинетическое уравнение реакции, исходя из записанных выше стадий (19.I–19.III) и полагая, что в них $M = A$. Поскольку концентрация активных молекул A^* весьма мала, то можно считать ее стационарной

$$\begin{aligned} \frac{d[A^*]}{dt} &= r_1 - r_{-1} + r_2 = \\ &= k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0 \end{aligned} \quad (19.1)$$

откуда найдем

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} \quad (19.2)$$

Тогда скорость реакции, определяемая по расходу реагента A или накоплению продукта P , равна

$$W = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} \quad (19.3)$$

Если давление, а следовательно, и концентрация $[A]$ достаточно велики, так что $k_{-1}[A] \gg k_2$, то уравнение (19.3) перейдет в

$$W = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A], \quad (19.4)$$

т.е. в кинетическое уравнение, отвечающее первому порядку по концентрации реагента A . Напротив, при малых давлениях, когда $k_2 \gg k_{-1} [A]$,

$$W = k_1 [A]^2 \quad (19.5)$$

и реакция имеет второй кинетический порядок.

Физический смысл этих двух предельных случаев, которым соответствуют кинетические уравнения (19.4) и (19.5), вполне ясен в рамках схемы Линдемана. При малых давлениях вероятность бимолекулярных столкновений невелика, и именно эта стадия является лимитирующей — скорость всего процесса растет пропорционально квадрату концентрации. При больших давлениях, напротив, скорости активации и дезактивации достаточно велики, и лимитирующей стадией становится собственно химическое превращение, а первые две быстрые стадии обеспечивают квазиравновесное распределение частиц по энергиям; здесь скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации. Следует также отметить, что во втором случае отношение k_1/k_{-1} в кинетическом уравнении (19.4) является просто константой равновесия процесса активации.

Таким образом, схема Линдемана предполагала единый для всех химических реакций с термическим характером активации путь приобретения реагентами избыточной энергии через бимолекулярные столкновения, и в этом состоял ее первый важнейший результат. Во-вторых, она вполне естественным путем объясняла, почему в мономолекулярных реакциях при варьировании давления в реакционной системе наблюдается изменение кинетического порядка. Если записать уравнение (19.3) в несколько ином виде

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1} [A]} = \frac{k_2 (k_1 / k_{-1}) [A]}{k_1 / k_{-1} + [A]} \cdot [A] = \\
 &= \frac{k_\infty [A]}{k_1 / k_{-1} + [A]} \cdot [A] = k' [A]
 \end{aligned}
 \tag{19.6}$$

где

$$k_\infty = k_2 (k_1 / k_{-1}), \tag{19.7}$$

то это же обстоятельство может быть отражено в виде зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации

$$k' = \frac{k_\infty [A]}{k_2 / k_{-1} + [A]} \tag{19.8}$$

Общий вид зависимости $k' = f([A])$ приведен на рис. 19.1.

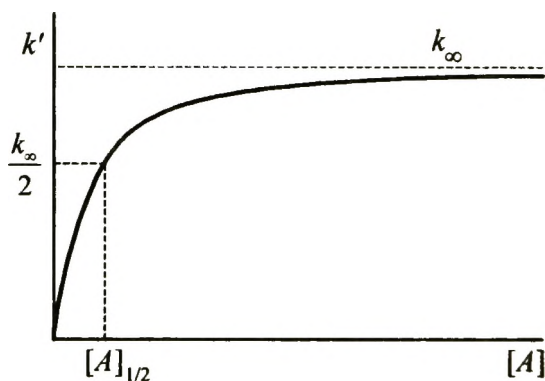


Рис. 19.1. Зависимость наблюдаемой константы скорости мономолекулярной реакции от концентрации реагирующего вещества

Кривые такого типа получали неоднократно, когда исследовали кинетику мономолекулярных реакций в широком интервале концентраций исходных веществ или общих давлений. Эти экспериментальные результаты могли рассматриваться как хорошее качественное подтверждение правильно-

сти схемы, предложенной Линдеманом для мономолекулярных реакций.

В то же время детальный количественный анализ констант скорости в модели Линдемана, определенных на основании кинетических экспериментов, почти сразу же обнаружил существенные расхождения теоретических и опытных величин. В частности, опытным путем можно было установить, при какой концентрации реагента или общем давлении имеет место переход от первого кинетического порядка ко второму; эта концентрация $[A]_{1/2}$ соответствует значению $k' = k_{\infty}/2$. С другой стороны, из (19.8) следует, что

$$[A]_{1/2} = k_2 / k_{-1} = k_{\infty} / k_1 \quad (19.9)$$

Поскольку k_1 в рамках схемы Линдемана является константой скорости бимолекулярной реакции (19.1), то ее вычисляли по уравнению Траутца–Льюиса и далее, найдя теоретическое значение $[A]_{1/2}$, сравнивали его с экспериментальной величиной. Результат сравнения был не в пользу теории: при варьировании давления первый порядок реакции наблюдали при значительно меньших давлениях, чем предсказывала теория. Иначе говоря, расчетная величина k_1 была очень сильно занижена, в некоторых случаях на несколько порядков. В рамках теории столкновений такой результат означал, что столь же значительны различия между истинными и расчетными величинами сечения химической реакции. Такие существенные различия представлялись маловероятными, если исходить из простой модели столкновений, где реагирующие молекулы рассматриваются как бесструктурные жесткие сферы и где единственным источником активации реагентов является их поступательная энергия, а доля активных столкновений определяется критическим значением кинетической энергии столкновения по линии центров.

19.2 Теория Хиншельвуда

Первым, кто понял некорректность бесструктурных моделей реагирующих молекул, был Хиншельвуд. Он обратил внимание на то обстоятельство, что классический больцмановский множитель $e^{-\varepsilon/kT}$, входящий в уравнение Траутца–Льюиса соответствует распределению по энергиям молекул с двумя поступательными степенями свободы, т.е. когда энергия молекулы выражена через два квадратичных члена.

Действительно, доля молекул A , у которых поступательная (трансляционная) энергия *одномерного* движения попадает в узкий интервал $\varepsilon_x, \varepsilon_x + d\varepsilon_x$, равна

$$\frac{dN_x}{N} = \frac{1}{(\pi kT)^{1/2}} \cdot \varepsilon_x^{-1/2} e^{-\varepsilon_x/kT} d\varepsilon_x \quad (19.10)$$

Здесь кинетическая энергия передается только одним квадратичным членом $\varepsilon_x = mV_x^2/2$, где m — масса молекулы и V_x — скорость вдоль оси x . Отсюда доля молекул A с энергией $\varepsilon_x \geq \varepsilon^*$

$$\frac{N^*(\varepsilon_x \geq \varepsilon^*)}{N} = \frac{1}{(\pi kT)^{1/2}} \cdot \int_{\varepsilon^*}^{\infty} \varepsilon_x^{-1/2} e^{-\varepsilon_x/kT} d\varepsilon_x \quad (19.11)$$

где N — общее число всех молекул, движущихся вдоль оси x . Интеграл в правой части (19.11) выражается через сумму ряда

$$\frac{N^*(\varepsilon_x \geq \varepsilon^*)}{N} = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j (\varepsilon^*/kT)^{(2j+1)/2}}{j!(2j+1)} \quad (19.12)$$

Когда рассматривается *двумерное движение* вдоль осей x и y , то вероятность каждого из независимых событий, т.е. попадания кинетической энергии в узкие интервалы $\varepsilon_x, \varepsilon_x + d\varepsilon_x$ и $\varepsilon_y, \varepsilon_y + d\varepsilon_y$, определяются двумя уравнениями типа (19.10); ве-

роятность же *одновременного* попадания в эти интервалы будет равна произведению вероятностей этих независимых событий

$$\frac{dN_{x,y}}{N} = \frac{1}{(\pi \epsilon_x \epsilon_y kT)^{1/2}} \cdot e^{-\epsilon_x/kT} \cdot e^{-\epsilon_y/kT} \quad (19.13)$$

Теперь найдем вероятность того, что $\epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y$ попадает в интервал $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$, не накладывая никаких условий на распределение энергии между ϵ_x и ϵ_y

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= \frac{1}{\pi kT} \int_0^\epsilon \epsilon_x^{-1/2} (\epsilon - \epsilon_x)^{-1/2} e^{-\epsilon_x/kT} e^{-(\epsilon - \epsilon_x)/kT} d\epsilon_x d\epsilon = \\ &= \frac{e^{-\epsilon/kT} d\epsilon}{\pi kT} \int_0^\epsilon \epsilon_x^{-1/2} (\epsilon - \epsilon_x)^{-1/2} d\epsilon_x \end{aligned} \quad (19.14)$$

Поскольку интеграл в правой части (19.14) равен π , то

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\epsilon/kT} d\epsilon}{kT} \quad (19.15)$$

Таким образом, в случае двумерного движения, т.е. движения на плоскости, доля молекул с энергией $\epsilon \geq \epsilon^*$ равна

$$\frac{N(\epsilon \geq \epsilon^*)}{N} = \frac{1}{kT} \int_{\epsilon^*}^{\infty} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = e^{-\epsilon^*/kT} \quad (19.16)$$

Следовательно, экспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса есть не что иное, как доля молекул, кинетическая энергия которых превышает некоторое критическое значение ϵ^* . Следует отметить, что этот результат неслучаен, поскольку задача о столкновениях молекул является двумерной, и в ней рассматриваются только две поступательные степени свободы (см. книгу Эйринга и соавт. из списка литературы).

Главная идея Хиншельвуда заключалась в том, что помимо кинетической энергии, которая в результате неупругих

столкновений переходит во внутреннюю вращательно-колебательную энергию молекул, эти молекулы сами по себе обладают определенным запасом собственной внутренней энергии; она в принципе также может быть использована для активации. Это предположение вносит существенные коррективы в простую схему Линдемана. В отличие от последней, где протекание реакции обуславливается превышением кинетической энергией столкновения по линии центров над некоторым пороговым уровнем ε_a , модель Хиншельвуда рассматривает другое, более общее условие: этот порог может быть превышен молекулой A^* не только за счет энергии столкновения, но и путем перераспределения ее собственной энергии колебаний.

Что касается второй стадии схемы Линдемана — столкновительной дезактивации, а также третьей стадии — химического превращения, то их константы в теории Хиншельвуда принимаются существенно постоянными.

Итак, по Хиншельвуду, после бимолекулярного столкновения частица A активируется в узкий интервал энергий $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$



Если в столкновительной активации принимает участие f колебательных степеней свободы молекулы, то для каждой из них энергия выражается двумя квадратичными членами, соответствующими кинетической и потенциальной энергии осциллятора. Тогда полной колебательной и поступательной энергии, участвующей в этом процессе, отвечают

$$s = 2f + 2 \quad (19.17)$$

квадратичных членов. Вероятность попадания энергии молекулы, которая выражается s квадратичными членами, в интервал $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ определяется как

$$P(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon) = \frac{(\varepsilon/kT)^{\frac{s}{2}-1}}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!} \cdot e^{-\varepsilon/kT} d(\varepsilon/kT) \quad (19.18)$$

или

$$P(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon) = \frac{(\varepsilon/kT)^f}{f!} \cdot e^{-\varepsilon/kT} d(\varepsilon/kT)$$

Вероятность того, что $\varepsilon \geq \varepsilon_a$, найдем из (19.18)

$$P(\varepsilon \geq \varepsilon_a) = \int_{\varepsilon_a/kT}^{\infty} \frac{(\varepsilon/kT)^{\frac{s}{2}-1}}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!} \cdot e^{-\varepsilon/kT} d(\varepsilon/kT) \quad (19.19)$$

При $\varepsilon_a/kT \gg 1$ интеграл в правой части (19.19) приближенно равен

$$P(\varepsilon \geq \varepsilon_a) \cong \frac{(\varepsilon_a/kT)^{\frac{s}{2}-1}}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!} \cdot e^{-\varepsilon_a/kT} \quad (19.20)$$

Поскольку частота *всех* бимолекулярных столкновений определяется уравнением

$$z_0 = \sigma_c (V_r) = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (19.21)$$

то частота столкновений, приводящих к активации молекул, т.е. константа скорости активации, по Хиншельвуду равна

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{(\epsilon_a/kT)^{\frac{s}{2}-1}}{\left(\frac{s}{2}-1 \right)!} e^{-\epsilon_a/kT} = \\
 &= \frac{(\epsilon_a/kT)^{\frac{s}{2}-1}}{\left(\frac{s}{2}-1 \right)!} \left[\pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\epsilon_a/kT} \right] \quad (19.22)
 \end{aligned}$$

Выражение в квадратных скобках в последнем уравнении, как нетрудно заметить, соответствует константе скорости, которую дает уравнение Траутца-Льюиса, а сомножитель перед скобками

$$\alpha(\epsilon_a, s) = \frac{(\epsilon_a/kT)^{\frac{s}{2}-1}}{\left(\frac{s}{2}-1 \right)!} = \frac{(E_a/RT)^{\frac{s}{2}-1}}{\left(\frac{s}{2}-1 \right)!} \quad (19.23)$$

называемый *поправкой Хиншельвуда*, учитывает вклад всех степеней свободы в активацию молекулы. Следует заметить, что при столкновении частиц, таких как атомы, когда вся энергия находится только на поступательных степенях свободы, т.е. $f = 0$ и $s = 2f + 2 = 2$, поправка Хиншельвуда $\alpha(\epsilon_a, s) = 1$. Тогда уравнение (19.20) переходит в уравнение Траутца-Льюиса, справедливое для столкновения бесструктурных частиц.

Величина поправки Хиншельвуда может быть довольно большой и быстро растет с увеличением числа атомов в молекуле. Ниже приведена оценка этой поправки для $E_a = 250$ кДж/моль и $T = 500$ К:

f	0	2	4	6
$\alpha(\epsilon_a, s)$	1	40	10^4	10^6

Таким образом, для многоатомных молекул, подбирая число колебательных степеней свободы, которые участвуют в перераспределении энергии при столкновительной активации можно вполне удовлетворительно согласовать теорию активных столкновений с экспериментом. Положительным моментом модели Хиншельвуда было то обстоятельство, что число таких «активных» степеней свободы f^* для превращения N -атомных молекул никогда не превышало величину $3N-6(5)$, т.е. число нормальных колебаний:

Молекула	C_2H_5Cl	$(CH_3)_2O$	$(CH_3)_2N_2$	$(C_2H_5)_2O$
$3N-6$	18	21	24	39
f^*	5	5	12	3

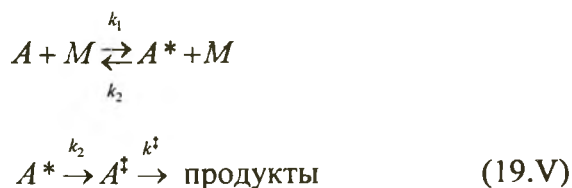
В то же время не было никаких теоретических предположений даже для приближенной оценки f^* ; более того, как это видно из приведенных данных, вообще отсутствовала какая-либо корреляция между f и f^* .

Несмотря на очевидные трудности в количественной оценке поправок Хиншельвуда, несомненным шагом вперед по сравнению с простой теорией столкновений была идея необходимости учета внутренних степеней свободы при рассмотрении столкновительной активации молекул. Поэтому дальнейшее развитие теории мономолекулярных реакций шло именно по пути более глубокого и детального анализа колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул.

19.2 Теория

Райса—Рамспергера—Касселя (РРК)

В 1927 г. О. Райс и Г. Рамспергер и независимо от них в 1928 г. Л. Кассель внесли принципиально новый момент в теорию мономолекулярных реакций, который состоит в следующем. Записывая схему Линдемана в виде



теория РРК, как и ранее, предполагает, что после соударения активная молекула A^* имеет энергию ε^* , превышающую некоторое критическое значение ε_a , и потому она в принципе может превратиться в активированный комплекс A^\ddagger . При этом вводится предположение о случайном распределении энергии по нормальным колебательным модам; иначе говоря, по теории РРК, столкновительная активация не приводит к предпочтительной аккумуляции энергии на каких-то одних осцилляторах молекулы, так что процесс последующего перехода $A^* \rightarrow A^\ddagger$ является чисто вероятностным.

Еще одна важная особенность в подходе теории РРК к столкновениям: они считаются *сильными* в том смысле, что величины энергии, участвующей в перераспределении по нормальным осцилляторам, намного больше, чем kT — энергии теплового движения. Такое же предположение вводится и относительно столкновительной дезактивации A^* .

Для перехода молекулы A^* , которая рассматривается в теории РРК как совокупность слабосвязанных гармонических осцилляторов с одинаковой частотой колебаний, в активированный комплекс A^\ddagger необходимо перераспределение энергии и сосредоточение достаточного количества ее на одном из осцилляторов. Например, энергия активной молекулы этана $C_2H_6^*$ в результате перераспределения между нормальными осцилляторами может сосредоточиться на колебательной моде, соответствующей связи C — C, и если она превышает критическое значение ε_a , то произойдет разрыв этой связи. Поскольку время жизни активной молекулы составляет до 10^{-9} с, а частота колебаний обычно составляет $\sim 10^{13}$ с⁻¹ то понятно,

что за время перехода в состояние A^\ddagger активная молекула A^\ddagger успевает совершить достаточно много колебаний.

По Касселю, этот процесс может быть описан следующим образом. Пусть j квантов колебательной энергии $\varepsilon = h\nu$ с *одной* частотой распределены случайным образом между осцилляторами, причем каждый из них может содержать *любое* число квантов, а их полная энергия $\varepsilon^* = jh\nu$. Общее число всех возможных распределений j квантов по f осцилляторам т.е. число микросостояний системы равно

$$g = \frac{(j + f - 1)!}{j!(f - 1)!} \quad (19.24)$$

Вывод уравнения (19.24) можно проиллюстрировать следующей наглядной схемой. Пусть j квантов, условно изображенных крестиками, помещены в одномерный потенциальный ящик

[xx]

Разместим произвольным образом эти кванты-крестики по f осцилляторам-ячейкам, разделив их вертикальными $f - 1$ черточками

[xxxxxx|x|x|xxxx|x|x|xxxx|x|x|xxxxxx|x|xxx|xxxxxx]

Общее число перестановок (микросостояний системы) все крестиков и всех черточек равно $(j + f - 1)!$, но из-за их неразличимости перестановки *только* крестиков или *только* черточек число которых равно $j!$ и $(f - 1)!$, соответственно, не приводят новым микросостояниям. Поэтому полное число равновероятных, но *различных* микросостояний системы получим, разделив $(j + f - 1)!$ на $j!$ и на $(f - 1)!$; отсюда получаем уравнение (19.24).

С другой стороны, если для протекания реакции необходимо сосредоточить на *одном* из осцилляторов с суммарной энергией $\varepsilon^* \geq \varepsilon_a = mh\nu$, то количество свободно перераспределяемых квантов составит $j - m$. Здесь число микросостояний равно

$$g' = \frac{(j-m+f-1)!}{(j-m)!(f-1)!} \quad (19.25)$$

Тогда отношение g'/g будет определять вероятность такого события, когда из общего числа j квантов на данном осцилляторе сосредоточится m квантов, обеспечивающих протекание реакции,

$$P(m, j) = \frac{g'}{g} = \frac{(j-m+f-1)!j!}{(j-m)!(j+f-1)!} \quad (19.26)$$

Используя приближение Стирлинга для факториала $n! \cong \sqrt{2\pi n}(n/e)^n$ получим

$$P(m, j) \cong \sqrt{\frac{1}{1-m(f-1)/j(j-m+f-1)}} \cdot \frac{(j-m+f-1)^{j-m+f-1} j^j}{(j-m)^{j-m} (j+f-1)^{j+f-1}}$$

При условии $j-m \gg f-1$ найдем

$$P(m, j) \cong \left(\frac{j-m}{j} \right)^{f-1} \quad (19.27)$$

Умножая числитель и знаменатель (19.27) на энергию кванта $h\nu$ и имея в виду, что $jh\nu = \varepsilon^*$ и $mh\nu = \varepsilon_a$ получим вероятность аккумуляции на одном осцилляторе критической энергии $\varepsilon^* \geq \varepsilon_a$

$$P(\varepsilon^*, \varepsilon_a) \cong \left(\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_a}{\varepsilon^*} \right)^{f-1} \quad (19.28)$$

В квазистационарном приближении

$$k_2 C_{A^*} = k^{\ddagger} C_{A^{\ddagger}},$$

откуда

$$k_2 = k^{\ddagger} C_{A^{\ddagger}} / C_{A^*}$$

В правой части последнего выражения отношение концентрации активированных комплексов A^\ddagger , которые сосредоточили на одной колебательной моде энергию, равную или превышающую критическое значение, и концентрации активных молекул, A^* определяется вероятностью этого события, т.е. уравнением (19.28). Отсюда получим для константы скорости

$$k_2 = k^\ddagger \left(\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_a}{\varepsilon^*} \right)^{f-1} \quad (19.29)$$

Таким образом, главное отличие теории РРК от модели Линдемана–Хиншельвуда (ЛХ) состоит в предположении, что переход $A^* \rightarrow A^\ddagger$ происходит тем быстрее, чем выше энергия ε^* , приобретенная молекулой A в результате ее активации.

Выражение для наблюдаемой константы скорости, вводимое в схеме Линдемана,

$$k' = \frac{k_2(k_1/k_{-1})}{1 + k_2/k_{-1}[M]} \quad (19.30)$$

в теории РРК модифицируется следующим образом. Константа скорости дезактивации k_{-1} по-прежнему принимается равной числу бимолекулярных столкновений в единицу времени, т.е. средней частоте всех событий. Тогда при частоте dk_1 благоприятных событий, приводящих к активации молекулы в узкий интервал энергий ε^* , $\varepsilon^* + d\varepsilon^*$, вероятность такого события определится как

$$dk_1/k_{-1} = f(\varepsilon^*)d\varepsilon^* \quad (19.31)$$

Правая часть (19.31) задается такой же функцией, как и в теории Хиншельвуда

$$f(\varepsilon^*)d\varepsilon^* = \frac{(\varepsilon^*/kT)^{\frac{s}{2}-1}}{(\frac{s}{2}-1)!} \cdot e^{-\varepsilon^*/kT} d(\varepsilon^*/kT), \quad (19.32)$$

где $s = 2f + 2$ (f — полное число колебательных степеней свободы).

Таким образом, в теории РРК уравнение (19.30) принимает вид

$$dk' = \frac{k_2(dk_1/k_{-1})}{1 + k_2/k_{-1}[M]} = \frac{k_2(\varepsilon^*)f(\varepsilon^*)d\varepsilon^*}{1 + k_2(\varepsilon^*)/k_{-1}[M]} \quad (19.33)$$

Последнее уравнение определяет *микроскопическую константу скорости* мономолекулярной реакции, и для перехода к обычной макроскопической наблюдаемой константе скорости уравнение (19.33) следует проинтегрировать по всем возможным значениям ε

$$k' = \int_{\varepsilon_a}^{\infty} \frac{k_2(\varepsilon^*)f(\varepsilon^*)}{1 + k_2(\varepsilon^*)/k_{-1}[M]} d\varepsilon^* \quad (19.34)$$

Здесь две подинтегральные функции $k_2(\varepsilon^*)$ и $f(\varepsilon^*)$ заданы уравнениями (19.29) и (19.32).

Интегрирование уравнения (19.34) для заданных значений $[M]$, ε_a и f можно провести численным методом, введя новую переменную $x = (\varepsilon^* - \varepsilon_a)/kT$ и параметр $b = \varepsilon_a/kT$; тогда (19.34) примет вид

$$k' = \frac{k^{\ddagger} e^{-\varepsilon_a/kT}}{(f-1)!} \int_0^{\infty} \frac{x^{f-1} e^{-x} dx}{1 + (k^{\ddagger}/k_{-1}[M])[x/(x+b)]^{f-1}} \quad (19.35)$$

При больших давлениях, когда вторым слагаемым в знаменателе подинтегрального выражения можно пренебречь, (19.35) переходит в

$$k'_{\infty} = k^{\ddagger} e^{-\varepsilon_a/kT} \quad (19.36)$$

Это уравнение дает неплохое согласие с экспериментальными значениями k'_{∞} , но требует эмпирического подбора величины f — колебательных степеней свободы, чаще всего половины от общей величины нормальных колебательных мод. Что касается величины константы k^{\ddagger} , то здесь теория РРК

предсказывала для *всех* мономолекулярных реакций величину около 10^{13} с^{-1} ; для некоторых реакций это так, но для большинства мономолекулярных процессов экспериментальные значения предэкспоненты были намного выше. Например, при распаде органических молекул на два радикала экспериментальные значения k^\ddagger обычно составляют 10^{15} – 10^{17} с^{-1} . Лишь много позже, в 1960-е годы такие большие значения предэкспоненциального множителя получили теоретическое объяснение в рамках другой теории — теории переходного состояния.

19.3 Теория Слейтера

Необходимость эмпирического подбора числа колебательных степеней свободы для количественной оценки константы скорости мономолекулярных реакций по теории РРК стимулировала поиски новых подходов к решению этой проблемы. В 1939 г. Дж. Слейтер предложил динамическую модель мономолекулярных реакций, которая в отличие от теории РРК не требовала подбора числа колебательных степеней свободы. Несмотря на то что в конечном счете в количественном отношении теория Слейтера оказалась не более продуктивной, чем модель РРК, тем не менее ее подходы внесли существенный вклад в понимание динамики мономолекулярных превращений.

Не вдаваясь в детали теории Слейтера, которая в противоположность модели РРК представляет молекулу как совокупность *несвязанных* осцилляторов, рассмотрим лишь наиболее важные ее положения на примере диссоциации этана на два этильных радикала. Молекула C_2H_6 после активации распределяет приобретенный ею избыток энергии между всеми $3 \cdot 8 - 6 = 18$ нормальными осцилляторами, имеющими разные частоты и колеблющимися в разных фазах. Реальное колебание связи $\text{C}-\text{C}$,

которая претерпевает мономолекулярный разрыв, представляет собой суперпозицию большей части из 18 нормальных колебаний. По Слейтеру, разрыв связи происходит тогда, когда эти колебания совпадают по фазе и связь $C-C$ достигает критической длины, что и ведет к ее разрыву. Первые же расчеты по этой модели оказались вполне обнадеживающими. Так, для изомеризации циклопропана C_3H_6 учет 21 нормального колебания дал очень хорошее согласие с экспериментом, тогда как в модели РПК необходимо было учитывать только 12 нормальных колебаний (см. рис. 19.2). Однако для других реакций, например разложения пероксида водорода и циклобутана, слейтеровская модель давала сильно заниженные значения констант скорости второго порядка для низких давлений. Этот результат косвенным образом указывает на то, что предположение Слейтера об отсутствии взаимодействия между нормальными модами не всегда оправдывается. Более того, прямые эксперименты с молекулами, колебательно-возбужденными в *разной* степени, обнаружили быструю рандомизацию (статистическое перераспределение) избытка энергии между колебательными модами. Поэтому в дальнейшем теория Слейтера как способ теоретического предсказания величин констант скорости не получила серьезного развития.

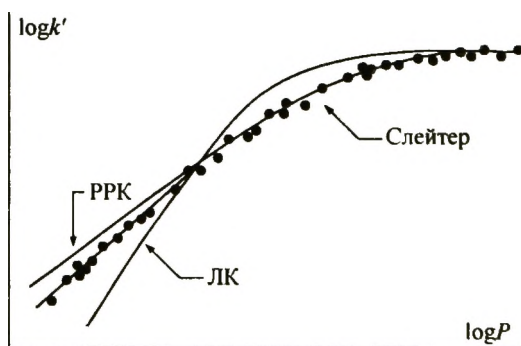


Рис. 19.2. Зависимость наблюдаемой константы скорости от давления для реакции изомеризации циклопропана. Точки — экспериментальные, кривые — рассчитанные по модели ЛХ, РПК и Слейтера

19 4 Теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ)

В 1951–1952 гг. Р. Маркус существенным образом видоизменил и дополнил модель РРК, используя хорошо разработанные к тому времени квантово-механические подходы к анализу колебательно-вращательных состояний молекул.

На рис. 19.3 приведена упрощенная диаграмма, из которой хорошо видна классификация различных видов энергии и их вкладов в общую энергию активных молекул A^* , рассматриваемых в теории РРКМ (см. также книгу Робинсона и Холбука).

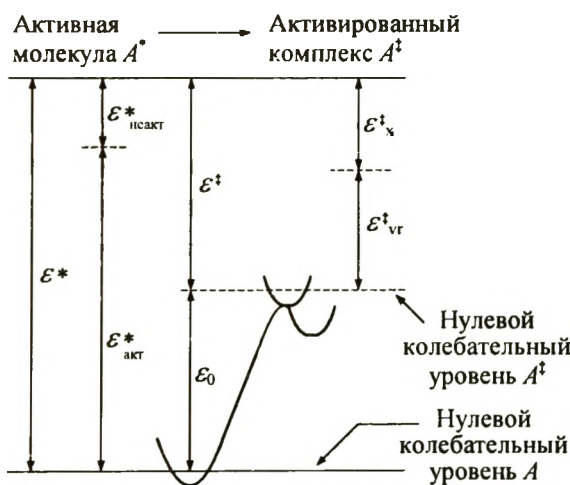


Рис. 19.3. Схема энергетических уровней исходной молекулы A , активной молекулы A^* и активированного комплекса A^\ddagger

Текущая энергия ϵ^* активной молекулы A^* превышает критическую энергию ϵ_0 , которая представляет собой разность нулевых колебательных уровней активированного комплекса A^\ddagger и исходной молекулы A . Однако часть этой текущей энергии $\epsilon^*_{\text{неакт}}$ не может перераспределяться между адиабатическими (неактивными) степенями свободы. Так, из перераспределения исключаются

ется нулевая колебательная энергия молекулы A^* и энергия ее вращения как целого, а также кинетическая энергия. Другая часть текущей энергии ε^* акт. может статистически распределяться между неадиабатическими (активными) степенями свободы активной молекулы A^* при этом в перераспределении энергии участвуют как колебательные, так и степени свободы, соответствующие внутренним вращениям. У активированного комплекса A^\ddagger полная энергия такая же, как и у активной молекулы A^* но часть ее, а именно, ε_0 жестко фиксирована и исключается из перераспределения; оставшая часть $\varepsilon^\ddagger = \varepsilon^* - \varepsilon_0$ включает колебательно-вращательную энергию ε_{vr} и энергию поступательного движения вдоль координаты реакции ε_x (см. рис. 19.3).

$$\varepsilon^\ddagger = \varepsilon_{vr} + \varepsilon_x$$

Рассматривая отношение dk_1/k_{-1} как микроскопическую константу равновесия между исходными молекулами A и молекулами A^* , активированными в узкий интервал энергии $\varepsilon^* + d\varepsilon^*$, можно выразить его через статистические суммы по состояниям

$$dk_1/k_{-1} = \frac{dQ_2^*}{Q_2} = \frac{\sum_i g_i^* e^{-\varepsilon_i^*/kT}}{Q_2}, \quad (19.37)$$

где dQ_2^* — сумма по состояниям, соответствующая активным степеням свободы A^* . g_i^* — вырожденность ее уровней энергии. Поскольку интервал энергии $d\varepsilon^*$ в который активирована A^* , намного уже, чем сама эта энергия, то все ε_i^* можно принять одинаковыми и равными ε^* . Тогда (19.37) примет вид

$$dk_1/k_{-1} = \frac{e^{-\varepsilon^*/kT} \sum_i g_i^*}{Q_2}. \quad (19.38)$$

где сумма $\sum_i g_i$ — полное число всех квантовых состояний в узком интервале от ϵ^* до $\epsilon^* + d\epsilon^*$, равное произведению плотности этих состояний $N(\epsilon^*)$ на величину этого малого интервала $d\epsilon^*$.

Отсюда следует, что

$$dk_1 / k_{-1} = \frac{N(\epsilon^*) e^{-\epsilon^*/kT} d\epsilon^*}{Q_2} \quad (19.39)$$

Использование плотности квантовых состояний $N(\epsilon^*)$, одинаковой для всего интервала $d\epsilon^*$ определяется именно его малостью по сравнению с достаточно большими величинами ϵ^* . Действительно, для молекулы циклопропана, активированной до ~ 250 кДж/моль, плотность уровней энергии составляет около $5 \cdot 10^5$ Дж $^{-1}$.

Не останавливаясь на деталях вывода уравнения для $k_2(\epsilon^*)$

$$k_2(\epsilon^*) = L^\ddagger \frac{Q_1^\ddagger}{Q_1} \frac{\sum_0^{\epsilon^\ddagger} P(\epsilon_{vr}^\ddagger)}{hN^*(\epsilon^*)} \quad (19.40)$$

которое было получено Маркусом, поясним лишь физический смысл входящих в него величин. Коэффициент L^\ddagger соответствует числу эквивалентных связей в молекуле, вероятность разрыва которых одинакова. Например, для аммиака NH_3 величина $L^\ddagger = 3$. Суммы по состояниям Q_1^\ddagger и Q_1 для активированного комплекса A^\ddagger и исходной молекулы A учитывают вклад адиабатических степеней свободы, которые *не участвуют* в перераспределении энергии. Величина $\sum_0^{\epsilon^\ddagger} P(\epsilon^\ddagger)$ представляет собой полное число квантовых колебательно-вращательных состояний в узком интервале энергий от 0 до $\epsilon^\ddagger = \epsilon^* - \epsilon_0$. Подстановка (19.39) и (19.40) в выражение для наблюдаемой константы скорости (19.33) дает

$$k' = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{Q_1^\ddagger}{Q} \int_{\varepsilon_0/kT}^{\infty} \frac{\left[\sum_0^{\varepsilon^\ddagger} P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \right] e^{-\varepsilon^\ddagger/kT} d(\varepsilon^\ddagger/kT)}{1 + k_2(\varepsilon^\ddagger)/k_{-1}[M]}, \quad (19.41)$$

где $Q = Q_1 \cdot Q_2$ — полная статистическая сумма по состояниям для исходной молекулы A . Имея в виду, что $\varepsilon^\ddagger = \varepsilon^\ddagger + \varepsilon_0$, окончательно получим основное уравнение теории РРКМ

$$k' = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{Q_1^\ddagger}{Q} e^{-\varepsilon_0/kT} \int_0^{\infty} \frac{\left[\sum_0^{\varepsilon^\ddagger} P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \right] e^{-\varepsilon^\ddagger/kT} d(\varepsilon^\ddagger/kT)}{1 + k_2(\varepsilon_0 + \varepsilon^\ddagger)/k_{-1}[M]} \quad (19.42)$$

В общем случае интеграл в уравнении (19.42) не может быть выражен через элементарные функции, и по этой причине расчет констант скорости с его помощью проводят численным методом.

При больших давлениях, когда мономолекулярные реакции имеют первый наблюдаемый порядок, (19.42) переходит в

$$k' = k_\infty = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{Q_1^\ddagger}{Q} e^{-\varepsilon_0/kT} \int_0^{\infty} \left[\sum_0^{\varepsilon^\ddagger} P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \right] e^{-\varepsilon^\ddagger/kT} d(\varepsilon^\ddagger/kT), \quad (19.43)$$

Поменяв порядок операций в правой части (19.43) и соответствующим образом изменив нижний предел интегрирования, придем к следующему уравнению

$$k_\infty = L^\ddagger \frac{kT}{h} \frac{Q_1^\ddagger}{Q} e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_{\varepsilon_{vr}^\ddagger=0}^{\infty} \left[P(\varepsilon_{vr}^\ddagger) \int_{\varepsilon_{vr}^\ddagger/kT}^{\infty} e^{-\varepsilon^\ddagger/kT} d(\varepsilon^\ddagger/kT) \right] \quad (19.44)$$

Интеграл в (19.44) равен

$$\int_{\varepsilon_{vr}^\ddagger/kT}^{\infty} e^{-\varepsilon^\ddagger/kT} d(\varepsilon^\ddagger/kT) = e^{-\varepsilon_{vr}^\ddagger/kT}$$

и тогда из (19.44) получим

$$k_{\infty} = L^{\ddagger} \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_1^{\ddagger} \sum_{\epsilon_{vr}^{\ddagger}=0}^{\infty} P(\epsilon_{vr}^{\ddagger}) e^{-\epsilon_{vr}^{\ddagger}/kT}}{Q} \cdot e^{-\epsilon_0/kT} \quad (19.45)$$

Нетрудно заметить, что физический смысл суммы в (19.45) — это статистическая сумма по квантовым колебательно-вращательным состояниям, участвующим в перераспределении энергии, т.е. по неадиабатическим степеням свободы

$$\sum_{\epsilon_{vr}^{\ddagger}=0}^{\infty} P(\epsilon_{vr}^{\ddagger}) e^{-\epsilon_{vr}^{\ddagger}/kT} = Q_2^{\ddagger} \quad (19.46)$$

Имея в виду, что $Q_1^{\ddagger} \cdot Q_2^{\ddagger} = Q^{\ddagger}$ есть полная сумма по состояниям активированного комплекса A^{\ddagger} найдем для k_{∞}

$$k_{\infty} = L^{\ddagger} \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (19.47)$$

Последнее уравнение весьма примечательно в двух отношениях. Во-первых, оно с точностью до небольшого множителя L^{\ddagger} совпадает с уравнением, которое следует из теории переходного состояния (она будет рассмотрена в следующей главе), предложенной на 20 лет раньше теории РРКМ. Такое совпадение уже само по себе подтверждает правильность предположений, положенных в основу обеих теорий. Во-вторых, оно дает естественное объяснение упомянутому в разделе 19.2 факту — большим экспериментальным значениям предэкспоненциального множителя для мономолекулярных реакций, которые намного превышают величины, рассчитываемые по теории РРК. Действительно, в этих реакциях активированный комплекс по сравнению с исходной молекулой обладает, видимо, значительно более «рыхлой» структурой; это приводит к заметному превышению Q^{\ddagger} над Q , что и отражается на величине предэкспоненты.

Для расчета констант скорости мономолекулярных реакций по теории РРKM необходимо было ввести некую структурную модель как активной молекулы A^* , так и активированного комплекса A^\ddagger , и исходя из нее, сделать оценку частот колебаний, а далее выбрать те колебательные моды, которые следует считать активными, а которые — адиабатическими. Несмотря на вполне очевидную неоднозначность такого выбора, теория РРKM давала тем не менее хорошую сходимость результатов расчета и экспериментальных величин константы скорости k' , определенных в широком интервале давлений для довольно большого круга реакций: изомеризации циклопропана и алкилизоцианидов, изомеризации циклобутана и превращения его в этилен, диссоциации этана на метильные радикалы и этильных радикалов на этилен и атом водорода.

Модель РРKM в настоящее время является единственной теорией, дающей реальную возможность численной оценки констант скорости элементарных реакций, хотя и требует введения большого числа довольно произвольных, зачастую интуитивных допущений, касающихся строения и свойств активированного комплекса. В качестве примера, где используются такие допущения, можно привести известный постулат, введенный Дж. Хэммондом (1955 г.) и часто применяемый в физической органической химии. Постулат Хэммонда состоит в утверждении, что для сильно экзотермических реакций структура активированного комплекса близка к структуре исходных молекул и, наоборот, для сильно эндотермических реакций — к структуре конечных молекул.

Глава 20

Теория переходного состояния

В 1995 г., выступая на конференции, посвященной 60-летию *теории переходного состояния*, Р Маркус сказал об этой теории: «Она мало что дала для количественных расчетов скоростей химических реакций, но выработанные ею понятия и подходы стали поистине универсальным языком современной химии». Теория переходного состояния, или *теория активированного комплекса* (ТАК), была разработана в 1935 г. Г Эйрингом и независимо от него М. Эвансом и М. Поляни. Она была огромным шагом вперед по сравнению со всеми предшествующими теоретическими построениями в химической кинетике. Во-первых, она выработала общий подход к количественному описанию динамики элементарного акта. Во-вторых, ТАК указала путь, по крайней мере принципиальный полного расчета абсолютных величин констант скорости химических реакций только на основе данных о строении реагирующих веществ и без использования каких-либо эмпирических параметров (например, опытного значения энергии активации); поэтому эту теорию иногда называют *теорией абсолютных скоростей*.

Однако самым важным достижением теории активированного комплекса, как было отмечено Маркусом, является то, что она позволила дать полуколичественную или в крайнем случае каче-

ственную, но весьма убедительную интерпретацию огромному числу экспериментальных фактов, не только накопленных к моменту создания ТАК, но и установленных значительно позже.

20.1 Основные постулаты теории активированного комплекса

Основное уравнение ТАК для расчета констант скорости элементарных реакций может быть выведено несколькими способами, которые отличаются деталями. Однако все они исходят из четырех общих постулатов, которые формулируются в терминах движения фигуративной точки по поверхности потенциальной энергии:

1. молекулярная система, движущаяся по ППЭ в направлении продуктов реакции и достигнув седловой точки, *не может вернуться обратно* в исходное состояние — она неизбежно должна перейти в долину продуктов реакции;
2. движение молекулярной системы по пути реакции и через перевальную точку ППЭ может быть описано в терминах *классической механики* без учета квантовых эффектов;
3. молекулярная система двигается по ППЭ *адиабатически*, т.е. без перехода на другую поверхность потенциальной энергии;
4. химическая реакция протекает без нарушения равновесного распределения молекул реагентов по энергиям, поэтому концентрация активированных комплексов может быть выражена *через термодинамическую константу равновесия* между этими комплексами и реагентами.

Прежде всего сразу же обращает на себя внимание очевидное противоречие первого и последнего постулата — необратимость превращения активированного комплекса и наличие его равновесия с реагентами. Анализ этого противоречия и попыткам его устранения уделено в научной и учебной литера-

туре едва ли не большее внимание, чем собственно основам ТАК. Однако единой точки зрения на эту особенность теории переходного состояния до сих пор выработано не было. Поэтому приведем здесь лишь некоторые наиболее распространенные мнения по поводу указанного противоречия.

Постулат о равновесии между активными молекулами и исходными веществами был введен еще Аррениусом при обосновании своего классического уравнения, справедливость которого доказала более чем вековая практика.

Поскольку принято условие о сохранении максвелл-больцмановского распределения по энергиям при химической реакции, то этот постулат эквивалентен утверждению, что превращение активированных комплексов в продукты реакции происходит намного медленнее, чем восстановление этого равновесия.

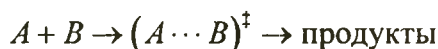
Для реакционной системы, находящейся в состоянии полного химического равновесия, переходное состояние в соответствии с принципом детального равновесия (см. часть I) тождественно для обоих направлений реакции. Если теперь на самой вершине потенциального барьера выбрать очень малый отрезок пути реакции так, чтобы он включал седловую точку, то общую концентрацию активированных комплексов на этом отрезке можно выразить через термодинамическую константу равновесия «активированный комплекс \rightleftharpoons реагенты» и концентрации последних. Половина из этих активированных комплексов реализует прямое направление реакции, а половина — обратное. Теперь будем все время удалять продукты реакции из системы, т.е. сделаем ее полностью необратимой, тем самым образование «обратных» активированных комплексов станет невозможным, при этом концентрация «прямых» комплексов в соответствии с принципом независимости не изменится и будет по-прежнему равна половине их общей концентрации, определяемой термодинамическим равновесием. Таким образом, сам постулат о

равновесии не так уж и важен, лишь бы имелась возможность рассчитать концентрацию активированных комплексов, реализующих прямое направление реакции.

Предоставляем читателю возможность самому судить об обоснованности этих рассуждений.

20.2. Основное уравнение ТАК (вывод Эйринга, Эванса и Поляни)

Рассмотрим элементарную реакцию



Здесь A и B — многоатомные молекулы, состоящие из n_A и n_B атомов, соответственно, $(A \cdots B)^\ddagger$ — активированный ($n_A + n_B$) — атомный комплекс.

Воспользуемся только что введенным представлением о маленьком участке пути реакции на вершине потенциального барьера, и пусть длина его равна δ . Конкретная длина этого вспомогательного отрезка не важна, т.к. в дальнейшем от него удастся избавиться. Линейную скорость, с которой активированные комплексы двигаются на этом участке, пересекают седловую точку на ППЭ и превращаются в продукты реакции, найдем, исходя из второго постулата и кинетической теории. Средняя скорость одномерного движения вдоль координаты реакции q_r

$$V_{q_r} = \left(\frac{kT}{2\pi m_\ddagger} \right)^{1/2} \quad (20.1)$$

(здесь m_\ddagger — масса активированного комплекса). Тогда средняя частота перехода активированных комплексов через барьер будет равна

$$v = \frac{V_{gr}}{\delta} = \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m_{\ddagger}} \right)^{1/2} \quad (20.2)$$

В то же время, если концентрация активированных комплексов на участке δ равна C_{\ddagger} , то скорость реакции есть произведение частоты перехода на эту концентрацию

$$r = vC_{\ddagger} \quad (20.3)$$

Далее, в соответствии с четвертым постулатом выразим концентрацию активированных комплексов через константу равновесия K_c^{\ddagger} и концентрации исходных веществ C_A и C_B

$$C_{\ddagger} = K_c^{\ddagger} C_A C_B \quad (20.4)$$

Напомним, что в статистической термодинамике константа равновесия K^{\ddagger} выражается через суммы по состояниям следующим образом

$$K^{\ddagger} = \frac{Q_{\ddagger}}{Q_A Q_B} \cdot e^{-E_0/RT} \quad (20.5)$$

где Q_{\ddagger} , Q_A и Q_B — полные молекулярные суммы по состояниям активированного комплекса $(A \cdots B)^{\ddagger}$ и реагентов A и B , E_0 — энтальпия реакции при абсолютном нуле, равная разности энергий нулевых колебательных уровней активированного комплекса и исходных молекул.

Полная сумма по состояниям активированного комплекса Q_{\ddagger} является произведением поступательной, вращательной и колебательной сумм по состояниям; для простоты электронная и ядерная суммы в данном случае принимаются равными единице.

Здесь следует более детально рассмотреть ту модель, с помощью которой мы описываем активированный комплекс. Он

представляет собой обычную молекулу со всеми ее колебательными и вращательными степенями свободы, за единственным, но принципиально важным исключением: колебание *вдоль координаты реакции* в седловой точке ППЭ является «невозвратным», поскольку все активированные комплексы в соответствии с постулатом 1 могут двигаться по пути реакции только в одну сторону — в долину продуктов. Действительно, топологические особенности седловой точки таковы, что по всем направлениям q_i , кроме направления, соответствующего координате реакции q_r , имеют в этой точке минимум потенциальной энергии $U(q_i)$, т.е.

$$\frac{\partial U(q_i)}{\partial q_{i \neq r}} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2 U(q_i)}{\partial q_{i \neq r}^2} > 0,$$

соответствующий устойчивому равновесию. Вдоль же координаты реакции q_r

$$\frac{\partial^2 U(q_i)}{\partial q_r^2} < 0$$

Иными словами, в активированном комплексе колебание вдоль координаты реакции таковым, по сути дела, не является — оно превращается в поступательное движение в одном направлении, а сама молекула активированного комплекса лишается одной колебательной степени свободы. Тогда из полной суммы по состояниям активированного комплекса можно выделить сомножитель q_{tr}^\ddagger , соответствующий этому одномерному поступательному (трансляционному) движению

$$Q_{\ddagger} = q_{tr}^\ddagger Q^\ddagger \quad (20.6)$$

Величина q_{tr}^\ddagger определяется как сумма по состояниям частицы с массой m_{\ddagger} , движущейся в одномерном потенциальном ящике длиной δ

$$q_{\ddagger}^{\ddagger} = \frac{(2\pi m_{\ddagger} kT)^{1/2}}{h} \cdot \delta \quad (20.7)$$

Таким образом, из уравнения (20.3) для скорости реакции с учетом (20.2) и (20.4)–(20.7) получаем

$$r = \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m_{\ddagger}} \right)^{1/2} \cdot \frac{(2\pi m_{\ddagger} kT)^{1/2} \delta}{h} \cdot \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \cdot C_A C_B$$

или

$$r = \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \cdot C_A C_B \quad (20.8)$$

В (20.8) сомножитель перед произведением концентраций реагентов по своему физическому смыслу представляет собой константу скорости бимолекулярной реакции

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (20.9)$$

Как видим, вспомогательные величины δ и m_{\ddagger} , которые были использованы при выводе основного уравнения, не вошли в его окончательную форму.

20.3. Основное уравнение ТАК (вывод Уинн-Джонса и Эйринга)

Этот вывод в отличие от рассмотренного выше, основан не на замене одной колебательной степени свободы на поступательную степень свободы вдоль координаты реакции, а на предположении, что это колебание, приводящее к разрыву старой связи и образованию новой, имеет низкую частоту такую, что $h\nu_{\ddagger} \ll kT$. Тогда по аналогии с уже использованным выше

приемом выделим из полной суммы по состояниям для активированного комплекса сумму по состояниям q_{vib}^\ddagger , соответствующую этому низкочастотному «реакционному» колебанию

$$Q_\ddagger = q_{\text{vib}}^\ddagger Q^\ddagger \quad (20.10)$$

Поскольку $h\nu_\ddagger \ll kT$, то

$$q_{\text{vib}}^\ddagger = \left(1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT}\right)^{-1} \cong \frac{kT}{h\nu_\ddagger} \quad (20.11)$$

и

$$K^\ddagger = \frac{Q_\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} = \frac{kT}{h\nu_\ddagger} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (20.12)$$

Отсюда получим

$$r = \nu C_\ddagger = \nu K^\ddagger C_A C_B = \nu \cdot \frac{kT}{h\nu_\ddagger} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \cdot C_A C_B \quad (20.13)$$

По своему физическому смыслу обе частоты — ν и ν_\ddagger — тождественны и взаимно сокращаются. В результате получаем уравнение, полностью совпадающее с (20.9)

$$k_\ddagger = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (20.14)$$

Такое совпадение неслучайно, поскольку оба вывода основаны на одном и том же приеме, а именно, выделении из полной суммы по состояниям активированного комплекса частичных сумм — поступательной или колебательной, каждая из которых в конечном счете превращается в сомножитель kT/h . Что касается остальных сомножителей, то они в обоих уравнениях полностью тождественны.

20.4. Основное уравнение ТАК (вывод Мейгана и Смита)

Много позже, уже в 1970-х годах, был предложен еще один вывод основного уравнения теории активированного комплекса, основанный на статистико-механическом подходе к химическому равновесию. Не останавливаясь на деталях этого вывода, рассмотрим лишь его основные моменты (более подробный вывод можно найти в книге Страхова и др.)

Динамику молекулярной системы, состоящей из n атомов, можно рассматривать как движение фигуративной точки в $6n$ -мерном Γ -пространстве обобщенных координат $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3n}$ и обобщенных импульсов $p_1, p_2, p_3, \dots, p_{3n}$, при этом все фазовое пространство разделяется на подпространства реагентов (A) и продуктов (P) критической поверхностью S^\ddagger , так что скорость реакции определяется потоком фигуративных точек через эту поверхность из подпространства A в подпространство P , а их движение описывается классическими уравнениями движения Гамильтона

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (20.15)$$

где гамильтониан H соответствует полной энергии системы. Все остальные постулаты, введенные ранее в ТАК, в этом подходе остаются неизменными.

Далее, число точек dN в элементе объема P -подпространства равно

$$dN = f(p, q)d\Gamma, \quad (20.16)$$

где

$$d\Gamma = \prod_1^{3n} \frac{dp_i dq_i}{h} \quad \text{и} \quad f(p, q) = e^{-H(p, q)/kT} \quad (20.17)$$

(здесь p и q — матрицы-векторы обобщенных координат и импульсов). Если координата реакции q_r направлена по нормали к критической поверхности S^\ddagger , то после соответствующих преобразований величина константы скорости реакции выразится следующим образом

$$k_{\ddagger} = \frac{1}{h} \cdot \frac{\iint f(p, q) d\Gamma^\ddagger \dot{q}_r dp_r}{\int f(p, q) d\Gamma} \quad (20.18)$$

где $d\Gamma^\ddagger$ — элементарный фазовый объем на критической поверхности, а интеграл в знаменателе берется по всей этой поверхности. Представив полный гамильтониан H в виде суммы

$$H = H^\ddagger + H_r,$$

где H^\ddagger — гамильтониан на критической поверхности и H_r — гамильтониан, равный сумме кинетической энергии точки по координате реакции ϵ_r и ϵ_0 — разности нулевых энергий на критической поверхности и в подпространстве R .

С учетом того что

$$f(p, q) = e^{-H(p, q)/kT} = e^{-H^\ddagger/kT} \cdot e^{-\epsilon_r/kT} \cdot e^{-\epsilon_0/kT}$$

и

$$\int_0^\infty e^{-\epsilon_r/kT} d\epsilon_r = kT,$$

получим

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\int e^{-H^\ddagger/kT} d\Gamma^\ddagger}{\int e^{-H/kT} d\Gamma} \cdot e^{-\epsilon_0/kT} \quad (20.19)$$

Числитель и знаменатель последнего уравнения равны статистическим суммам по состояниям активированного комплекса и исходных молекул, и тогда вновь приходим к основному уравнению (20.9).

20.5. Различные формы основного уравнения ТАК

Для краткости будем называть основное уравнение (20.9) уравнением Эйринга, хотя такое наименование не является общепринятым. Помимо его основной формы

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}$$

это уравнение также может быть записано в виде

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} K_c^{\ddagger}, \quad (20.20)$$

а также

$$k_i = \frac{kT}{h} e^{-\Delta_{\ddagger}G^{\circ}/RT} \quad (20.21)$$

Кроме того, поскольку $\Delta_{\ddagger}G^{\circ} = \Delta_{\ddagger}H^{\circ} - T\Delta_{\ddagger}S^{\circ}$ то

$$k_i = \frac{kT}{h} e^{\Delta_{\ddagger}S^{\circ}/R} e^{-\Delta_{\ddagger}H^{\circ}/RT} \quad (20.22)$$

В уравнениях (20.21) и (20.22) величины $\Delta_{\ddagger}G^{\circ}$, $\Delta_{\ddagger}H^{\circ}$ и $\Delta_{\ddagger}S^{\circ}$ — стандартная свободная энергия, энтальпия и энтропия активации, т.е. стандартные изменения термодинамических функций при переходе от исходных веществ к активированному комплексу.

Следует обратить внимание на очень важную особенность ТАК: ее основное уравнение в равной степени справедливо для элементарных реакций любой молекулярности, чего нельзя сказать о ТАС. В связи с этим выясним вопрос о размерности констант скорости, определяемых по уравнению Эйринга.

Сомножитель kT/h , как нетрудно видеть, имеет размерность частоты — c^{-1} , и по этой причине его иногда называют частотным фактором. В системе СИ при средних температурах величина kT/h составляет $\sim 10^{13} c^{-1}$

Уравнения (20.21) и (20.22) лишь на первый взгляд дают только один вариант размерности константы скорости — c^{-1} поскольку экспонента, вообще говоря, всегда безразмерна. На самом деле это не так, поскольку в показатель экспоненты входят, как необходимо еще раз подчеркнуть, *стандартные* величины термодинамических функций. Из уравнения изомеры химической реакции

$$\Delta_r G = RT \ln \prod_i C_A^{a_i} - RT \ln K_c$$

следует, что при выборе стандартного состояния, где все $C_A = 1M$, величина стандартной свободной энергии равна

$$\Delta_r G^0 = [RT \ln \prod_i (1M)^{a_i}] - RT \ln K_c = -RT \ln K_c$$

Первое слагаемое, будучи равным нулю, отсутствует лишь формально, а выражение под знаком произведения, хотя и равно единице, но имеет размерность $M^{\Delta a_i}$, где Δa_i — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Когда же речь идет об образовании активированного комплекса, то его стехиометрический коэффициент всегда равен единице (+1), и тогда $\Delta a_i = 1 - x$, где x — общее число частиц (атомов, молекул), образующих одну молекулу активированного комплекса. Все дальнейшее вполне очевидно

$$\exp(-\Delta_r G^0 / RT) = \exp[-\ln \prod_i (1M)^{1-x}] \cdot \exp(\ln K_c) = K_c \cdot M^{1-x}$$

Если реакция мономолекулярна ($x = 1$), то размерность константы скорости из уравнения (20.21) соответствует c^{-1} ; для бимолекулярной реакции ($x = 2$) она имеет размерность $M^1 \cdot c^{-1}$

Все четыре приведенные выше формы записи уравнения Эйринга совершенно эквивалентны; однако применительно к конкретным задачам обычно используют одну из них, в наибольшей степени соответствующей решаемой проблеме. Именно это обстоятельство придает теории переходного состояния большую гибкость, делающую ее почти универсальным инструментом анализа в химической кинетике. Позже мы рассмотрим некоторые примеры использования этих форм основного уравнения ТАК к кинетике элементарных реакций.

20.6 Свободная энергия, энтальпия и энтропия активации

Изменение термодинамических функций при переходе системы из состояния, соответствующего исходным реагентам, в состояние активированного комплекса, достаточно однозначно характеризует те конкретные процессы перестройки ее атомно-молекулярной структуры, которые обычно включают в понятие химической реакции. Так, положительное значение энтропии активации в мономолекулярных реакциях отражает меньшую связанность атомов в составе активированного комплекса, чем в исходной молекуле.

В связи с этим рассмотрим более подробно вопрос об определении численных значений свободной энергии, энтропии и энтальпии активации из экспериментальных данных.

Сначала выясним, какие значения может принимать стандартная свободная энергия активации $\Delta_{\ddagger}G^{\circ}$. Из (20.21) имеем

$$\Delta_{\ddagger}G^{\circ} = -RT \ln \frac{k_i}{kT/h}$$

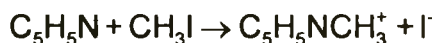
Экспериментально установлено, что самой быстрой химической реакцией является взаимодействие ионов



При 25 °С константа скорости этой реакции в воде составляет $1,4 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Поэтому, имея в виду приведенные выше рассуждения о размерности величин под знаком логарифма, получим для этой реакции при 298 К

$$\Delta_{\ddagger}G^{\circ} = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{1,4 \cdot 10^{11}}{6,2 \cdot 10^{12}} = +9392 \cong +9,4 \text{ кДж/моль}$$

Вполне очевидно, что для других, более медленных реакций величина стандартной свободной энергии будет иметь еще большее положительное значение. Так, для реакции



экспериментальная константа скорости при 20 °С составляет $7,1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; отсюда находим $\Delta_{\ddagger}G^{\circ} = 78 \text{ кДж/моль}$. Даже для быстрых реакций рекомбинации свободных радикалов, протекающих практически безактивационно, величины $\Delta_{\ddagger}G^{\circ}$ составляют 15-20 кДж/моль.

Физически такие результаты вполне понятны: положительные значения стандартной свободной энергии активации означают, что равновесие образования активированного комплекса из исходных реагентов сильно сдвинуто влево, т.е. $K_c^{\ddagger} \ll 1$, и концентрация активированного комплекса оказывается очень малой по сравнению с концентрациями реагирующих частиц.

Уравнения (20.21)–(20.22) вносят существенные коррективы в классическую формулировку Аррениуса: скорость химических реакций определяется не энергией активации, а изменением стандартной свободной энергии активации. Только в

тех случаях, когда вклад энтропийного фактора в константу скорости мал, энтальпия активации играет главную роль. Здесь и возникает вопрос о количественных оценках энтропии и энтальпии активации из данных кинетических экспериментов — опытных величин констант скорости. Поскольку эти термодинамические функции, вообще говоря, зависят от температуры, то непосредственное определение каждой из них с помощью уравнения (20.22) не представляется возможным. Поэтому уравнение (20.22) следует преобразовать так, чтобы оно включало опытную величину аррениусовской энергии активации E_A , которую находят из температурной зависимости экспериментальных констант скорости. Для этого примем за основу утверждение, что опытная константа скорости k' и теоретическая константа скорости k^\ddagger идентичны в том смысле, что рассматриваемая элементарная или простая реакция полностью соответствует всем постулатам ТАК. Тогда из уравнения (20.20) найдем

$$-R \frac{d \ln k'}{d(1/T)} \equiv -R \frac{d \ln k^\ddagger}{d(1/T)} = -R \frac{d \ln T}{d(1/T)} - R \frac{d \ln K_c^\ddagger}{d(1/T)}$$

Поскольку из уравнения Вант-Гоффа

$$-R \frac{d \ln K_c^\ddagger}{d(1/T)} = \Delta_\ddagger^\ddagger U^\circ$$

то

$$E_A = RT + \Delta_\ddagger^\ddagger U^\circ$$

Из соотношения для внутренней энергии и энтальпии

$$\Delta_\ddagger^\ddagger H^\circ = \Delta_\ddagger^\ddagger U^\circ + P\Delta V^\ddagger$$

где ΔV^\ddagger — объем активации, найдем

$$\Delta_\ddagger^\ddagger H^\circ = E_A + P\Delta V^\ddagger - RT$$

Для мономолекулярных реакций, а также реакций в конденсированных фазах $\Delta V^\ddagger = 0$ и тогда

$$\Delta_\ddagger H^\circ = E_A - RT$$

Подставляя последнее уравнение в (20.22), получим окончательно

$$k' = \frac{kT}{h} e^{(1+\Delta_\ddagger S^\circ/R)} e^{-E_A/RT} \quad (20.23)$$

Поскольку в предшествующих уравнениях в качестве стандартного состояния выбиралось состояние с единичными концентрациями, то величина энтропии активации также относилась к этому стандартному состоянию.

Если рассматриваемая реакция протекает в газовой фазе, то, считая реагенты и активированный комплекс идеальными газами, получим

$$P\Delta V^\ddagger = \Delta n^\ddagger RT,$$

где Δn^\ddagger — изменение числа молей при образовании активированного комплекса из исходных веществ, и тогда

$$\Delta_\ddagger H^\circ = E_A - (1 - \Delta n^\ddagger) RT = E_A - xRT$$

Здесь $x = 1 - \Delta n^\ddagger$ — молекулярность реакции, т.е. число частиц, из которых образуется одна молекула активированного комплекса. Кроме того, необходимо заметить, что если величины $\Delta_\ddagger H^\circ$ и E_A не зависят от выбора стандартного состояния, то этого нельзя сказать об энтропии активации. Для последней справедливо соотношение

$$\Delta_\ddagger S_c^\circ = \Delta_\ddagger S_p^\circ + (x - 1)R \ln RT$$

Здесь $\Delta_\ddagger S_c^\circ$ и $\Delta_\ddagger S_p^\circ$ — стандартные энтропии активации, когда в качестве стандартных выбраны состояния с единичными

ми концентрациями и единичными парциальными давлениями всех компонентов, соответственно. При этом для мономолекулярных реакций ($x = 1$) очевидно $\Delta_{\ddagger}S_c^{\circ} = \Delta_{\ddagger}S_p^{\circ}$, и поскольку для реакций другой молекулярности ($x \neq 1$) константы скорости обычно выражаются через концентрации ($M^{1-x} \cdot c^{-1}$), а не через давление, то при такой размерности экспериментальные константы скорости будут выражаться следующим образом

$$k' = \frac{kT}{h} e^x e^{\Delta_{\ddagger}S_c^{\circ}/R} e^{-E_A/RT} \quad (20.24)$$

и

$$k' = \frac{kT}{h} e^x (RT)^{x-1} e^{\Delta_{\ddagger}S_p^{\circ}/R} e^{-E_A/RT} \quad (20.25)$$

Поэтому и уравнения для расчета стандартных величин энтропии активации $\Delta_{\ddagger}S_c^{\circ}$ и $\Delta_{\ddagger}S_p^{\circ}$ будут различаться

$$\Delta_{\ddagger}S_c^{\circ} = R[\ln k' + (E_A/RT) - \ln(kT/h) - x] \quad (20.26)$$

и

$$\Delta_{\ddagger}S_p^{\circ} = R[\ln k' + (E_A/RT) - \ln(kT/h) - x + (x-1)\ln RT] \quad (20.27)$$

Здесь интересно сопоставить уравнение (20.24), которое дает теория активированного комплекса для бимолекулярных реакций ($x = 2$)

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} e^2 e^{\Delta_{\ddagger}S_c^{\circ}/R} e^{-E_A/RT} \quad (20.28)$$

и уравнение (18.15) для таких же реакций, получаемое в теории активных столкновений

$$k_{\sigma} = z_0 e^{-E_a/RT}, \quad (18.15)$$

где частота столкновений $z_0 \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ М}^1 \cdot \text{с}^{-1}$. Пренебрегая небольшой разницей E_A и E_a , оценим, при каких значениях энтропии активации величины предэкспоненты в (20.28) и (18.15) совпадают, т.е.

$$\frac{kT}{h} e^2 e^{\Delta_{\ddagger} S_c^\ddagger / R} \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ М}^1 \cdot \text{с}^{-1}$$

Для средних температур (500 К), как отмечено выше, частотный множитель составляет $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Тогда

$$10^{13} \cdot e^2 \cdot e^{\Delta_{\ddagger} S_c^\ddagger / R} = 5 \cdot 10^{11}$$

Отсюда найдем

$$\Delta_{\ddagger} S_c^\ddagger = R \ln \frac{5 \cdot 10^{11}}{10^{13} \cdot e^2} = -41,5 \text{ Дж/моль К}$$

20.7 Трансмиссионный коэффициент

Условие адиабатичности, которое вводится в теории переходного состояния, означает, что переход реагентов в продукты происходит в результате перестройки ядерной конфигурации, но без скачкообразного изменения электронного состояния системы. Такое изменение могло бы быть, в частности, результатом обмена энергией между электронами и ядрами, и именно на этот обмен ТАК налагает определенный, хотя и не абсолютный, запрет; отсюда термин «адиабатичность», заимствованный из термодинамики. Другими словами, условие адиабатичности означает, что реакционная система при своем движении все время остается на одной и той же ППЭ. В то же время данная ППЭ вовсе не является единственной, и вблизи нее вполне могут находиться другие ППЭ, отвечающие возбужденным состояниям. Так, в реакции $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$

происходит изменение спинового состояния, поскольку у атома O спин равен 1, а у молекулы CO₂ спин нулевой. Это означает, что исходная и конечная системы описываются *разными* волновыми функциями, им соответствуют разные ППЭ, и, следовательно, в переходном состоянии неизбежен неадиабатический переход с одной ППЭ на другую. Вероятность переходов такого рода сравнительно невелика и зависит от разницы энергий в точке наибольшего сближения двух ППЭ и от топологических особенностей каждой из них вблизи этой точки, а также скорости движения ядер.

Неадиабатические процессы часто имеют место в случае фотохимических реакций, а также при хемоллюминесценции, когда происходит переход системы из основного в электронно-возбужденное состояние за счет внешнего источника энергии.

Для того чтобы учесть возможность неадиабатического перехода, в теории активированного комплекса вводится *трансмиссионный коэффициент* k (греческая «каппа»), на который умножается основное уравнение ТАК

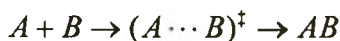
$$k_i = k \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}$$

Следует отметить, что, кроме рассмотренной выше существуют и другие причины, по которым в уравнение Эйринга иногда вводится трансмиссионный коэффициент. В частности, если на ППЭ вблизи перевальной точки имеется небольшое углубление, в котором активированный комплекс совершает несколько колебаний и в конце концов находит выход, но не в долину продуктов, а реагентов. Кроме того, при бимолекулярных столкновениях атомов трансмиссионный коэффициент может учитывать необходимость участия в этом элементарном акте третьей частицы, принимающей на себя избыток кинетической энергии сталкивающихся частиц, без чего двухатомная молекула не может образоваться.

В то же время в большинстве случаев величину трансмиссионного коэффициента обычно принимают равной единице. Поэтому в дальнейшем при обращении к основному уравнению ТАК мы также будем опускать его.

20.8 Бимолекулярные реакции атомов и молекул

Рассмотрим простейшую реакцию — взаимодействие двух атомов A и B



Найдем константу скорости этого элементарного процесса, используя уравнение (20.9), в которое следует подставить конкретные суммы по состояниям, выраженные через атомные и молекулярные параметры. Поскольку для атомов сумма по состояниям включает только поступательные (трансляционные) составляющие для трех степеней свободы, то

$$q_{tr,A}^3 = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad q_{tr,B}^3 = \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}$$

(Здесь $q_{tr,i}$ относится к одной трансляционной степени свободы i -й частицы). Активированный комплекс представляет собой двухатомную молекулу, поэтому полная сумма по состояниям для него включает, кроме поступательной суммы

$$q_{tr,\ddagger}^3 = \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3}$$

еще и вращательную сумму для двух степеней свободы

$$q_{rot,\ddagger}^2 = \frac{8\pi^2 I^\ddagger kT}{h^2}$$

где момент инерции

$$I^{\ddagger} = \mu \cdot d_{AB}^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot (r_A + r_B)^2$$

Вставляя эти выражения в уравнение (20.9), получаем после некоторых преобразований и перестановок сомножителей следующее выражение

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 m_A m_B (r_A + r_B)^2 kT}{(m_A + m_B)h^2} \cdot e^{-E_0/RT} =$$

$$= \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E_0/RT} = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E_0/RT}$$

Таким образом, для реакции двух атомов теория активированного комплекса (уравнение Эйринга) приводит к точно такому же результату, как и простая теория активных столкновений (уравнение Траутца–Льюиса). Этот результат вполне понятен, если иметь в виду, что именно в случае атомов модель столкновения двух бесструктурных жестких сфер, которая положена в основу ТАС, в наибольшей степени приближена к действительности.

Теперь рассмотрим более общий случай, когда частицы A и B представляют собой многоатомные молекулы. В грубом приближении считать, что все трансляционные суммы по состояниям, соответствующие одной поступательной степени свободы q_{tr} , примерно одинаковы для разных молекул (в том числе для активированного комплекса); такое же предположение сделаем относительно вращательных q_{rot} и колебательных q_{vib} сумм по состояниям. Если обе исходные молекулы A и B

нелинейные и включают n_A и n_B атомов, соответственно, то их полные суммы по состояниям равны

$$Q_A = q_{tr,A}^3 \cdot q_{rot,A}^3 \cdot q_{vib,A}^{3n_A-6},$$

$$Q_B = q_{tr,B}^3 \cdot q_{rot,B}^3 \cdot q_{vib,B}^{3n_B-6}$$

Если активированный комплекс, состоящий из $n_A + n_B$ атомов, также нелинеен и, имея в виду, что у него на одну колебательную степень свободы меньше, чем у обычной молекулы, то для него

$$Q^\ddagger = q_{tr,\ddagger}^3 \cdot q_{rot,\ddagger}^3 \cdot q_{vib,\ddagger}^{3(n_A+n_B)-7}$$

Подставляя полученные выражения для сумм по состояниям в уравнение (20.9) и имея в виду

$$q_{tr,A} \approx q_{tr,B} \approx q_{tr,i} = q_{tr};$$

$$q_{rot,A} \approx q_{rot,B} \approx q_{rot,i} = q_{rot};$$

$$q_{vib,A} \approx q_{vib,B} \approx q_{vib,i} = q_{vib},$$

получим

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{q_{tr,\ddagger}^3 \cdot q_{rot,\ddagger}^3 \cdot q_{vib,\ddagger}^{3(n_A+n_B)-7}}{q_{tr,A}^3 \cdot q_{rot,A}^3 \cdot q_{vib,A}^{3n_A-6} \cdot q_{tr,B}^3 \cdot q_{rot,B}^3 \cdot q_{vib,B}^{3n_B-6}} \cdot e^{-E_0/RT} \approx$$

$$\approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{q_{vib}^5}{q_{tr}^3 q_{rot}^3} \cdot e^{-E_0/RT}$$

Возвращаясь снова к реакции двух атомов и используя такой же подход, найдем

$$k_{\ddagger} \approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{q_{rot}^2}{q_{tr}^3} \cdot e^{-E_0/RT}$$

Далее, преобразуем уравнение (20.27) следующим образом

$$k_{\ddagger} \approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{q_{\text{vib}}^5 \cdot q_{\text{rot}}^2}{q_{\text{tr}}^3 q_{\text{rot}}^3 \cdot q_{\text{rot}}^2} \cdot e^{-E_0/RT} =$$

$$= \left(\frac{q_{\text{vib}}}{q_{\text{rot}}} \right)^5 \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{q_{\text{rot}}^2}{q_{\text{tr}}^3} \cdot e^{-E_0/RT}$$

Ранее было показано, что обе теории — ТАС и ТАК — для реакций двух атомов дают точное совпадение констант скорости k_{\ddagger} и k_{σ} поэтому последнее уравнение может быть записано как

$$k_{\ddagger} = \left(\frac{q_{\text{vib}}}{q_{\text{rot}}} \right)^5 k_{\sigma} \quad (20.30)$$

Поскольку величины q_{vib} и q_{rot} составляют ~ 1 и $\sim 10 \cdot 10^2$, соответственно, то сомножитель перед величиной k_{σ} в уравнении (20.30) оказывается намного меньше единицы

$$\left(\frac{q_{\text{v}}}{q_{\text{r}}} \right)^5 \approx 10^{-5} - 10^{-10}$$

Этот результат показывает, что рассматриваемый сомножитель не только по физическому смыслу, но и по порядку величины вполне можно отождествить со стерическим фактором P , который достаточно произвольно вводился в ТАС для согласования расчетных и опытных величин констант скорости.

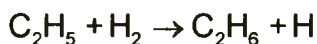
Таким образом, ТАК, с одной стороны, показывает, почему для максимально простых частиц — атомов и небольших молекул — теория столкновений дает достаточно удовлетворительные результаты; во-вторых, для крупных молекул она дает принципиальную возможность теоретически оценить величину стерического множителя P , исходя из строения реагентов и активированного комплекса.

20.9 Температурная зависимость предэкспоненциального множителя

Ранее при рассмотрении уравнения Аррениуса (см. главу 6) уже упоминалось о том, что при исследовании кинетики химических реакций в достаточно широком температурном интервале изменение констант скорости лучше описывается не двухпараметрическим, а трехпараметрическим уравнением типа

$$k = AT^n e^{-E_m/RT} \quad (20.31)$$

где температурная зависимость передается не только экспоненциальным сомножителем, но и предэкспонентой. Иначе говоря, представление экспериментальных данных в координатах уравнения Аррениуса не давало линейной зависимости — величина E_A изменялась с температурой. Например, для реакции



в интервале 80–320 °С опытная величина E_A составляла 54 кДж/моль, а при 840–930 °С — 96 кДж/моль.

К объяснению таких изменений, лежащих далеко за пределами погрешности кинетических экспериментов, впервые подошла ТАС: она предсказывала зависимость предэкспоненциальных множителей от $T^{1/2}$. Однако на основе ТАК оказалась возможным предсказать различные виды функциональной зависимости предэкспоненты от температуры. Действительно, из уравнений (20.24) и (20.25) видно, что каждая поступательная и вращательная степень свободы, включая внутреннее вращение, вносит сомножитель $T^{1/2}$ в зависимость предэкспоненты от температуры. Поскольку колебательные суммы по состояниям слабо зависят от температуры, то их вклад обычно не рассматривается. Например, для приведенной выше реакции нелинейного этильного радикала и молеку-

лы водорода ТАК дает следующую зависимость предэкспоненты от температуры

$$k_{0,\ddagger} \propto \frac{kT}{h} \cdot \frac{q_{\text{tr},\ddagger}^3 \cdot q_{\text{rot},\ddagger}^3}{q_{\text{tr},A}^3 \cdot q_{\text{rot},A}^3 \cdot q_{\text{tr},B}^3 \cdot q_{\text{rot},B}^2} \approx$$

$$\approx T^{2/2} \cdot \frac{T^{3/2} T^{3/2}}{T^{3/2} T^{3/2} T^{3/2} T^{2/2}} \approx T^{-3/2}$$

в предположении нелинейного активированного комплекса без внутреннего вращения; для линейного активированного комплекса — $k_{0,\ddagger} \propto T^{-4/2}$, хотя в данном конкретном случае такая структура маловероятна. Ниже в табл. 20.1 приведены возможные варианты температурной зависимости предэкспоненциального множителя для разных типов реагирующих молекул и активированного комплекса. Кроме двух типов реакций, где участвуют атомы, предэкспонента всегда уменьшается с температурой, причем это уменьшение может быть весьма значительным — до T^5 . В то же время вполне очевидно, что когда энергия активации реакции достаточно велика (выше 25-30 кДж/моль), то в эксперименте заметить такую тенденцию довольно трудно. Если же это сделать удастся, то вид зависимости предэкспоненты от температуры может быть весьма информативен. Например, для некоторых ион-молекулярных реакций изоалканов C_4-C_5 нашли, что предэкспонента пропорциональна T^3 . Поскольку не возникает сомнений в нелинейном характере активированного комплекса, то ТАК предсказывает (см. табл. 20.1) зависимость от T^{-2} . Это расхождение теории с экспериментом, однако, легко устраняется, если предположить, что при образовании активированного комплекса происходит потеря двух степеней свободы внутреннего вращения CH_3 -групп, вклад каждой из которых в зависимость предэкспоненты от температуры соответствует сомножителю $T^{-1/2}$.

Таблица 20.1

**Теоретическая температурная зависимость
предэкспоненты для би- и тримолекулярных реакций**

Молекула <i>A</i>	Молекула <i>B</i>	Молекула <i>C</i>	Линейный X^\ddagger	Нелиней- ный X^\ddagger
Атом	Атом	—	$T^{1/2}$	—
Атом	Линейная	—	$T^{1/2}$	T^0
Атом	Нелинейная	—	$T^{2/2}$	$T^{1/2}$
Линейная	Линейная	—	$T^{3/2}$	$T^{2/2}$
Линейная	Нелинейная	—	$T^{4/2}$	$T^{3/2}$
Нелинейная	Нелинейная	—	$T^{5/2}$	$T^{4/2}$
Атом	Атом	Атом	$T^{2/2}$	$T^{1/2}$
Атом	Атом	Линейная	$T^{4/2}$	$T^{3/2}$
Атом	Линейная	Линейная	$T^{6/2}$	$T^{5/2}$
Линейная	Линейная	Линейная	$T^{8/2}$	$T^{7/2}$
Атом	Атом	Нелинейная	$T^{5/2}$	$T^{4/2}$
Атом	Линейная	Нелинейная	$T^{7/2}$	$T^{6/2}$
Линейная	Линейная	Нелинейная	$T^{9/2}$	$T^{8/2}$
Линейная	Нелинейная	Нелинейная	$T^{10/2}$	$T^{9/2}$
Нелинейная	Нелинейная	Нелинейная	$T^{11/2}$	$T^{10/2}$

Примечание. Здесь X^\ddagger — активированный комплекс (оценка сделана без учета внутреннего вращения, каждая степень свободы которого вносит $T^{1/2}$).

Не менее показательным является пример исследования другой ион-молекулярной реакции



Изучение этой реакции в широком интервале температур показало, что ее скорость проходит через минимум около

500 °С. В предположении линейного строения активированного комплекса ($N\cdots N\cdots O$)[‡] теория приводила к зависимости предэкспоненты от $T^{1/2}$; тогда скорость реакции при повышении температуры до 500 °С действительно должна снижаться при условии почти нулевой энергии активации. Однако подъем при более высоких температурах такая модель никак не объясняла.

Более детальный анализ показал, что в высокотемпературной области уже нельзя пренебрегать вкладом колебательных сумм, тем более для низкочастотных колебаний активированного комплекса, имеющего в данном случае три ($3 \times 3 - 5 - 1 = 3$) колебательные степени свободы. В самом деле, как указывалось выше, колебательная сумма для одной степени свободы при условии $kT \gg h\nu$

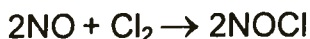
$$q_v = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \cong \frac{kT}{h}$$

При высоких температурах появление в предэкспоненте дополнительного сомножителя $T^{2/2}$ от колебательной суммы активированного комплекса будет приводить к росту скорости реакции после прохождения ее через минимум.

20.10 Тримолекулярные реакции

В свое время рассмотрение тримолекулярных реакций в рамках обеих теорий химической кинетики — ТАС и ТАК — наиболее ярко выявило преимущества второй из них при анализе экспериментальных кинетических данных.

Первой простой тримолекулярной реакцией, открытой Траутцем в 1914 г., было образование хлористого нитрозила



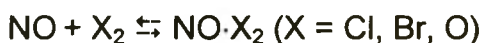
Позже были обнаружены и исследованы еще две аналогичные реакции с участием монооксида азота



Для последней реакции было обнаружено снижение наблюдаемой константы скорости k' ($\text{M}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) с температурой:

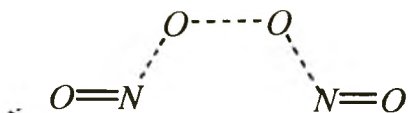
°C	-190	-130	-45	27	140	290
$k' \cdot 10^3$	42	16	5,3	3,3	2,2	2,0

В 1922 г. Боденштейн предпринял попытку рассмотреть эти реакции в рамках теории столкновений, полагая, что они протекают не в одну, а в две стадии



Первая бимолекулярная стадия образования промежуточного долгоживущего столкновительного комплекса быстрая и обратимая, вторая медленная стадия — собственно химическая реакция комплекса со второй молекулой монооксида азота. В соответствии с этим механизмом наблюдаемая константа скорости $k' = k_2 K_1$, где K_1 — константа равновесия первой стадии. Если ее величина снижается с температурой быстрее, чем растет константа скорости, то общая скорость процесса действительно будет уменьшаться. Хотя качественно эта модель вполне удовлетворительно объясняла опытные факты, но количественная проверка показала, что расчетная величина k' превышает экспериментальную в 10^5 раз.

Лишь в 1935 г. Эйринг и Гершинович нашли объяснение всем «аномалиям» тримолекулярных реакций. Для реакции окисления NO, исходя из нелинейной структуры активированного комплекса без свободного вращения



ТАК приводит к следующей зависимости константы скорости от температуры

$$k_{\ddagger} = A T^{-3,5} e^{-E_0/RT}$$

Однако в координатах $\ln(k_{\ddagger} \cdot T^{3,5}) \propto 1/T$ экспериментальные точки заметно отклонялись от линейной зависимости. Если же ввести в рассмотрение свободное вращение вокруг связи O—O в активированном комплексе, то в предэкспоненте это понижает показатель степени у T до $-3,0$. Кроме того, необходимо учесть зависимость колебательных сумм по состояниям от температуры в виде аппроксимирующей функции $f(T)$, тогда

$$k_{\ddagger} \approx T^{-3,0} f(T) \cdot e^{-E_0/RT} \quad (20.32)$$

В этом приближении теория дает очень хорошую сходимость с экспериментом, что иллюстрирует рис. 20.1, где опытные точки для окисления NO представлены в координатах записанного уравнения (20.32). Нулевой наклон экспериментальной прямой позволяет заключить, что эта реакция имеет величину энергии активации, практически неотличимую от 0.

Далее, теория активированного комплекса весьма правдоподобно объясняет, почему ТАС так сильно завышает расчетные величины предэкспоненты, о чем упоминалось выше. Как видно из уравнения (20.22), в предэкспоненту входит помимо частотного фактора энтропийный сомножитель. Этот сомножитель не учитывается в теории столкновений, в то же время для тримолекулярных реакций, где имеет место заметное

уменьшению энтропии ($\Delta_{\ddagger}S^{\circ} < 0$) при образовании одного активированного комплекса из трех исходных молекул, численное значение $e^{\Delta_{\ddagger}S^{\circ}/R} \ll 1$.

Наконец, для тримолекулярных реакций, которые протекают в условиях масс-спектральных экспериментов и характеризуются близкими к нулю энергиями активации, неоднократно отмечалось хорошее совпадение экспериментальных результатов с расчетами на основе ТАК. В табл. 20.2 приведены данные, иллюстрирующие это утверждение. Объяснение особенностей тримолекулярных реакций, несомненно, было выдающимся успехом теории переходного состояния, которая открыла путь прямого расчета предэкспоненты на основе структурных характеристик индивидуальных молекул — реагентов и активированного комплекса. В следующих разделах мы неоднократно будем использовать подходы, разработанные в ТАК, к анализу самых разнообразных процессов и явлений.

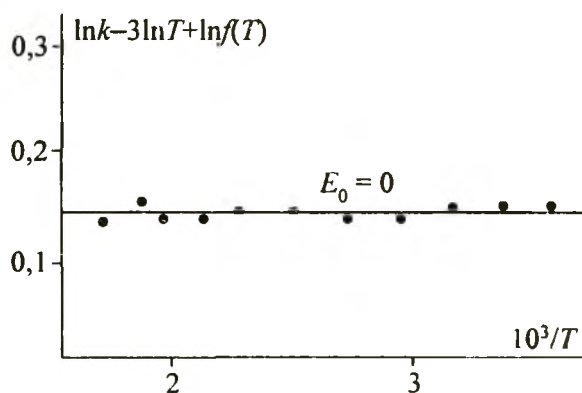


Рис. 20.1. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости окисления NO кислородом в координатах уравнения (20.32)

Таблица 20.2

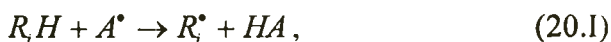
**Температурная зависимость скорости тримолекулярных
ион-молекулярных реакций**

Реакция	Экспе- римент	Линей- ный X^\ddagger	Нелиней- ный X^\ddagger
$\text{He}^+ + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	T^{-1}	T^{-1}	$T^{-0,5}$
$\text{N}^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{He}$	$T^{-1,7}$	T^{-2}	$T^{-1,5}$
$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{He}$	$T^{-1,6}$	T^{-3}	$T^{-2,5}$
$\text{N}^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{N}_2$	$T^{-2,5}$	T^{-3}	$T^{-2,5}$
$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{O}_2$	T^{-3}	T^{-4}	$T^{-3,5}$
$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$	$T^{-4,4}$	T^{-4}	$T^{-3,5}$
$\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_5^+ + \text{H}_2$	$T^{-4,6}$	$T^{-4,5}$	T^{-4}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_5\text{O}_2^+ + \text{CH}_4$	$T^{-4,2}$	$T^{-5,5}$	T^{-5}

Примечание. Здесь X^\ddagger — активированный комплекс.

20.11 Корреляционные методы в химической кинетике

Несмотря на быстрый прогресс в разработке программно-го обеспечения квантово-химических расчетов, возможности теоретического расчета констант скорости остаются весьма ограниченными; эту задачу удастся решить лишь для самых простых систем. Поэтому в химической кинетике для предсказания скоростей химических реакций широко применяют *корреляционные соотношения*, основанные на использовании имеющихся опытных данных для *однотипных* процессов и *однотипных* субстратов. Поясним этот подход на примере элементарной реакции отрыва атома от молекулы атомом или радикалом



где R_x — алкильные радикалы. В научной литературе имеется достаточно большой объем экспериментальной информации по таким реакциям, например данные о величинах энергии активации $E_{A,i}$. Допустим, что стоит задача оценить величину $E_{A,x}$ реакции алкана R_xH , которая по каким-то причинам еще не исследована. Для этого строят «калибровочный» график или находят корреляционное уравнение $E_{A,i} = f(X_i)$, используя литературные данные по $E_{A,i}$ и величины X_i , которые могут быть легко рассчитаны независимым способом для всего набора углеводородов, включая R_xH , например тепловые эффекты Q_i реакции. Затем на основе такой эмпирической корреляции и рассчитанного значения Q_x определяют $E_{A,x}$. Более того, как было установлено опытным путем, для большого числа однотипных реакций величины $E_{A,i}$ и Q_i связаны линейной зависимостью

$$E_{A,i} = \alpha + \beta \cdot Q_i, \quad (20.33)$$

где α и β — параметры, постоянные для данного типа реакций и данного класса соединений. Так, для многих экзотермических реакций (20.1) выполняется соотношение Семенова–Поляни

$$E_{A,i} = 48,1 - 0,25Q_i, \text{ кДж/моль}$$

и

$$E_{A,i} = 48,1 + 0,75Q_i, \text{ кДж/моль}$$

для реакций эндотермических.

Поскольку $Q_i = -\Delta_r H_i^\circ$ и для однотипных субстратов величины $\Delta_r S_i^\circ$ почти не отличаются, то из (20.33) можно получить более общее корреляционное уравнение

$$\Delta_r G_i^\circ = a + b \cdot \Delta_r H_i^\circ \quad (20.34)$$

где $\Delta_{\ddagger}G_i^{\circ}$ — стандартная свободная энергия активации и $\Delta_r G_i^{\circ}$ — стандартная свободная энергия реакции. Вариантом уравнения (20.34) является соотношение

$$\log k_i = \alpha + \beta \cdot \log K_i, \quad (20.35)$$

где k_i — константа скорости реакции i -го субстрата и K_i — константа равновесия для этого же субстрата.

Уравнение (20.34) и родственные ему получили общее название *линейных соотношений свободных энергий (ЛССЭ)*. Эти уравнения замечательны тем, что они устанавливают эмпирическую связь между кинетическими и термодинамическими параметрами химических реакций и для однотипных реакций позволяют при известных величинах a и b предсказывать в рамках ТАК значения констант скорости k_{\ddagger} , поскольку они однозначно связаны с $\Delta_{\ddagger}G_i^{\circ}$ основным уравнением этой теории (20.21). Рис. 20.2, взятый из книги Эмануэля и Кнорре, иллюстрирует корреляционное соотношение (20.35) для гидролиза *трет.*-бутилфторида в присутствии различных ионов.

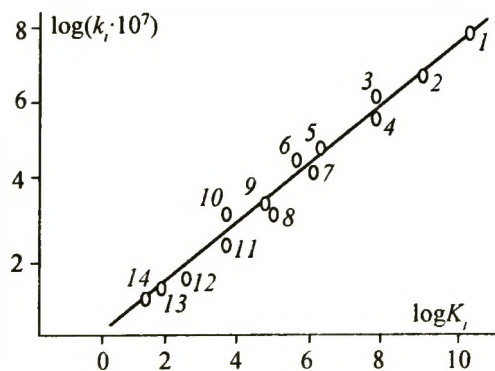


Рис. 20.2. Корреляция констант скорости и констант равновесия гидролиза *трет.*- C_4H_9 в присутствии: 1) Zr^{4+} , 2) Th^{4+} , 3) Sc^{3+} , 4) Al^{3+} , 5) Fe^{3+} , 6) Be^{2+} , 7) Ga^{2+} , 8) Y^{3+} , 9) In^{3+} , 10) H^+ , 11) La^{3+} , 12) Mg^{2+} , 13) Zn^{2+} , 14) Cd^{2+}

Одним из наиболее известных корреляционных соотношений является уравнение Гаммета, полученное в 1935 г. Это уравнение связывает, с одной стороны, константы ионизации *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот K_i ,



(где $\text{X}_i = \text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{Hal}$ и т.п.), и самой бензойной кислоты K_0 ($\text{X}_i = \text{H}$), выбранной в качестве стандарта

$$\log \left(\frac{K_i}{K_0} \right) = \sigma \cdot \rho, \quad (20.36)$$

и константы скорости k_i и k_0 химических реакций производных этих же кислот, например гидролиза сложных эфиров

$$\log \left(\frac{k_i}{k_0} \right) = \sigma \cdot \rho \quad (20.37)$$

через пару общих для обоих уравнений параметров σ и ρ . Первый из этих параметров определяется типом *заместителя*, а второй — типом *реакции*, причем для бензойной кислоты условно принято значение $\rho = 1$.

Для соединений алифатического ряда был предложен аналогичный подход: корреляционное уравнение, полученное Тафтом, по форме идентично уравнению Гаммета, но с другими численными значениями параметров σ^* и ρ^* . Их величины, как и параметров σ и ρ , определены для большого числа заместителей и различных реакций и приведены в справочниках и базах данных.

Следует заметить, что, несмотря на эмпирический характер рассмотренных выше уравнений, знаки и численные величины корреляционных параметров оказались весьма информативными при анализе механизмов химических реакций. Так, при замещении в ароматическом ряду отрицательный или по-

ложительный знак параметра ρ свидетельствует о нуклеофильном или электрофильном характере замещающей частицы. Более того, для сложных реакций, которыми являются большинство превращений органических веществ, по знаку этого параметра можно идентифицировать лимитирующую стадию и, следовательно, целенаправленно влиять на ход реакции. Например, при $\rho > 0$ процесс ускоряется электроноакцепторными заместителями в ароматической молекуле.

К корреляционным соотношениям типа ЛССЭ также относится *компенсационный эффект*. Этот эффект заключается в наличии линейной зависимости между опытными величинами энтальпии и энтропии активации в сериях однотипных реакций

$$\Delta_{\ddagger}H^{\circ} = n + m \cdot \Delta_{\ddagger}S^{\circ}$$

или энергией активации E_A и логарифмом предэкспоненциального множителя k_0

$$E_A = \alpha + \beta \cdot \log k_0$$

Компенсационный эффект очень часто встречается для реакций самого разного типа, однако он не получил пока теоретического объяснения.

Глава 21

Фемтохимия и структурная кинетика

До 1990-х годов все экспериментальные исследования кинетики элементарных реакций сводились к регистрации временной зависимости концентраций реагентов или продуктов. Между тем молекулярная система проходит довольно сложный путь от исходного к конечному состоянию через последовательность промежуточных структур — переходное состояние, где старые связи уже «почти» разорваны, а новые связи уже «почти» возникли. В этом смысле понятия «активированный комплекс», т.е. атомная конфигурация, соответствующая седловой точке на ППЭ, и «переходное состояние» не вполне тождественны, хотя довольно часто их используют как синонимы. Переходное состояние, где невозможно четко выделить ни исходную, ни конечную конфигурацию атомов, имеет очень небольшую пространственно-временную область существования: на расстоянии порядка $0,1 \text{ нм}$ (1 \AA) оно «живет» не более 10^{-13} с , т.е. периода одного колебания. Эти оценки следуют из того факта, что скорость движения атомов в молекулах составляет $\sim 10^3 \text{ м с}^{-1}$ ($10^{13} \text{ \AA с}^{-1}$), а увеличение длины химической связи на $0,1 \text{ нм}$ соответствует ее полному разрыву. Вполне понятно, что вплоть до конца XX века те спектральные методы, которые имелись в распоряжении исследователей и давали временное разрешение не лучше

10^{-13} с, не позволяли изучать динамику реакционной системы в переходном состоянии. Лишь с развитием лазерной техники в 1970–1990 годы научились создавать достаточно мощные импульсы электромагнитного излучения длительностью $10\text{--}10^2$ фемтосекунд ($1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$), что дало возможность непосредственно регистрировать изменения межъядерных расстояний за время пребывания молекулярной системы в переходном состоянии 100 фс с шагом порядка $0,01 \text{ нм}$ ($0,1 \text{ \AA}$).

Таким образом, возникли совершенно новые направления в экспериментальной и теоретической химии, которые получили название *фемтохимии*, а также *структурная кинетика* — исследование эволюции молекулярных структур в реальном масштабе времени. В 1999 г. за фундаментальные экспериментальные и теоретические работы в области фемтохимии А. Зевейл был удостоен Нобелевской премии.

Рассмотрим основные особенности фемтосекундных импульсов электромагнитного излучения, которые определяют возможности экспериментального исследования молекулярных систем в переходном состоянии.

При фемтосекундной длительности световой импульс в принципе не может быть *монохроматическим* и представляет собой так называемый волновой пакет, где представлен некоторый спектр частот. Это утверждение следует из фундаментального соотношения неопределенностей

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2\pi,$$

где ΔE — ширина импульса (в шкале энергий) и Δt — его длительность. Например, при длительности импульса в 10 фс его спектральная ширина составляет около 13 кДж/моль , или 1100 см^{-1} . В свою очередь это означает, что с помощью такого волнового пакета можно возбудить одновременно несколько *колебательных* квантовых состояний.

Принципиально важным является то обстоятельство, что лазерная техника позволяет получать *когерентные* световые импульсы, в которых все представленные колебания происходят в одной и той же фазе. Поэтому и состояния молекулы с определенными собственными фазами колебательного движения ядер будут также возбуждены когерентно. Поскольку в реальных молекулах осцилляторы ангармоничны, то первоначально сформированный волновой пакет, попав в молекулу, начинает «расплываться» на несколько подпакетов, которые затем благодаря эффекту интерференции и по мере движения системы по ППЭ могут вновь соединиться. Такая эволюция волновых пакетов, за которой можно следить экспериментально, дает ценнейшую информацию о динамике переходного состояния и его структуре.

Наконец, в сфокусированных лазерных импульсах фемтосекундной длительности сравнительно легко можно получить плотности интенсивности порядка $10^{18} \text{ Вт см}^{-2}$, что соответствует напряженности электромагнитного поля $10^{10} \text{ В см}^{-1}$ (в атоме водорода — 10^9 В см^{-1}). Такие мощные импульсы, воздействуя на поверхность твердого тела, генерируют вторичные импульсы рентгеновского излучения или электронов.

Перечисленные выше особенности ультракоротких лазерных импульсов позволяют легко понять основной принцип фемтохимического эксперимента: на исследуемую систему воздействуют двумя последовательными фемтосекундными импульсами — *возбуждающим* и *зондирующим* (иногда их называют *стартовым* и *пробным*). Типичная схема экспериментальной установки для фемтохимических исследований приведена на рис. 21.1 (см. обзор О.М. Саркисова и С.Я. Уманского из списка литературы).

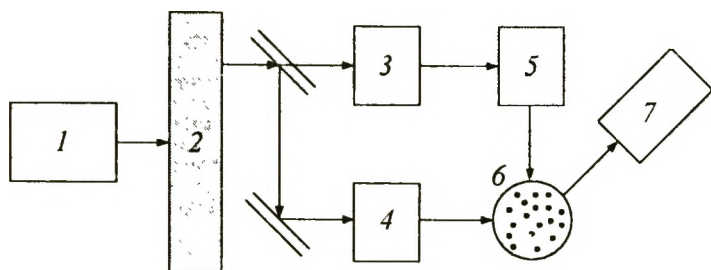


Рис. 21.1. Схема фемтохимического эксперимента по схеме «возбуждение–зондирование»: 1) генератор фемтосекундных импульсов, 2) оптический усилитель, 3 и 4) блоки для изменения параметров импульса, 5) линия временной задержки, 6) реакционная система, 7) детектор

Оптический лазер 1 испускает последовательные фемтосекундные импульсы, мощность которых усиливается в устройстве 2; после усиления импульс с помощью системы зеркал делится на две части, каждая из которых проходит через независимые устройства 3 и 4, где модулируются параметры импульсов. Один из этих импульсов используется как возбуждающий, а второй, проходя более длинный оптический путь в блоке временной задержки 5, становится зондирующим. Возбуждающий и зондирующий импульсы с варьируемой временной задержкой фокусируют на исследуемом образце или реакционной системе 6, после чего отклик системы на оба импульса регистрируется детектором 7. Откликом системы на импульсное воздействие может быть фотоиндуцированное поглощение света, флуоресценция, ионизация молекул и атомов, изменение плоскости поляризации.

Физическая природа второго зондирующего импульса может быть не только оптической. Как отмечено выше, очень высокие энергии первичного лазерного излучения легко позволяют трансформировать зондирующие импульсы в сверхкороткие рентгеновские или электронные. В этом случае детектируют не резонансное поглощение, как во всех видах

спектроскопии, а дифракцию рентгеновских лучей или электронов, соответственно. Временная последовательность развертки дифракционных картин дает существенно более полную информацию о структуре и динамике молекулярной системы в переходном состоянии. При этом электронографическое детектирование используют в случае газовых сред, а рентгенографическое — для конденсированных фаз.

Рассмотрим простейший вариант реализации схемы двух импульсов «возбуждение–зондирование» в фемтохимическом эксперименте на примере диссоциации двухатомной молекулы AB . В нижней части рис. 21.2 изображена кривая потенциальной энергии U_0 основного электронного состояния AB . В начальный момент времени t_0 ультракороткий возбуждающий импульс света с длиной волны λ_1 запускает «часы» фемтохимического эксперимента — переводит молекулу из основного в первое возбужденное состояние U_1 . Если это состояние является антисвязывающим, как показано на рис. 21.2, то расстояние между ядрами быстро увеличивается, и система «скатывается» по потенциальной кривой U_1 к продуктам реакции — атомам A и B (см. рис. 21.2). Затем с задержкой времени τ в систему подается второй зондирующий импульс с длиной волны λ_2 , переводящий ее на второй возбужденный уровень U_2 . Поглощение света $A(\tau, \lambda_2)$, которое регистрируется экспериментально, максимально, если за время $\tau = \tau^*$ межъядерное расстояние r_{AB} в переходном состоянии увеличилось до значения r'_{AB} такого, что

$$U_2(r_{AB}) - U_1(r'_{AB}) = \frac{hc}{\lambda_2}$$

При τ большем или меньшем, чем τ^* , поглощение $A(\tau, \lambda_2) \ll A(\tau^*, \lambda_2)$. Очевидно, что если изменить длину волны зондирующего импульса λ_2 , то это условие будет выполняться уже при другом значении времени задержки τ^* . Таким обра-

зом, для различных длин волн λ_2 находят зависимость поглощения от времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами, как это показано на рис. 21.3а. Наконец, если длину волны зондирующего импульса подобрать так, чтобы поглощало не переходное состояние, а продукт реакции ($\lambda_2 = \lambda_2^\infty$), то кривая поглощения $A(\tau, \lambda_2^\infty)$ будет отражать зависимость выхода этого продукта от времени рис. 21.3б.

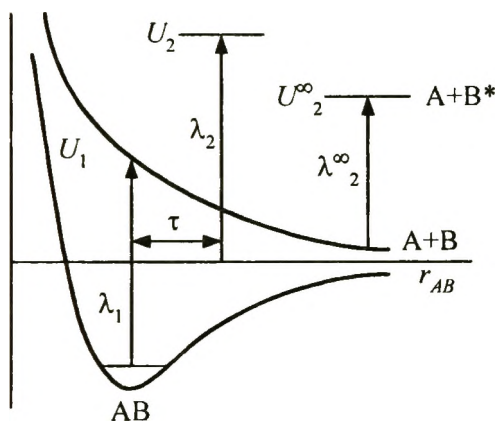


Рис. 21.2. Фотодиссоциация двухатомной молекулы AB по схеме фемтосекундного эксперимента

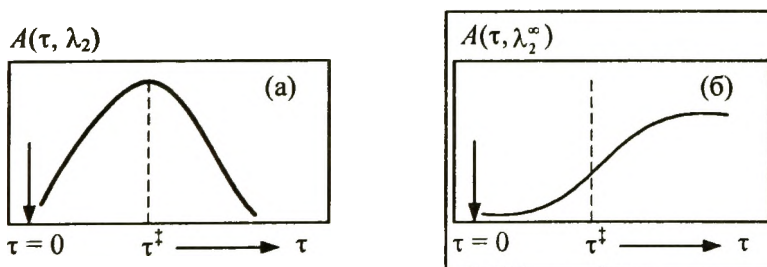


Рис. 21.3. Зависимость поглощения света от времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами

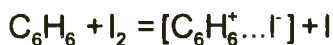
В качестве примера эффективного использования фемтосекундной спектроскопии для установления механизма элементар-

ных реакций приведем результаты, полученные в начале 1990-х годов при исследовании мономолекулярной реакции раскрытия кольца циклобутана с образованием двух молекул этилена



Эта реакция может протекать по двум альтернативным механизмам: одностадийному синхронному с одновременным разрывом двух σ -связей в молекуле циклобутана и образованием двух π -связей в молекулах этилена, либо по двухстадийному с промежуточным образованием бирадикала тетраметилена $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$. Ранее выполненные экспериментальные исследования и теоретические расчеты не позволяли определить, какой из этих двух механизмов реализуется в действительности. Детальное исследование кинетики образования и гибели бирадикалов методами фемтохимии с масс-спектральным детектированием образующихся продуктов позволило вполне однозначно решить указанную проблему: процесс раскрытия цикла идет по последовательному механизму.

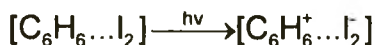
Второй пример — бимолекулярная реакция между бензолом и йодом, приводящая к образованию комплекса с переносом заряда (КПЗ):



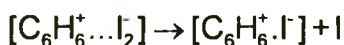
Эта система давно и весьма подробно изучалась фотохимическими методами, но тонкие детали ее эволюции в реальном времени стали известны только при использовании техники ультракоротких импульсов.

В скрещенных молекулярных пучках бензол и йод образуют слабосвязанные ван-дер-ваальсовы комплексы $[\text{C}_6\text{H}_6 \dots \text{I}_2]$. Эти молекулярные комплексы облучают фемтосекундными

импульсами света, вследствие чего происходит перескок электрона от молекулы бензола к молекуле йода



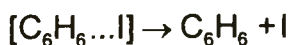
Разделенные заряды противоположного знака на обеих молекулах заставляют их быстро сближаться, причем молекулярный ион йода приближается к плоскому бензольному кольцу вдоль линии связи $I-I$, а сама эта связь заметно удлиняется. Через 750 *фс* после «стартового» импульса атомы йода разделяются, и один из них, отрицательно заряженный, остается связанным с молекулой бензола, образуя КПЗ, а второй свободный атом регистрируется масс-спектрометром



Этот результат вполне ожидаем, поскольку механизм образования КПЗ в системе «бензол–йод» был известен довольно давно. Оказалось, однако, что когда заряженные молекулы йода и бензола оказываются на малом расстоянии друг от друга, происходит (хотя и не всегда) обратный перескок электрона к C_6H_6 . Поскольку этот переход осуществляется очень быстро и удлиненная связь в молекуле I_2 не успевает срелаксировать, то через 250 *фс* она разрывается с образованием нейтрального атома I и молекулярного комплекса «бензол–йод»



Последний в отличие от КПЗ с разделенными зарядами весьма неустойчив и примерно через 1000 *фс* распадается на нейтральный бензол и новый атом I



Масс-спектральный детектор улавливает различия между этими тремя атомами йода, появляющимися в реакционной

системе с разной временной задержкой и образующимися по трем совершенно различным каналам реакции.

Приведенные примеры показывают, как в фемтосекундном эксперименте получают прямую экспериментальную информацию о свойствах и динамике молекулярной системы в переходном состоянии, которое в течение более чем полувекка был «вещью в себе», ускользающей от непосредственного наблюдения моделью. Кроме того, использование мощных лазерных импульсов фемтосекундной длительности открывает принципиально новые возможности, позволяющие контролировать внутримолекулярные процессы и управлять самим ходом химической реакции не на стадии ее термического или фотохимического инициирования, а путем целенаправленного воздействия на переходное состояние. Отсюда широкие, хотя и отдаленные, перспективы практического применения фемтохимии в химической технологии.

Глава 22

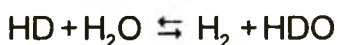
Изотопный и туннельный эффекты

Изотопные эффекты относятся к почти уникальным явлениям в химии, где масса атома данного элемента, который входит в состав молекулы, влияет на химические свойства вещества. Различают *равновесный* и *кинетический* изотопный эффекты. В первом случае — константа равновесия, а во втором константа скорости реакции изменяется при замене одного изотопа элемента другим.

Изотопный эффект существенным образом зависит от того, на каком расстоянии друг от друга в структуре реагирующей молекулы находится реакционный центр и участок изотопного замещения: если эти локусы совпадают, то изотопный эффект максимален. Кроме того, поскольку этот эффект в конечном счете определяется только массой атома, то в наибольшей степени он проявляется для элементов начала Периодической системы, и прежде всего водорода с его тремя изотопами — протием (^1H), дейтерием (^2D) и тритием (^3T). Поэтому мы ограничимся рассмотрением изотопного эффекта, обусловленного именно этими атомами.

Теория равновесного изотопного эффекта была разработана в 1947–1949 гг. Юри, а также Бигеляйзенем и Гёпперт–Майер в связи с проблемой разделения изотопов урана ^{235}U и ^{238}U в рамках Манхэттенского проекта — программы создания атомной бомбы. Для обратимых газовых реакций типа

$AH + BX' \rightleftharpoons AX' + BH$, где X и X' — атомы одного и того же элемента, ими было показано, что величину константы равновесия можно рассчитать предельно просто, основываясь только на информации о частотах колебаний. Поскольку для тяжелого изотопа частота колебаний ниже, чем для легкого, а при снижении основной частоты прочность химической связи увеличивается, то принцип Бигеляйзена–Гёпперт–Майер образно может быть сформулирован так: если есть выбор, то тяжелый изотоп «ищет» те молекулы, где он образует наиболее прочную связь с другими атомами. Например, в равновесной системе



дейтерий находится преимущественно в гетероизотопной воде. По этой же причине содержание тяжелого изотопа ^{34}S в природных сульфатах выше, чем в самородной сере или в белках, а различные температуры фазовых переходов H_2O и D_2O объясняют существенную разницу в содержании тяжелой воды в полярных льдах и экваториальных водах.

22.1 Кинетический изотопный эффект

Используем аналогичный подход к объяснению кинетического изотопного эффекта (КИЭ) на примере изотопов водорода, для которых кривая потенциальной энергии молекулы приведена на рис. 22.1. Следует обратить внимание на то, что гомо- и гетероизотопные молекулы водорода имеют одну и ту же кривую потенциальной энергии и, следовательно, одинаковую величину термодинамической энергии диссоциации D_e , которая составляет 458 кДж/моль . В то же время их основные частоты колебания, т.е. нулевые колебательные уровни, существенно различаются:

Молекула	H_2	D_2	T_2
$\omega_0, \text{см}^{-1}$	4396	3118	2548

Поэтому и величины спектроскопической энергии диссоциации

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h\nu_e$$

значительно отличаются (см. рис. 22.1). Именно на этом различии основана главным образом теория КИЭ.

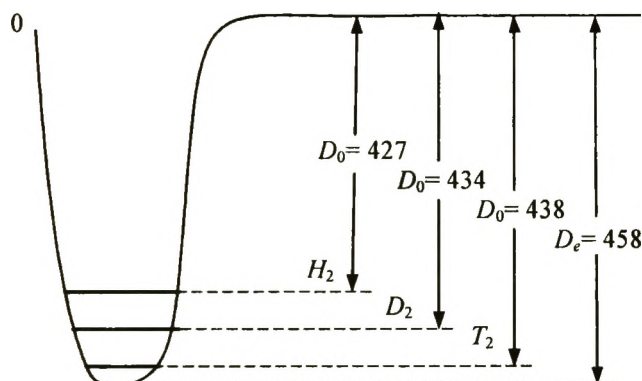
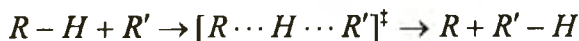


Рис. 22.1. Кривая потенциальной энергии для гомоядерных молекул водорода (величины энергий диссоциации даны с округлением)

Сопоставим в рамках метода переходного состояния скорость элементарной реакции двух изотопнозамещенных молекул



Если R и R' — достаточно большие радикалы, то массы изотопнозамещенных молекул можно считать практически одинаковыми. Константы скорости для таких двух реакций в соответствии с ТАК имеют вид:

$$k_{\ddagger}^H = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{\ddagger}^H}{Q_{RH} Q_{R'}} e^{-E_0^H / RT}$$

$$k_{\ddagger}^D = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{\ddagger}^D}{Q_{RD}Q_R} e^{-E_0^D/RT}$$

Определим КИЭ как отношение констант скорости реакций молекул с легким и тяжелым изотопом

$$\text{КИЭ} = \frac{k_{\ddagger}^H}{k_{\ddagger}^D} = \frac{Q_{\ddagger}^H}{Q_{\ddagger}^D} \cdot \frac{Q_{RD}}{Q_{RH}} \cdot e^{-(E_A^H - E_A^D)/RT} \quad (22.1)$$

Выясним, как различаются величины сумм по состояниям Q_{\ddagger}^H и Q_{\ddagger}^D , отвечающим двум активированным комплексам: их массы одинаковы, моменты инерции также почти не различаются; что касается колебательных сумм, то, очевидно, они полностью совпадают, т.к. активированные комплексы имеют на одну колебательную степень свободы меньше, чем исходные молекулы, — степень свободы как раз и соответствует разрываемой связи с атомом водорода.

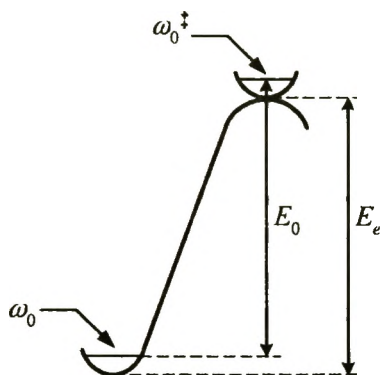
Отсюда следует, что отношение $Q_{\ddagger}^H / Q_{\ddagger}^D \approx 1$ и тогда

$$\text{КИЭ} \approx \frac{Q_{RD}}{Q_{RH}} \cdot e^{-(E_0^H - E_0^D)/RT} \quad (22.2)$$

Молекулы RD и RH различаются лишь частотами колебаний связи, в которой участвует атом водорода, и поэтому отношение их сумм по состояниям включает только одну колебательную сумму от каждой молекулы

$$\frac{Q_{RD}}{Q_{RH}} \cong \frac{1 - e^{-h\nu^H/kT}}{1 - e^{-h\nu^D/kT}}$$

Рассмотрим более детально величины критических энергий. По определению эти величины равны разнице нулевых колебательных уровней активированных комплексов и исходных изотопозамещенных молекул, как это показано ниже:



Для обоих изотопов термодинамическая величина E_e по причинам, рассмотренным выше, одинакова. В то же время

$$E_0^H = E_e^H + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i^\ddagger - \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i - \frac{1}{2} h\nu_H,$$

где под знаком суммы стоят слагаемые, соответствующие нулевым колебаниям всех связей, кроме разрывающейся. Поэтому в первой из них это слагаемое отсутствует; из второй же суммы для исходной молекулы оно выделено в последнее слагаемое. Таким образом, обе суммы оказываются одинаковыми, и тогда

$$E_0^H = E_e^H - \frac{1}{2} h\nu_H$$

Аналогичным образом найдем

$$E_0^D = E_e^D - \frac{1}{2} h\nu_D$$

Из последних двух уравнений получаем

$$E_0^H - E_0^D = \frac{1}{2} h(\nu_D - \nu_H)$$

Таким образом, окончательно найдем, что

$$\text{КИЭ} = \frac{1 - e^{-h\nu^H/kT}}{1 - e^{-h\nu^D/kT}} \cdot e^{h(\nu_H - \nu_D)/2} \quad (22.3)$$

Примечательно, что уравнение (22.3), полученное на основе теории активированного комплекса, вообще не содержит никаких величин, которые относились бы к переходному состоянию: в него входят только частоты колебаний для исходных изотопнозамещенных молекул. Поскольку отношение частот колебаний осцилляторов определяется приведенными массами атомов, образующих химическую связь, а в случае протия и дейтерия они практически совпадают с собственными массами этих изотопов, то

$$\frac{\nu_D}{\nu_H} = \left(\frac{\mu_H}{\mu_D} \right)^{1/2} \cong \left(\frac{m_H}{m_D} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} \cong 0,71$$

Подставляя это соотношение в (22.3), окончательно получим уравнение

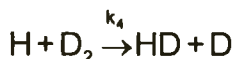
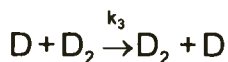
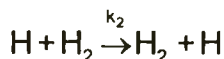
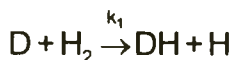
$$\text{КИЭ} \cong \frac{1 - e^{-h\nu^H/kT}}{1 - e^{-0,71h\nu^H/kT}} \cdot e^{0,15h\nu_H/kT} \quad (22.4)$$

вообще не содержащее частоты колебаний дейтерозамещенной молекулы.

В двух предельных случаях уравнение (22.4) еще более упрощается. Если $h\nu^H \gg kT$ (высокие частоты и низкие температуры), первый множитель практически не отличается от единицы. Например, для углеводородных молекул волновые числа составляют около 2900–3000 см^{-1} , и тогда при температурах, близких к комнатной, величина КИЭ ~ 7 . В противоположном случае (низкие частоты, высокие температуры) первым множителем уже пренебрегать нельзя, и хотя он сравнительно невелик и равен $\sqrt{2} \cong 1,41$, КИЭ повышается на 40% по сравнению с предыдущим случаем.

Таким образом, в величину КИЭ основной вклад вносит разница в энергиях нулевых колебательных уровней изотопнозамещенных молекул как исходных, так и активированного комплек-

са, т.е. экспоненциальный множитель в уравнении (22.4). Именно этот множитель определяет относительные величины констант скорости для четырех реакций переноса водорода



В экспериментальном отношении эти реакции были исследованы в наибольшей степени, и для них было найдено следующее соотношение констант:

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4 = 6 : 4 : 2 : 1$$

Последнее соотношение показывает, что отрыв атома протия *от* молекулы H_2 происходит легче, чем атома дейтерия *от* молекулы D_2 ($k_1 > k_3$, $k_2 > k_4$). Напротив, атомы водорода *на* D переносятся быстрее, чем *на* H ($k_1 > k_2$, $k_3 > k_4$). Первый из этих фактов объясняется тем, что нулевой колебательный уровень у молекулы H_2 расположен на 7,6 кДж/моль выше, чем у молекулы D_2 (см. рис. 22.1). В то же время для объяснения второго результата необходимо рассмотреть нулевые колебательные уровни активированных комплексов $(D \cdots H \cdots H)^\ddagger$ и $(H \cdots H \cdots H)^\ddagger$, соответственно. Теоретические расчеты поверхности потенциальной энергии показывают, что для первого из двух активированных комплексов этот уровень расположен на 2,17 кДж/моль ниже, чем для второго. Поэтому переходное состояние из $D + H_2$ достигается быстрее, чем из $H + H_2$. Аналогичное соотношение имеет место и для активированных комплексов $(D \cdots D \cdots D)^\ddagger$ и $(H \cdots D \cdots D)^\ddagger$: здесь различие нулевых колебательных уровней составляет 2,56 кДж/моль.

22.2 Туннельный эффект

С изотопными эффектами в химической кинетике тесно связано и другое, имеющее квантово-механическую природу явление, которое получило название *туннельного эффекта*. Этот эффект обнаруживается при исследовании в широком температурном интервале кинетики химических реакций, где происходит перенос протона. В области низких температур для этих реакций наблюдаются отклонения аррениусовской зависимости $\ln k'$ от $1/T$ от линейной, и наблюдаемые энергии активации здесь оказываются заметно ниже, чем в высокотемпературной области. Кроме того, величины КИЭ для протия и дейтерия в несколько раз превышают предсказываемые теорией, а предэкспонента для реакции с легким изотопом, напротив, аномально низка по сравнению с величиной, определенной для переноса тяжелого изотопа.

Все эти экспериментальные факты дают основание предполагать, что в некоторых процессах, аналогичных рассмотренным в предыдущем разделе, в которых осуществляется перенос легкой частицы — атома H , классическое условие $\varepsilon^* \geq \varepsilon_0$ может не выполняться, т.е. тогда реагенты переходят в продукты не *над* потенциальным барьером, а *сквозь* него. Достаточно простое объяснение эффекту туннелирования дает квантовая механика, исходя из дуализма микрочастиц: чем меньше масса, тем в большей степени они проявляют волновые свойства. Для протона длина волны де-Бройля $\lambda = h/mV$ где m и V — его масса и скорость, составляет порядка $0,1-0,2$ нм, что вполне соизмеримо с толщиной барьера потенциальной энергии. Если уровни энергии по обе стороны барьера одинаковы, то волновые функции протона могут перекрываться, как это показано на рис. 22.2, т.е. вероятность «подбарьерного просачивания» системы конечна и отлична от нуля. Для более тяжелых атомов D волновые функции имеют значительно меньшую протяженность, их перекрывание отсутствует, и для

дейтеросодержащих систем туннельный эффект не наблюдается равно, как и для тритийзамещенных молекул. Заметим, что на этом последнем обстоятельстве основан экспериментальный критерий, по которому туннельный эффект можно достаточно уверенно отличить от других причин отклонений от аррениусовской зависимости (например, смены механизма при изменении температуры, влияния процессов массопереноса и т.п.).

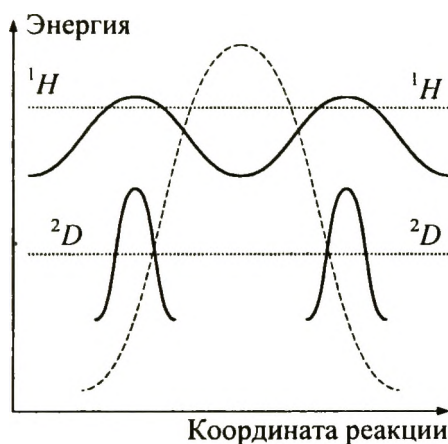


Рис. 22.2. Эффект туннелирования в реакции переноса легкого изотопа водорода

Если химическая реакция состоит в переносе атома H , D или T от одного тяжелого атома к другому, то в отсутствие туннелирования величина КИЭ определяется лишь различными нулевыми энергиями колебаний. Поскольку последние обратно пропорциональны корню квадратному из приведенных масс, то это дает следующую зависимость логарифмов констант скорости от атомной массы изотопа

$$\ln k_{\ddagger}^A = a + b/\sqrt{m_A} \quad (A = H, D, T),$$

где параметры a и b одинаковы для рассматриваемых реакций с участием трех изотопов водорода. Отсюда следует

$$\ln \frac{k_{\ddagger}^H}{k_{\ddagger}^T} = \frac{1 - 1/\sqrt{3}}{1 - 1/\sqrt{2}} \cdot \ln \frac{k_{\ddagger}^H}{k_{\ddagger}^D} = 1,44 \cdot \ln \frac{k_{\ddagger}^H}{k_{\ddagger}^D}$$

Если же туннелирование имеет место, то наблюдаемая величина k_{\ddagger}^H увеличивается, тогда как константы k_{\ddagger}^D и k_{\ddagger}^T остаются без изменений и коэффициент в последнем уравнении оказывается существенно меньшим 1,44.

Обычно эффект туннелирования наблюдался для реакций, протекающих при отрицательных температурах, например при переносе атома H от углерода в углеводородных радикалах к фтору или кислороду. Единственным процессом, протекающим при комнатной температуре с туннелированием, является инверсия молекулы аммиака. С другой стороны, низкие температуры химической реакции, по-видимому, не являются обязательным условием проявления туннелирования. В частности, в ферментативном катализе, где туннельный эффект часто рассматривают как основной фактор, определяющий их исключительно высокую активность в реакциях переноса водорода, известны случаи, когда повышенные температуры во все не препятствуют его наблюдению. Так, было установлено, что два фермента, относящиеся к классу дегидрогеназ и выделенные из обычных дрожжей и из термофильных бактерий, обнаруживали практически одинаковый эффект туннелирования при 20 °С и при 65 °С, соответственно.

Глава 23

Химические реакции в растворах

Реакции в растворах были первыми системами, экспериментальное изучение которых заложило основы химической кинетики как самостоятельного раздела химической науки. В этих опытах обычно смешивали два раствора и следили за изменением концентрации реагентов или продуктов во времени, периодически отбирая на анализ небольшие порции смеси или следя за изменением какого-либо физического свойства, например цвета раствора. Фундаментальный закон химической кинетики — закон действующих масс — был сформулирован Гульдбергом и Вааге на основе анализа экспериментальных данных именно для реакций в растворах. Варьируемыми параметрами при исследовании реакций в растворах были концентрации веществ, температура и давление, т.е. те же параметры, что и для состояния термодинамического равновесия.

Позже по мере развития химической кинетики возник повышенный интерес к реакциям в газовой фазе и была разработана специальная техника для исследования этих процессов. В то же время варьируемыми величинами здесь, как и в случае реакций в растворах, по-прежнему оставались концентрации, температура и давление. При умеренных давлениях (атмосферном и ниже) газообразные системы можно рассматривать как термодинамически равновесные, и по этой причине самые первые теории хими-

ческой кинетики основывались на кинетической теории газов. Появление теории переходного состояния в 1930-х годах позволило значительным образом продвинуться в понимании элементарных реакций в рамках квантово-химических представлений, в том числе и для реакций в растворах, где влияние среды, т.е. молекул растворителя, окружающих частицы реагентов, во многих случаях оказывается фактором, который определяет скорость собственно химической реакции.

Особое место среди реакций в растворах занимает перенос электрона, где скорость которого намного больше, чем скорость релаксации молекулярных систем к равновесному состоянию, и поэтому требует специального рассмотрения. Фундаментальный вклад в развитие теории реакций электронного переноса был сделан Маркусом, который за эти работы был удостоен Нобелевской премии по химии 1992 г.

23.1 Особенности химических реакций в растворах

Рассматривая реакции в растворах, обычно полагают, что реагенты присутствуют в системе в значительно меньших концентрациях, чем растворитель. Поскольку средние расстояния между молекулами в жидкой фазе обычно на порядок меньше, чем в газах, то растворитель будет так или иначе оказывать влияние на химический процесс. В связи с этим выясним прежде всего, чем отличается состояние реагентов в газовой фазе и в конденсированной среде.

Во-первых, при переходе из газовой фазы в конденсированную существенным образом изменяется соотношение между кинетической и потенциальной энергией молекулы. В газах при не слишком больших давлениях межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь и считать системы иде-

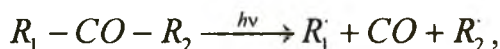
альными, т.е. не включать в рассмотрение потенциальную энергию. В конденсированных же системах ситуация совершенно иная: здесь расстояния между молекулами соизмеримы с их диаметрами, и энергия межмолекулярного взаимодействия играет главную роль, т.е. в большинстве случаев растворы не являются идеальными, и их следует рассматривать в рамках законов для неидеальных систем.

Во-вторых, не только неорганические вещества, но и многие органические соединения в растворах диссоциируют и реагируют друг с другом в виде ионов, электростатическое взаимодействие между которыми придает химическим реакциям специфику, несвойственную для газофазных процессов. Поэтому при анализе ионных реакций в растворах необходимо привлекать модельные представления теории электролитов, в основе которых лежат законы кулоновского взаимодействия заряженных частиц.

В-третьих, во многих случаях межмолекулярное взаимодействие в конденсированных фазах приводит к тому, что молекулы и ионы образуют ассоциаты различного состава. Так, исследование системы «вода–метанол» методом нейтронографии показало, что даже при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} = 3:7$ лишь 13% молекул воды присутствует в виде индивидуальных частиц, а остальные образуют кластеры или цепочки, окруженные плотными оболочками из молекул спирта. Такого рода ассоциаты вступают в химические реакции совсем иначе, чем это делают изолированные молекулы.

В-четвертых, в отличие от газовой фазы, где длина свободного пробега молекулы во много раз больше ее собственного размера, в растворах молекула испытывает частые хаотические столкновения с молекулами растворителя. Поэтому здесь ее состояние может быть описано не как поступательное движение, а скорее как неупорядоченное дрожание и заторможенное вращение в «клетке» растворителя. Следует заме-

туть, что этот образный термин был в свое время использован при объяснении некоторых особенностей жидкофазных реакций типа $A \rightarrow B + C$, обнаруженных еще в 1930-х годах Франком и Рабиновичем и названных ими *клеточным эффектом*. Сущность этого эффекта для реакций в растворах заключается в следующем. В газовой фазе молекулы продуктов B и C сразу же разлетаются в разные стороны, так что вероятность их повторного столкновения сравнительно невелика — она определяется статистическими законами. Однако, если та же реакция протекает в растворе, когда продукты B и C не могут сразу же разойтись и в течение некоторого времени (10^{-9} – 10^{-10} с) остаются запертыми в одной клетке, вероятность их вторичного взаимодействия довольно велика. Так, при фотохимическом разложении кетонов (реакция Норриша)



когда реакция проводится в газовой фазе, образовавшиеся свободные радикалы, будучи кинетически независимыми частицами, рекомбинируют и дают продукты R_1R_1 , R_1R_2 и R_2R_2 в статистическом соотношении 1:2:1. В растворах же как следствие клеточного эффекта практически единственным продуктом реакции являются смешанные молекулы R_1R_2 . Другой известный пример — процесс фотодиссоциации молекул йода, квантовый выход которого в газовой фазе равен 100%, а в CCl_4 не превышает 15%, поскольку атомы йода не могут сразу покинуть клетку, где они образовались, и легко рекомбинируют.

Наконец, для бимолекулярных процессов $A + B \rightarrow C + D$ необходимым условием их реализации является сближение сольватированных частиц A и B , разделенных молекулами растворителя, до некоторого критического расстояния, когда становится возможным их химическое взаимодействие. Вполне понятно, что для быстрых реакций в растворах, где коэффициенты диффузии на несколько порядков ниже, чем в газах,

взаимное сближение частиц A и B часто оказывается лимитирующей стадией. В этом случае скорость процесса будет зависеть от факторов, скорее физических, чем химических, таких, как поляризуемость молекул реагентов, их коэффициенты диффузии, вязкость и диэлектрическая проницаемость растворителя, и т.п.

Более того, в жидкофазных реакциях за соприкосновением сблизившихся частиц A и B вовсе не обязательно сразу следует образование активированного комплекса. В составе так называемого *комплекса-предшественника* эти частицы претерпевают много быстрых столкновений друг с другом, прежде чем произойдет химическая реакция. Такую последовательность быстрых столкновений частиц A и B в клетке растворителя иногда называют «встреча» (в англоязычной литературе – «encounter»). Кроме того, взаимодействие с молекулами растворителя, результатом которого может быть как активация частиц A и B , так и их дезактивация, представляет собой весьма существенный момент в теории жидкофазных реакций. Важным следствием этого обстоятельства является тот факт, что в рамках теории переходного состояния элементарные реакции в растворах обычно описывают, используя свободную энергию Гиббса, а не потенциальную энергию, как в газофазных процессах. Иллюстрацией этого обстоятельства может быть следующий пример. Если в реакцию вступают два высокозарядных катиона A^{+z_A} и B^{+z_B} , сильно сольватированных в полярном растворителе, то величина заряда на активированном комплексе будет еще больше. Поэтому число молекул растворителя, которые сольватируют образовавшийся активированный комплекс, будет отличаться от суммарного числа молекул растворителя, сольватирующих эти катионы по отдельности. Следовательно, образование активированного комплекса сопровождается изменением не только энергии, но и энтропии системы, т.е. суммарно — ее свободной энергии.

23.2 Кинетика бимолекулярных реакций, лимитируемых диффузией

Рассмотрим процесс диффузионного сближения электро-нейтральных частиц A и B , находящихся в растворе, для случая, когда скорость химической реакции между ними намного превышает скорость диффузии частиц в растворе. Радиусы частиц равны r_A и r_B , соответственно. При этом следует заметить, что радиусы частиц, сольватированных молекулами растворителя, существенным образом отличаются как от их газокинетических радиусов, так и ван-дер-ваальсовых радиусов в жидком или твердом состояниях. Особенно велики эти различия для ионов в полярных растворителях.

Диффузионный поток частиц B через поверхность сферы произвольного радиуса r , в центр которой поместим частицу A (см. рис. 23.1), определяется первым законом Фика

$$J_B = 4\pi r^2 D_B \left(\frac{dC_B}{dr} \right) \quad (23.1)$$

(Здесь правая часть уравнения положительна, т.к. направления потока и радиуса противоположны). Отсюда найдем

$$\frac{dC_B}{dr} = \frac{J_B}{4\pi D r^2} \quad (23.2)$$

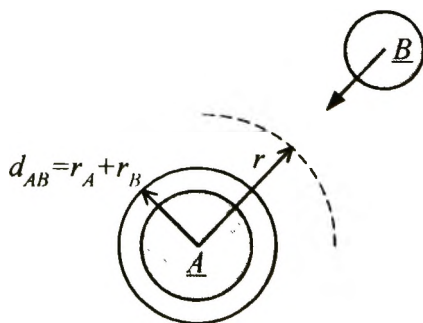


Рис. 23.1. Диффузия частицы B к частице A через поверхность сферы радиуса r

После интегрирования получим концентрацию частиц B как функцию расстояния r от центра частицы A

$$C_B = -\frac{J_B}{4\pi D_B r} + \text{const.} \quad (23.3)$$

Постоянную интегрирования определим, исходя из того, что при $r = \infty$ концентрация частиц B соответствует их концентрации в объеме C_B^0 . Окончательно находим

$$C_B = C_B^0 - \frac{J_B}{4\pi D_B r} \quad (23.4)$$

Уравнение (23.4) соответствует фиксированному положению частицы A , а если учесть ее собственную независимую диффузию, то оно примет вид

$$C_B = C_B^0 - \frac{J_B}{4\pi(D_A + D_B)r} \quad (23.5)$$

Далее, в соответствии с принятой моделью полного диффузионного контроля полагаем, что при соприкосновении частиц A и B , т.е. сближении на расстояние $d_{AB} = r_A + r_B$, они реагируют мгновенно; тогда на сфере радиуса r_{AB} концентрация частиц B должна обращаться в ноль

$$0 = C_B^0 - \frac{J_B}{4\pi(D_A + D_B)d_{AB}}$$

Откуда находим диффузионный поток частиц B через поверхность сферы радиуса d_{AB} вокруг данной частицы A

$$J_B = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB}C_B^0 \quad (23.6)$$

Поскольку в единичном объеме раствора содержится не одна, а C_A^0 частиц A , то полную скорость превращения веществ A и B , которая лимитируется диффузионной стадией, определим следующим образом, опуская верхние индексы у концентраций,

$$W = J_B \cdot C_A = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB}C_B C_A \quad (23.7)$$

В этом случае наблюдаемая константа скорости зависит только от физических параметров системы — коэффициентов диффузии и радиусов молекул A и B

$$k' = k_D = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB} \quad (23.8)$$

Уравнение (23.8) для незаряженных частиц было выведено Смолуховским и носит его имя.

В системе СИ константа скорости k_D имеет размерность $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и чтобы перейти к более традиционным единицам $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, необходимо ввести в (23.8) множители $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ и $10^3 \text{ л} \cdot \text{м}^{-3}$:

$$k_D = 4\pi \cdot 10^3 N_A (D_A + D_B) d_{AB} \quad (23.9)$$

Если A и B — одна и та же частица, то $D_A = D_B$, а $d_{AB} = d_A$ — диаметру частицы; тогда

$$k_D = 4\pi \cdot 10^3 N_A D_A d_A$$

В качестве примера приведем расчет константы скорости диффузии для процесса рекомбинации атомов йода при 25°C в растворе четыреххлористого углерода



Здесь $D_I = 4,12 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $d_I = 0,4 \text{ нм}$. Отсюда находим

$$\begin{aligned} k_D &= 4\pi \cdot 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 4,12 \cdot 10^{-9} \cdot 0,4 \cdot 10^{-9} = \\ &= 1,27 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

Экспериментальная величина для этой реакции составляет $0,82 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Тот факт, что опытное значение константы скорости диффузии несколько меньше рассчитанного, указывает на активационный характер процесса, хотя и с очень небольшой $E_A \sim 1 \text{ кДж/моль}$.

Довольно часто величины коэффициентов диффузии неизвестны, тогда их можно исключить из (23.9), воспользовавшись уравнением Стокса–Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}.$$

куда входит величина динамической вязкости η , известной для большинства жидкостей, и радиус диффундирующей частицы r . Тогда

$$D_A + D_B = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right),$$

и из уравнения (23.9) находим

$$k_D = \frac{2 \cdot 10^3 RT}{3\eta} \cdot \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \quad (23.10)$$

Если размеры реагирующих молекул не сильно различаются, так что можно приближенно считать $r_A \approx r_B$, то уравнение (23.10) еще более упростится

$$k_D = \frac{8 \cdot 10^3 RT}{3\eta} \quad (23.11)$$

Для разбавленных водных растворов при 25 °С, где вязкость составляет около 1 мПа·с, последнее уравнение позволяет оценить предельные значения констант скорости бимолекулярных реакций, контролируемых процессом диффузии. Этот диффузионный предел при взаимодействии двух незаряженных частиц соответствует величине $k_D \sim 7 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Последнюю оценку интересно сопоставить со значением аналога константы k_D для газовой фазы — величиной частоты столкновения $z_0 \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. главу 18). Различия этих величин вполне понятны, если иметь в виду, что вязкость газов на 1–3 порядка ниже, чем у жидкостей.

Обратно пропорциональная зависимость скорости бимолекулярной реакции в диффузионной области, передаваемая уравнением (23.11), хорошо выполняется для довольно значительного числа реальных систем. В то же время собственный размер реагирующих молекул сравнительно мало влияет на скорость реакции. Так, при $r_A = r_B$ и при $r_A = 2 r_B$ величина второго сомножителя в правой части уравнения (23.10) различается всего на 12,5%.

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от температуры, кроме сомножителя T , который при 25 °С дает вклад 2,5 кДж/моль, определяется также и температурной зависимостью вязкости, а поскольку последняя снижается с T , то в итоге кажущаяся энергия активации E_A обычно составляет не более 10 кДж/моль.

Рассмотрим теперь случай, когда частицы A и B представляют собой ионы с формальными зарядами Z_A и Z_B , и потому их кулоновское взаимодействие вносит существенные коррективы в кинетические уравнения для диффузионных механизмов химических реакций незаряженных молекул.

Движение иона B в вязкой среде по направлению к иону A , помещенному в центр сферы (см. рис. 23.1), определяется тремя составляющими: во-первых, силой электростатического взаимодействия

$$f_{\text{эл ст}} = -\frac{dU_{\text{эл ст}}}{dr}$$

где $U_{\text{эл ст}}$ — кулоновская энергия взаимодействия двух ионов на расстоянии r ; во-вторых, «диффузионной силой», которая зависит от градиента химического потенциала,

$$f_{\text{лиф}} = -kT \frac{d \ln C_B}{dr};$$

и наконец, силой трения, действующей на движущуюся в вязкой среде частицу B ,

$$f_{\text{тр}} = -\frac{kT}{D_B} \cdot \frac{dr}{dt}$$

В стационарном режиме скорость движущейся частицы B постоянна, и действующая на нее результирующая сила равна нулю

$$\frac{dU_{\text{эл.ст.}}}{dr} + kT \frac{d \ln C_B}{dr} + \frac{kT}{D_B} \cdot \frac{dr}{dt} = 0$$

Отсюда скорость движения частицы B в направлении частицы A равна

$$\frac{dr}{dt} = -D_B \left(\frac{d \ln C_B}{dr} + \frac{1}{kT} \cdot \frac{dU_{\text{эл.ст.}}}{dr} \right) \quad (23.12)$$

Диффузионный поток частиц B через поверхность сферы радиуса r равен

$$J_B = -4\pi r^2 C_B \cdot \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 D_B \left(\frac{dC_B}{dr} + \frac{C_B}{kT} \cdot \frac{dU_{\text{эл.ст.}}}{dr} \right) \quad (23.13)$$

Первое слагаемое в (23.13) совпадает с уравнением (23.1) для незаряженных частиц, а второй отвечает кулоновскому взаимодействию.

Дальнейшие преобразования сводятся к следующему. Выражение в скобках в (23.13) можно записать как

$$\frac{dC_B}{dr} + \frac{C_B}{kT} \cdot \frac{dU_{\text{эл.ст.}}}{dr} = e^{-U_{\text{эл.ст.}}/kT} \frac{d}{dr} \left(C_B e^{U_{\text{эл.ст.}}/kT} \right)$$

Тогда из (23.13) получим дифференциальное уравнение

$$\frac{J_B e^{U_{\text{эл.ст.}}/kT}}{r^2} = 4\pi D_B \frac{d}{dr} \left(C_B e^{U_{\text{эл.ст.}}/kT} \right) \quad (23.14)$$

Если ввести обозначение

$$\Phi(r) = \frac{e^{U_{\text{эл.ст.}}/kT}}{r^2}.$$

то интегрирование (23.14) дает

$$J_B \int_{d_{AB}}^{\infty} \Phi(r) dr = 4\pi D_B \int_{d_{AB}}^{\infty} \frac{d}{dr} (C_B e^{U_{элст}/kT}) = 4\pi D_B C_B e^{U_{элст}/kT}$$

Если эффект кулоновского взаимодействия преобладает, то можно в первом приближении использовать больцмановское распределение для C_B

$$C_B = C_B^0 e^{-U_{элст}/kT}$$

Отсюда

$$J_B \int_{d_{AB}}^{\infty} \Phi(r) dr = 4\pi D_B C_B^0 = 4\pi D_B C_B^0$$

и

$$J_B = \frac{4\pi D_B C_B^0}{\int_{d_{AB}}^{\infty} \Phi(r) dr}$$

Как и ранее, найдем полный поток ионов B к ионам A в единице объема раствора, или, что то же, скорость реакции, лимитирующей стадией которой является диффузия этих ионов

$$J_{AB} = \frac{4\pi(D_A + D_B)C_B^0 C_A^0}{\int_{d_{AB}}^{\infty} \Phi(r) dr}$$

Из последнего уравнения следует, что константа скорости процесса равна

$$k_D = 4\pi(D_A + D_B) \cdot \frac{1}{\int_{d_{AB}}^{\infty} \Phi(r) dr} \quad (23.15)$$

Нетрудно заметить, что в отсутствие электростатического взаимодействия $\Phi(r) = 1/r^2$ и поскольку

$$\int_{d_{AB}}^{\infty} \Phi(r) dr = \frac{1}{d_{AB}}$$

то уравнение (23.15) переходит в ранее полученное уравнение (23.8) для диффузии незаряженных молекул.

Энергия электростатического взаимодействия двух ионов A и B на расстоянии r определяется следующим уравнением

$$U_{\text{эл.ст.}} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}$$

где Z_A и Z_B — формальные заряды ионов, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Кл²·Н⁻¹·м⁻² — диэлектрическая проницаемость вакуума и ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость среды. Величина ϵ является количественной характеристикой полярности растворителя и может изменяться в довольно широких пределах. Так, для воды при 25 °С она составляет 78,5; для наиболее распространенных органических растворителей — умеренно полярного метанола и высокополярного N -метилформамида — она равна 32,7 и 182, соответственно.

Используя подстановку $x = 1/r$ найдем из (23.15)

$$k_D = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB} \cdot \frac{\alpha}{e^\alpha - 1} \quad (23.16)$$

В последнем сомножителе (23.16)

$$\alpha = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} kT} = \frac{Z_A Z_B e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} RT} = \frac{(U_{\text{эл.ст.}})_{r=d_{AB}}}{kT} \quad (23.17)$$

Физический смысл безразмерного параметра α ясен из последней записи: это соотношение энергии электростатического взаимодействия и средней энергии теплового движения молекул.

Аналогичная поправка, учитывающая электростатическое взаимодействие ионов, может быть введена также и в уравнение (23.11)

$$k_D = \frac{8 \cdot 10^3 RT}{3\eta} \cdot \frac{\alpha}{e^\alpha - 1} \quad (23.18)$$

Уравнение (23.16) было получено Дебаем и описывает все возможные случаи диффузии одноименных и разноименных ионов в конденсированных средах. Последний множитель в уравнении Дебая представляет собой поправку к уравнению (23.8), которая учитывает электростатическое взаимодействие ионов. Величина этой поправки больше или меньше единицы в зависимости от знака произведения $Z_A Z_B$; ниже приведены ее значения, вычисленные для расстояния $d_{AB} = 0,4$ нм:

$Z_A Z_B$	-2	-1	0	+1	+2
$\frac{\alpha}{e^\alpha - 1}$	3,61	1,91	1	0,371	0,109

Легко заметить, что при отсутствии заряда на одной из частиц, т.е. когда кулоновское взаимодействие отсутствует, уравнение (23.16) переходит в уравнение Смолуховского (23.7) для незаряженных частиц. Напротив, при преобладающем вкладе электростатического взаимодействия разноименных ионов, когда $|\alpha| \gg 1$ оно переходит в уравнение

$$k_D = \frac{(D_A + D_B) Z_A Z_B e^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \quad (23.19)$$

Поскольку коэффициенты диффузии связаны с абсолютными скоростями движения ионов в растворе уравнениями

$$u_A^0 = \frac{D_A e}{kT} \quad \text{и} \quad v_B^0 = \frac{D_B e}{kT}.$$

то (23.19) может быть записано в виде

$$k_D = (u_A^0 + v_B^0) \frac{Z_A Z_B e}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (23.20)$$

Последнее уравнение было получено Ланжевенем для случая сильного электростатического взаимодействия ионов.

В рамках представлений о сильных электростатических взаимодействиях ионов интересно рассмотреть вопрос о так называемых *сверхбыстрых реакциях*. К ним в первую очередь относятся реакции переноса протона



где HA — донор протонов, или бренстедовская кислота, A^- — сопряженное с ней основание, B — акцептор протонов, или бренстедовское основание, HB^+ — сопряженная с ней кислота. Некоторые примеры реакций переноса протона приведены в табл. 23.1, взятой из монографии Д. Хейга (см. список литературы).

Таблица 23.1

Константы скорости прямых и обратных реакций переноса протона в водных растворах при 25 °С

Реакция	Константа скорости реакции	
	прямой, $M^{-1} \cdot c^{-1}$	обратной, c^{-1}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^5$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$7,0 \cdot 10^7$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	$7,5 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^3$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$4,7 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^6$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	$8,6 \cdot 10^6$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^{10}$	$7,8 \cdot 10^6$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$4,3 \cdot 10^{10}$	$0,25 \cdot 10^2$

Константы скорости прямых реакций, как видно из табл. 23.1, с одной стороны, не сильно различаются по своей величине, но заметно превышают диффузионный порог ($\sim 7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), рассчитанный для электронейтральных частиц (см. выше). Оценим вклад электростатического взаимодействия в величину константы скорости для первой из приведенной реакции, воспользовавшись уравнениями 23.16 и 23.17. Коэффициенты диффузии частиц H_3O^+ и OH^- в воде при 25°C равны $9,34 \cdot 10^{-9}$ и $5,23 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{c}^{-1}$ соответственно, а эффективный диаметр каждой из них — $0,5 \text{ нм}$. Из (23.17) найдем

$$\alpha = \frac{-1 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{4\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 78,5 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 5 \cdot 10^{-10}} = -1,43$$

Отсюда поправочный сомножитель

$$\frac{\alpha}{e^\alpha - 1} = 1,88$$

и значение константы скорости по уравнению (23.16)

$$\begin{aligned} k_D &= 4\pi \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot (9,34 + 5,23) \cdot 10^{-9} \cdot 5 \cdot 10^{-10} \cdot 1,88 = \\ &= 1,04 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \end{aligned}$$

Рассчитанная таким образом величина на 40% ниже экспериментального значения. Согласовать расчетные и экспериментальные величины констант скорости удастся лишь при значении d_{AB} в уравнении (23.16) около $0,85 \text{ нм}$, что соответствует длине нескольких водородных связей. На этом основании Эйгеном было высказано предположение об особом механизме реакции нейтрализации, когда протон, который существует в воде в виде ионов H_3O^+ или H_5O_2^+ как физическая частица вообще не диффундирует, а вместо этого происходит быстрое перераспределение эффективного заряда по цепочке водородных связей молекул H_2O . Такой эстафетный механизм внешне очень похож на предложенную еще в 1805 г. Гротгусом модель электропроводности растворов, поэтому его иногда называют *грот-*

гусовским механизмом. Другое объяснение «аномальных» величин констант скорости реакций с участием ионов водорода связывают с туннельным эффектом (см. выше).

С другой стороны, константы скорости обратных реакций (см. табл. 23.1) в отличие от прямых, различаются на несколько порядков что отражает различие в константах диссоциации соответствующих брэнстедовских кислот.

23.3 Кинетика бимолекулярных реакций, частично лимитируемых диффузией

Если скорость химического взаимодействия электронейтральных частиц и скорость их диффузии соизмеримы, то величина диффузионного потока молекул B через поверхность сферы (см. рис. 23.1) равна скорости реакции, т.е.

$$J_B = k_R C_B^s,$$

где C_B^s — концентрация на поверхности сферы, которая в отличие от предыдущего случая имеет ненулевое значение. Подставляя это выражение в (23.5), получим

$$C_B^s = C_B^0 - \frac{k C_B^s}{4\pi(D_A + D_B)r_{AB}}$$

откуда найдем

$$C_B^s = \frac{C_B^0}{1 + k/4\pi(D_A + D_B)r_{AB}}$$

или с учетом соотношения (23.8)

$$C_B^s = \frac{C_B^0}{1 + k/k_D} \quad (23.20)$$

Последнее уравнение относится к одной частице A , находящейся в центре сферы, в единичном объеме раствора содержится

C_A^0 таких частиц, и, следовательно, концентрация всех пар частиц C_{AB} , находящихся друг от друга на расстоянии d_{AB} , равна

$$C_{AB} = \frac{C_A^0 C_B^0}{1 + k/k_D}$$

Опуская верхние индексы у концентраций, получим для скорости реакции

$$W = kC_{AB} = \frac{kC_A C_B}{1 + k/k_D} = \frac{kk_D C_A C_B}{k + k_D} = k' C_A C_B, \quad (23.21)$$

где наблюдаемая константа скорости

$$k' = \frac{kk_D}{k + k_D} = \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{k_D} \right)^{-1} \quad (23.22)$$

составляет половину от среднего гармонического констант величин скорости двух последовательных стадий — диффузии и собственно химической реакции.

Если реакция происходит между двумя заряженными частицами, то их электростатическое взаимодействие учитывается путем введения в величину k_D соответствующей поправки (см. выше).

В предельном случае, когда $k \gg k_D$, уравнение (23.22) переходит в (23.7) для чисто диффузионного режима процесса. Второй предельный случай требует более детального рассмотрения, которому посвящен следующий раздел.

23.4 Кинетика реакций, лимитируемых химическим превращением

При соотношении $k \gg k_D$ уравнение (23.21) принимает вид обычного кинетического уравнения для бимолекулярной реакции

$$W = kC_A C_B \quad (23.23)$$

Сразу необходимо отметить два важных момента. Во-первых, применимость этого уравнения к описанию кинетики химических реакций в растворах подтверждается огромным экспериментальным материалом. Во-вторых, по своей форме (23.23) полностью тождественно феноменологическому уравнению, описывающему кинетику бимолекулярных реакций в газах, что в общем-то неудивительно, поскольку и газовая, и жидкая фазы являются системами гомогенными.

В то же время теория столкновений не может, как и в случае газовых реакций, дать какое-либо физически обоснованное объяснение «аномальным» значениям экспериментальных скоростей реакции, которые на несколько порядков отличаются от рассчитанных в рамках этой теории. Так, она не объясняет существование ни «сверхбыстрых» реакций, рассмотренных в предыдущем разделе, ни очень медленных, например взаимодействия третичных аминов с галоидными алкилами — реакции Меншуткина. Специфика последней реакции, протекающей в органических средах, заключается в том, что ее скорость чрезвычайно чувствительна к природе растворителя и при переходе от неполярных сред к полярным может изменяться на несколько порядков. Неоднократные попытки объяснить, хотя бы качественно, все эти факты в рамках теории столкновений не привели к успеху. В то же время теория переходного состояния оказалась значительно более гибкой при рассмотрении жидкофазных процессов, и прежде всего эффекта среды при протекании реакций в растворах.

23.5 Влияние среды на скорость химических реакций в растворах

Рассмотрим более подробно те факты, которые были получены для некоторых типов химических реакций в растворах и в ко-

торых достаточно четко обнаруживается влияние окружающей среды на кинетические параметры — константу скорости и энергию активации. При этом следует иметь в виду, что имеющиеся опытные данные относятся либо к сопоставлению одних и тех же реакций в газовой фазе и в растворах, но такого рода исследований было проведено немного, либо к намного более многочисленной группе работ, где непосредственно изучалось влияние природы растворителя на химическую реакцию. Кроме того, поскольку большинство реакций, где исходные и конечные вещества термодинамически стабильны, относятся к реакциям сложным, то найденные экспериментально кинетические характеристики (константы скорости и энергии активации) являются не истинными, а кажущимися. В то же время, как неоднократно подчеркивалось выше, любые теоретические подходы относятся, строго говоря, только к реакциям элементарным. Поэтому экспериментальные значения констант скорости и энергий активации для заведомо сложных реакций следует анализировать лишь в сопоставительном контексте, не придавая большого значения их абсолютным величинам и полагая, что при переходе от одного растворителя к другому механизм химической реакции и характер лимитирующей стадии не меняются.

Наиболее исследованной в экспериментальном отношении реакцией является разложение N_2O_5 , которое было изучено как в газовой фазе, так и в целом ряде органических растворителей. Некоторые сведения, полученные для этой реакции, взяты из книги Лейдлера (см. список литературы) и приведены в табл. 23.2. Как видно, константы скорости, а также предэкспоненты и аррениусовские энергии активации, найденные экспериментально, практически нечувствительны к характеру среды.

В табл. 23.3 приведены наиболее характерные примеры реакции Меншуткина, изучавшейся в работах разных авторов — взаимодействие триэтиламина с йодистым этилом

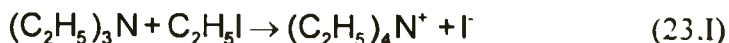


Таблица 23.2

**Кинетические параметры реакции разложения
пентоксида азота**

Растворитель	$k \cdot 10^5$ при 25 °С, $M^{-1} c^{-1}$	$\log k_0$	E_A , кДж/моль
Газовая фаза	3,38	13,6	103
CCl_4	4,09	13,8	107
$CHCl_3$	3,72	13,6	103
$C_2H_2Cl_2$	4,79	13,6	102
C_2HCl_5	4,30	14,0	105
CH_3NO_2	3,13	13,5	103
N_2O_4	7,05	14,2	105

При переходе от неполярного гексана к сильнополярному нитробензолу изменяется не только константа скорости, но и наблюдаемая энергия активации, тогда как вариации предэкспоненты оказываются не столь большими, как этого можно было ожидать.

Таблица 23.3

**Экспериментальные кинетические параметры
реакции Меншуткина в различных растворителях**

Растворитель	$k \cdot 10^5$, $M^{-1} c^{-1}$	E_A , кДж/моль
Гексан	0,5	66,9
Толуол	25,3	54,4
Бромбензол	$1,66 \cdot 10^2$	52,3
Ацетон	$2,65 \cdot 10^2$	49,8
Нитробензол	$1,38 \cdot 10^3$	48,5

Последний пример относится к хорошо изученным реакциям обмена галоида в галоидных алкилах, например, такой, как



При проведении реакции в растворителях с различной кислотностью, которая характеризуется величиной сродства к протону (РА), было обнаружено, что ее скорость может изменяться на много порядков, как это следует из рис. 23.2, где приведена зависимость логарифма экспериментальной константы скорости обмена галоида от величины РА растворителя.

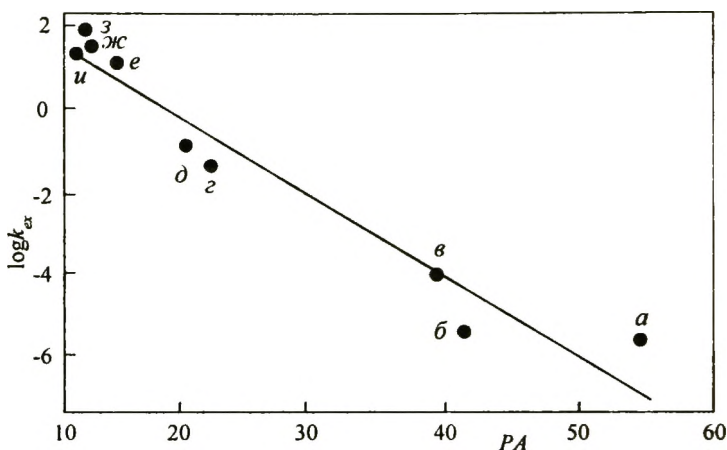


Рис. 23.2. Константа скорости реакции обмена галоида метилхлорида в апротонных и протонных растворителях: *а* — вода, *б* — метанол, *в* — формамид, *г* — нитрометан, *д* — ацетонитрил, *е* — диметилформамид, *ж* — диметиланилин, *з* — *N*-метилпирролидон, *и* — уксусная кислота

Рассмотренные выше примеры вполне однозначно указывают на возможность существенного влияния свойств растворителя на величины кинетических параметров — экспериментальных констант скорости и энергий активации. Поэтому попытаемся в рамках теории переходного состояния найти рациональное объяснение тем опытным фактам, где четко обнаруживается влияние среды на скорость химической реакции или отсутствие такового.

Впервые теория активированного комплекса к анализу кинетики химических реакций в растворах была применена в

1935 г. Уинн-Джонсом и Эйрингом. Напомним, что при выводе основного уравнения этой теории

$$k_{\ddagger}^g = \frac{kT}{h} \cdot K_c^{\ddagger} \quad (23.24)$$

вводилось допущение о возможности выразить концентрацию активированных комплексов через константу равновесия и концентрацию реагентов

$$C_{\ddagger} = K_c^{\ddagger} C_A C_B \quad (23.25)$$

Однако в неидеальных растворах K_c^{\ddagger} вовсе не является величиной постоянной, но зависит от концентраций как реагентов, так и продуктов. Величина же, инвариантная относительно концентраций, это — термодинамическая константа равновесия K_a^{\ddagger} , выраженная через активности. Как известно из термодинамики неидеальных систем, величины K_c^{\ddagger} и K_a^{\ddagger} связаны соотношением

$$K_a^{\ddagger} = K_c^{\ddagger} \frac{\gamma_{\ddagger}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \quad (23.26)$$

где γ_{\ddagger} , γ_A и γ_B — коэффициенты активности для активированного комплекса и реагентов A и B соответственно. Выразив из (23.26) величину K_c^{\ddagger} и подставив полученный результат в (23.25), получим

$$k_{\ddagger}^g = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \cdot K_a^{\ddagger} \quad (23.27)$$

Тогда из (23.24) и (23.27) найдем

$$\frac{k_{\ddagger}^g}{k_{\ddagger}^g} = \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \cdot \frac{K_a^{\ddagger}}{K_c^{\ddagger}} = \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \cdot \exp[-(\Delta_{\ddagger} G_s^0 - \Delta_{\ddagger} G_a^0) / RT],$$

где $\Delta_{\ddagger}G_s^0$ и $\Delta_{\ddagger}G_a^0$ — стандартные свободные энергии активации реакции в растворе и в газовой фазе, соответственно. Очевидно, что их разность, входящая в показатель экспоненты этого уравнения, определяется соотношением стандартных свободных энергий сольватации активированного комплекса и исходных молекул

$$\Delta_{\ddagger}G_s^0 - \Delta_{\ddagger}G_a^0 = \Delta(\Delta_{\ddagger}G_{\text{сольв}}^0)$$

Отсюда получим

$$\frac{k_{\ddagger}^s}{k_{\ddagger}^B} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \cdot e^{-\Delta(\Delta_{\ddagger}G_s^0)/RT} \quad (23.28)$$

Если бимолекулярная реакция протекает в разбавленных растворах, когда первый сомножитель в (23.28) близок к единице, то соотношение скоростей реакции в растворе и в газовой фазе целиком определяется разницей стандартных свободных энергий сольватации активированного комплекса и исходных частиц. Качественный вывод, который следует из последнего соотношения, состоит в утверждении, что две незаряженные частицы в неполярных растворителях будут реагировать быстрее, чем в газовой фазе. Действительно, реакция дейтеро-водородного обмена



протекает почти в 50 раз быстрее в растворах, чем в газовой фазе, поскольку молекула активированного комплекса образуется из двух нейтральных частиц.

В случае мономолекулярных реакций активированный комплекс A^{\ddagger} по своему строению довольно близок к исходной молекуле A , и поэтому обе эти частицы сольватированы почти одинаково, тогда можно полагать, что

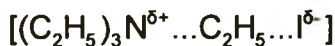
$$\frac{k_{\ddagger}^s}{k_{\ddagger}^B} \cong \frac{\gamma_A}{\gamma_{\ddagger}}$$

Кроме того, если не сами коэффициенты активности, то по крайней мере, их отношение постоянно и близко к единице и

$$\frac{k_i^s}{k_i^g} \cong 1$$

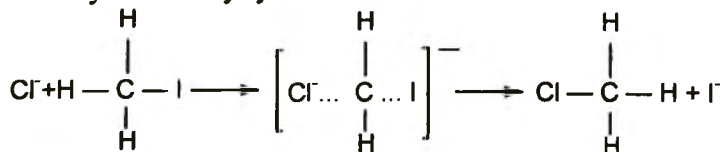
в полном соответствии с экспериментальными данными, полученными при исследовании реакции разложения N_2O_5 (см. табл. 23.2).

В реакции же Меншуткина исходные молекулы участвуют как незаряженные частицы, но образующиеся продукты представляют собой однозарядные ионы. Поэтому логично предполагать, что активированный комплекс представляет собой некоторую промежуточную полярную молекулу типа



В полярном растворителе свободная энергия сольватации для незаряженных исходных молекул диэтиламина и этилийодида и для полярного активированного комплекса будет заметно отличаться. Эти различия в свою очередь будут зависеть от полярности растворителя: чем он более полярен, тем больше разность свободных энергий сольватации активированного комплекса и молекул реагентов. По этой причине скорость реакции Меншуткина сильно возрастает, когда неполярная среда заменяется полярной (см. табл. 23.2).

Аналогичным образом можно объяснить и корреляцию скорости реакции с кислотностью растворителя (см. рис. 23.2). Поскольку реакция обмена в галоидных алкилах относится к типу S_N2 , то активированный комплекс можно рассматривать как 5-атомную молекулу:



Вполне очевидно, что сольватация небольшого по размерам аниона Cl^- намного сильнее, чем объемистого активированного комплекса. Поэтому при переходе от *N*-метилпирролидона, в котором константа скорости равна $2,5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, к метанолу ее величина уменьшается на 8 порядков — до $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ поскольку растворитель стабилизируется в исходную систему в большей степени, чем переходное состояние.

Другим весьма детально изученным примером влияния окружающей среды на скорость жидкофазных химических процессов являются бимолекулярные реакции катионов и анионов в водных растворах с различной ионной силой. Для этих реакций в уравнении

$$k_{\ddagger}^s = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \cdot K_a^{\ddagger}$$

первый и последний сомножители зависят только от температуры и, в противоположность коэффициентам активности, не зависят от концентраций. Поэтому можно положить

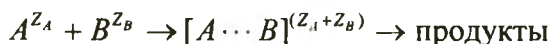
$$\frac{k_{\ddagger}^s}{k_{\ddagger}^0} = \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \quad (23.29)$$

где $k_{\ddagger}^0 = \frac{kT}{h} K_a^{\ddagger}$. В соответствии с первым приближением теории сильных электролитов Дебая–Хюккеля величина коэффициента активности *i*-го иона связана с ионной силой раствора следующим уравнением

$$\log \gamma_i = -BZ_i^2 \sqrt{I} \quad (23.30)$$

Здесь *B* — константа, которая для воды при 25 °C равна приблизительно $0,51 \text{ M}^{1/2}$, Z_i — формальный заряд иона и $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$ — ионная сила раствора, определяемая всеми

присутствующими в растворе заряженными частицами, в том числе и посторонними (здесь m_i — моляльная концентрация i -го иона). Тогда для бимолекулярной реакции ионов



из (23.30) получим

$$\begin{aligned} \log \frac{k_{\ddagger}^s}{k_{\ddagger}^0} &= -0,51 \cdot [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2] \cdot \sqrt{I} = \\ &= 1,02 \cdot Z_A Z_B \sqrt{I} \end{aligned} \quad (23.31)$$

Очевидно, в случае одноименных зарядов константа скорости реакции повышается с увеличением ионной силы раствора. Качественно этот результат вполне понятен, т.к. увеличение ионной силы приводит к более эффективному экранированию электростатически отталкивающихся ионов. Если одна из частиц электронейтральна, то изменение ионной силы не влияет на скорость реакции; при разноименных зарядах частиц увеличение ионной силы раствора уменьшает работу сближения аниона и катиона. Экспериментальные данные, представленные в координатах $\log(k_{\ddagger}^s/k_{\ddagger}^0) - \sqrt{I}$ дают прямую линию с наклоном $1,02 \cdot Z_A Z_B$, по которому можно найти формальные заряды на ионах, участвующих в лимитирующей стадии процесса.

Применимость уравнения (23.31) была подтверждена на большом числе ионных реакций в водных растворах; некоторые примеры таких реакций приведены на рис. 23.3. Экспериментальные данные описываются линейной зависимостью лишь при малых концентрациях ионов — порядка 0,02–0,04 M , что связано с приближенным характером уравнения (23.30), которое удовлетворительно передает зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора лишь при малых ее значениях.

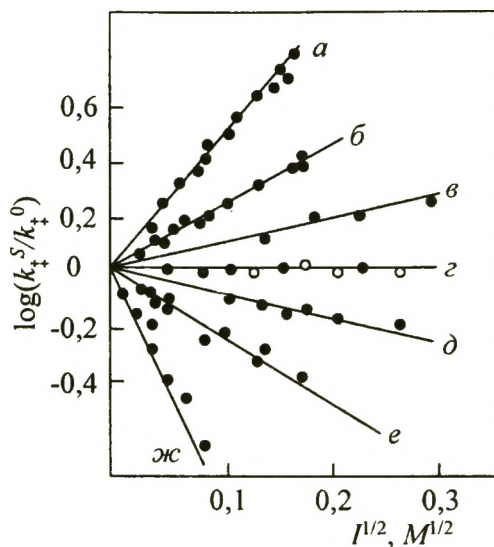


Рис. 23.2. Данные для ионных реакций в водных растворах в координатах уравнения (23.31):
 а) $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$; б) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^-$;
 в) $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}:\text{NO}_2^- + \text{OH}^-$;
 г) $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$;
 д) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$; е) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2$;
 е) $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$; ж) $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$;
 ж) $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$

В то же время установленная экспериментально и объясненная теоретически зависимость скорости реакции от ионной силы раствора позволяет понять природу так называемых *солевых эффектов* — увеличения скорости реакции при введении в раствор посторонней соли, не имеющей общих ионов ни с реагентами, ни с продуктами. Еще Вант-Гоффом было обнаружено, что инверсия сахарозы в водном растворе, катализируемая разбавленными хлористоводородной и уксусной кислотами, весьма чувствительна к небольшим добавкам хлорида калия. Так, в случае HCl скорость реакции возрастает на 4% после введения в реакцию систему соли, а для CH_3COOH как катализатора такое увеличение составляет 40%. По обстоятель-

ство, что в первом случае кислота и соль имеют общий анион, не играет решающей роли, поскольку в водном растворе хлористоводородная кислота диссоциирована нацело. Поэтому единственной причиной наблюдаемого изменения здесь может быть только увеличение константы скорости при возрастании ионной силы раствора, как это качественно следует из уравнения (23.31). Такого рода эффекты, когда добавление постороннего электролита сказывается на величине константы скорости, получили название *первичных солевых эффектов*.

В случае слабого электролита — уксусной кислоты как катализатора изменение ионной силы раствора приводит в первую очередь к сдвигу равновесия и соответственно увеличению концентрации водородных ионов, которые отвечают за ускорение процесса. Действительно, при диссоциации кислоты



константа равновесия выражается через активности

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}},$$

откуда

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{a_{\text{HA}} K_a}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}}.$$

и поскольку коэффициенты активности в соответствии с теорией Дебая–Хюккеля уменьшаются с ростом ионной силы, то концентрация ионов водорода возрастает и, следовательно, увеличивается скорость катализируемой ими реакции. Влияние посторонней соли на протекание химической реакции не через ее константу скорости, а через изменение концентрации частиц, которые реализуют лимитирующую стадию, относят к *вторичным солевым эффектам*.

Электростатическое взаимодействие заряженных частиц оказывает существенное влияние на скорость ионных реакций не только через ионную силу раствора, как показано выше, но и через диэлектрическую проницаемость растворителя. Рассмотрим более детально эту проблему, используя термодинамическую форму основного уравнения теории переходного состояния

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta_{\ddagger}G^0 / RT} \quad (23.32)$$

Здесь величина $\Delta_{\ddagger}G^0$ — стандартная свободная энергия образования активированного комплекса из исходных реагентов, которая включает две составляющие, отвечающие неэлектростатическому и электростатическому взаимодействию

$$\Delta_{\ddagger}G^0 = \Delta_{\ddagger}G_{неион}^0 + \Delta_{\ddagger}G_{элект}^0 \quad (23.33)$$

Максимальная полезная работа сближения двух ионов, имеющих формальные заряды Z_A и Z_B , из бесконечности до расстояния между их центрами $d_{AB} = r_A + r_B$ определится интегралом

$$A = \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{1}{r^2} dr = -\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB}}$$

Умножив последнее выражение на число Авогадро и поменяв знак на обратный, получим вклад электростатического взаимодействия

$$\Delta_{\ddagger}G_{элект}^0 = -A = \frac{N_A Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB}}$$

в полную величину стандартной свободной энергии активации

$$\Delta_{\ddagger}G^0 = \Delta_{\ddagger}G_{неион}^0 + \frac{N_A Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB}} \quad (23.34)$$

Из рассмотрения последнего уравнения следует весьма важный практический вывод, касающийся реакций между одноименными и разноименными ионами. Поскольку величины $\Delta_{\ddagger}G^0$ и $\Delta_{\ddagger}G_{неимп}^0$ существенно положительны, то при прочих равных условиях разноименные ионы (второе слагаемое отрицательно) реагируют быстрее, чем одноименные, при этом лучше использовать малополярные растворители; в случае одноименных ионов – наоборот, сильнополярные.

Далее, из (23.32) и (23.34) найдем

$$k_{\ddagger} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_{неимп}^{\ddagger} / RT} \cdot \exp\left(-\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} kT}\right) \quad (23.35)$$

Первые два множителя в правой части (23.35) представляют собой некоторую гипотетическую константу скорости ионной реакции в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной; обозначив эту константу через k_{\ddagger}^0 и прологарифмировав это уравнение, получим

$$\ln k_{\ddagger} = \ln k_{\ddagger}^0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} kT} \quad (23.36)$$

Уравнение (23.36), которое было получено Скетчардом в 1932 г., связывает как параметры самих взаимодействующих ионов — их формальные заряды, так и характеристики реакционной среды — диэлектрические постоянные растворителя. Экспериментальные данные по зависимости константы скорости реакции от диэлектрической проницаемости среды в координатах $\ln k_{\ddagger} - 1/\epsilon$ дают прямую, по наклону которой можно оценить величину d_{AB} , поскольку все остальные величины известны. Это уравнение было многократно проверено на большом экспериментальном материале, причем расчет на его основе приводил к вполне реалистическим численным значениям d_{AB} — порядка десятых долей нм.

23.6 Реакции переноса электрона

Реакции переноса электрона представляют собой специфическую группу реакций в растворах и относятся к числу наиболее изученных в экспериментальном и теоретическом отношении. Такие реакции составляют основу важнейших биохимических процессов дыхания и фотосинтеза, электрохимических процессов и окислительно-восстановительных (ОВ) реакций.

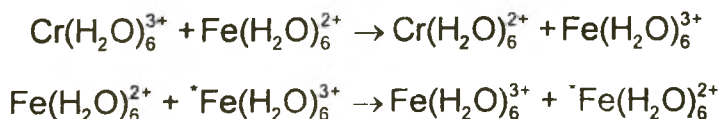
Одной из главных особенностей реакций переноса электрона, как отмечено выше, является существенное различие в скоростях собственно электронного переноса между донорной и акцепторной частицами (ионами, атомами или молекулами) и изменения ядерной конфигурации. Из-за малой массы электрона по сравнению с ядрами его перенос осуществляется в фемтосекундном временном диапазоне, тогда как межъядерные расстояния изменяются на два порядка медленнее. Иными словами, за время электронного перехода ядра молекулы не успевают перестроиться под измененную электронную конфигурацию системы, и поэтому ядерная конфигурация частицы, имеющей уже новое распределение электронной плотности, остается практически такой же, как и у исходной. Этот принцип, известный как принцип Франка–Кондона, будет более подробно рассмотрен в главе 24, посвященной фотохимическим реакциям. Здесь лишь отметим, что он играет исключительно важную роль в процессах, где происходит изменение электронного состояния системы, и именно на нем основана молекулярная спектроскопия как один из главных методов изучения молекулярного строения.

Поскольку за время, которое необходимо для полного переноса электрона от донора к акцептору, ядра практически не успевают сместиться, можно было бы предполагать, что такие реакции протекают исключительно быстро и лимитируются

диффузионной стадией (см. выше раздел 23.2). Однако это предположение не находило подтверждения в результатах многочисленных исследований ОВ-реакций в растворах. Более того, оказалось, что скорость реакции переноса электрона между ионами тем меньше, чем меньше их размер, а реакции в крупных донорно-акцепторных парах протекают очень быстро. Вполне понятно, что все эти особенности реакций электронного переноса в растворах потребовали специального теоретического рассмотрения, которое было предпринято Маркусом в 1950-х годах.

Когда элементарная реакция электронного переноса протекает в растворе, где молекулами растворителя окружены все ее участники – исходные частицы, активированный комплекс и конечные продукты, сольватная оболочка не успевает адаптироваться к мгновенному изменению пространственного распределения зарядов. При образовании активированного комплекса реорганизация среды сопровождается изменением энергии Гиббса, которая вносит свой собственный вклад в суммарную величину свободной энергии активации, так что последняя зависит не только от индивидуальных свойств реагентов, но и от свойств среды.

Рассмотрим главные положения теории Маркуса на примере реакций переноса электрона между катионами переходных металлов, таких как



В обеих реакциях имеет место только перенос электрона, но не происходит ни разрыва, ни образования химических связей. Первую из них относят к *гетеронуклеарным* реакциям переноса электрона, а вторую — к *гомонуклеарным*. Поскольку в гетеронуклеарных реакциях электрон переносится между

металлами, образующими *разные* окислительно-восстановительные пары, то стандартная энергия Гиббса этой реакции $\Delta_r G^0$ определяется разностью ОВ-потенциалов этих пар. В случае гомонуклеарного переноса электрона, экспериментальное изучение которого проводят с помощью радиоактивных меток, стандартная свободная энергия реакции $\Delta_r G^0$ всегда равна нулю, поскольку здесь не происходит никаких химических превращений.

Когда сольватированные ионы, окруженные молекулами растворителя, сближаются на расстояние, достаточное для осуществления переноса электрона, межъядерные расстояния и валентные углы принимают значения, промежуточные между значениями для исходного и конечного состояний – возникает переходное состояние. Например, при гомонуклеарном переносе электрона между комплексами $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ длина связи Fe–O, равновесные значения которых для Fe(II) и Fe(III) составляют соответственно 0,221 и 0,205 нм, в активированном комплексе становится равной 0,209 нм. Этот процесс представляет собой *внутрисферную* перестройку, вклад которой в изменение полной энергии реорганизации составляет $\Delta_{\ddagger} G_{\text{ин}}^0 = 50,7$ кДж/моль. В то же самое время происходит и *внешнесферная* перестройка — реорганизация среды вокруг каждого из заряженных ионов, такая, что она принимает конфигурацию промежуточную между начальным и конечным состоянием частиц. В рассматриваемом примере для внешнесферной перестройки $\Delta_{\ddagger} G_{\text{онт}}^0 = 27,7$ кДж/моль. Хотя вклад последней в энергию реорганизации среды почти вдвое ниже, чем в случае внутрисферной перестройки, его пренебрегать нельзя, и суммарная величина свободной энергии активации $\Delta_{\ddagger} G^0 = \Delta_{\ddagger} G_{\text{ин}}^0 + \Delta_{\ddagger} G_{\text{онт}}^0$ для рассматриваемой реакции переноса электрона составляет не менее 78 кДж/моль.

В теории Маркуса предполагается, что энергия, которую необходимо затратить на внешнесферную перестройку, зависит как от размеров исходных ионных частиц и активированного комплекса, так и от свойств окружающей среды: характера молекул, образующих сольватную оболочку, ионной силы раствора, поляризуемости растворителя, его диэлектрических свойств, т.к. при в переходном состоянии пространственное распределение зарядов иное, чем в исходных ионах. Отсюда вполне понятно, что экспериментальные константы скорости гомонуклеарных реакций переноса электрона могут очень сильно различаться по своей величине, как это следует из данных табл. 23.5.

Таблица 23.5

Константы скорости некоторых реакций гомонуклеарного переноса электрона в воде при 25 °С

Реакция	Константа скорости, $M^{-1} \cdot c^{-1}$	Ионная сила, M
$Cr(H_2O)_6^{3+} \rightarrow Cr(H_2O)_6^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	1,0
$V(H_2O)_6^{3+} \rightarrow V(H_2O)_6^{2+}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2,0
$Fe(H_2O)_6^{3+} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+}$	4,2	0,55
$Ru(H_2O)_6^{3+} \rightarrow Ru(H_2O)_6^{2+}$	$0,6 \cdot 10^2$	1,0
$Ru(NH_3)_6^{3+} \rightarrow Ru(NH_3)_6^{2+}$	$3,2 \cdot 10^3$	0,1
$Ru(en)_3^{3+} \rightarrow Ru(en)_3^{2+}$	$2,8 \cdot 10^4$	0,1
$Ru(bpy)_3^{3+} \rightarrow Ru(bpy)_3^{2+}$	$4,2 \cdot 10^8$	0,1

Примечание. *en* — этилендиамин, *bpy* — бипиридил.

Для гетеронуклеарных реакций переноса электрона в растворах теория Маркуса приводит к следующему уравнению, связывающему суммарную свободную энергию активации $\Delta_f G^0$ и свободную энергию реакции $\Delta_r G^0$

$$\Delta_{\ddagger}G^0 = \frac{(E_{\lambda} + \Delta_r G^0)^2}{4E_{\lambda}} \quad (23.37)$$

где параметр E_{λ} — полная энергия реорганизации среды, т.е. положительная величина, зависящая от силовой константы связи металл–лиганд и квадрата расстояния между положениями начальной и конечной системы на координате реакции. Следует заметить, что уравнение (23.36) не включает вкладов электростатических взаимодействий.

Поскольку в гомонуклеарных реакциях величина $\Delta_r G^0 = 0$, то для этих процессов, как в приведенном выше примере, уравнение (23.36) упрощается

$$\Delta_{\ddagger}G^0 = \frac{E_{\lambda}}{4} \quad (23.38)$$

Анализ фундаментального уравнения (23.36), следующего из модели Маркуса, приводит к довольно неожиданным результатам. Во-первых, оно устанавливает квадратичную зависимость свободной энергии активации от свободной энергии реакции, а не линейную, как в известном линейном соотношении свободных энергий (ЛССЭ, см. главу 20). Во-вторых, для ряда однотипных реакций, где стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^0 < 0$, при возрастании ее отрицательного значения, но при постоянной величине энергии реорганизации среды, т.е. параметра E_{λ} уравнения (23.36), сначала стандартная свободная энергия активации $\Delta_{\ddagger}G^0$ принимает нулевое значение, соответствующее *безактивационному* процессу, а затем возрастает — появляется так называемая *инвертированная маркусовская* область. В инвертированной области при увеличении химического сродства скорость реакции переноса электрона не увеличивается, как можно было ожидать на основании принципа ЛССЭ, а снижается. Этот нетривиальный

вывод, который следует из теории Маркуса, хорошо подтверждается опытными данными по одноэлектронному окислению ряда органических молекул, приведенными в табл. 23.6.

Таблица 23.6

Константы скорости одноэлектронного окисления органических молекул и стандартные ОВ-потенциалы

Молекула	$k \cdot 10^{-7}, \text{с}^{-1}$	$E^0, \text{В}$
<i>пара</i> -фенилендиамин	3,3	0,18
<i>пара</i> -дифениламин	15,0	0,27
1-нафтиламин	100	0,54
дифениламин	95	0,83
9,10-диметилантрацен	42	1,05
1,2,4-триметоксибензол	28	1,12
9-метилантрацен	17	1,16

Приведенные выше примеры достаточно наглядно демонстрируют предсказательную силу модели Маркуса, и хотя для полного теоретического расчета численных значений констант скорости реакций переноса электрона необходимо прибегать к многочисленным приближениям и учитывать большое число разнообразных факторов, его результаты, как правило, обнаруживают хорошее совпадение с экспериментом. Так, для приведенного выше примера гомонуклеарной реакции переноса электрона между катионами Fe(II) и Fe(III) расчет по модели Маркуса дает оценку для величины константы скорости, равную $1,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ тогда как ее экспериментальное значение составляет $4,2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Глава 24

Фотохимия и фотохимические реакции

Фотохимия изучает свойства и химические превращения атомов и молекул в состоянии электронного возбуждения, в которое они переходят в результате воздействия электромагнитного излучения. Фотохимические превращения веществ могут протекать в твердой, жидкой и газообразной фазах при их облучении в интервале длин волн от ~ 120 , т.е. жесткого УФ-излучения до ~ 1200 нм, т.е. ближней ИК-области; это соответствует интервалу волновых чисел ~ 8000 — 80000 см^{-1} и энергий излучения ~ 100 – 1000 кДж/моль, или ~ 1 – 10 эВ; видимая область лежит в интервале 400 – 750 нм. Поскольку в дальнейшем нам придется часто переходить от волновых характеристик к энергетическим и обратно, приведем сразу же удобные формулы взаимного пересчета:

$$\text{энергия, кДж/моль} \times \text{длина волны, нм} = 1,196 \cdot 10^5$$

$$\text{длина волны, нм} \times \text{волновое число, см}^{-1} = 10^7$$

$$\text{волновое число, см}^{-1} = 83,6 \times \text{энергия, кДж/моль}$$

Фотохимические реакции весьма разнообразны по своему механизму. Некоторые из них протекают как простые одностадийные процессы, например фотоизомеризация; однако довольно многие представляют собой сложные многостадийные процессы. В то же время во всех случаях инициирование фо-

тохимических процессов происходит при поглощении молекулой одного или нескольких квантов света, приводящем к переходу ее в состояние электронного возбуждения. Такой переход существенным образом изменяет практически все молекулярные постоянные и характеристики химического соединения, и в частности его реакционную способность.

П. Эткинс, автор одного из наиболее известных учебников по физической химии, так образно сказал о фототехимии: «Без фотохимических процессов мир был бы теплым, стерильным и окаменевшим». Действительно, почти все важнейшие процессы на поверхности Земли и в ее атмосфере, такие как аккумуляция солнечной энергии в виде биомассы, круговорот углерода в природе, образование и деградация озонового слоя и многие другие, являются в основе своей фотохимическими. Необходимо подчеркнуть, что под действием света могут идти процессы, которые сопровождаются увеличением свободной энергии и приводят к образованию продуктов в концентрациях, намного превышающих равновесные, т.е. термодинамически «запрещенные». К ним, например, относится фотосинтез, для которого величина $\Delta_r G^0 = + 2870 \text{ кДж/моль}$. Следует также отметить, что эти природные процессы протекают при нормальных температурах и давлениях в отличие от рукотворных технологий, требующих в подавляющем большинстве существенных затрат энергии. Причина такого различия весьма проста: она заключается в принципиально разном молекулярном механизме термической и фотоактивации. Выше уже отмечалось, что при поглощении кванта света молекула поглощает на порядок большее количество энергии, чем при столкновении. Так, молекулы ацетальдегида CH_3CHO при повышении температуры от комнатной до 200°C приобретают в среднем около 10 кДж/моль , а при облучении светом с длиной волны 290 нм их энергия повышается на $\sim 4 \text{ эВ}$, или на $\sim 400 \text{ кДж/моль}$. Не менее важно и то обстоятельство, что при термической активации тепловая энергия распределяется

между всеми молекулами, присутствующими в реакционной системе, тогда как поглощение световой энергии происходит селективно, т.е. энергию приобретают только те молекулы, у которых разница основного и возбужденного уровней соответствует энергии светового кванта. Наконец, отличие фотохимических процессов от так называемых темновых реакций с термическим характером активации состоит еще и в том, что основное электронное состояние у молекул одно, а возбужденных состояний — много. Например, молекула H_2 из основного состояния может быть активирована на четыре возбужденных уровня в интервале энергий до 15 эВ — одно разрыхляющее и три близко лежащих слабосвязывающих состояния, а молекула O_2 имеет восемь возбужденных состояний с энергиями до 5 эВ. Поскольку возбужденные состояния различны, то и результаты превращения фотоактивированных молекул будут, вообще говоря, отличаться. Иначе говоря, химия электронно-возбужденных молекул намного богаче, чем «темновая» химия этих же молекул, но в основном состоянии.

24.1 Свойства фотовозбужденных молекул

Переход молекулы из основного электронного состояния в возбужденное обычно сопровождается изменением ее ядерной конфигурации. Например, в фотовозбужденной молекуле этилена, плоской в основном электронном состоянии, две CH_2 — группы лежат во взаимно-перпендикулярных плоскостях. Линейная молекула ацетилена при электронном возбуждении становится нелинейной, а связь $\text{C}-\text{C}$ удлиняется на 14%. Более того, поглощение квантов электромагнитного излучения с разной длиной волны приводит к разной геометрии одной и той же молекулы. Так, совсем недавно (2002 г.) было экспериментально установле-

но, что цепочка полимера азобензола при УФ-облучении с длиной волны 420 нм удлиняется, т.к. все мономерные звенья $C_6H_5N = NC_6H_5$ имеют *транс*-конформацию, тогда как при длине волны 365 нм эти звенья приобретают более компактную *цис*-конформацию, и полимер укорачивается. На основе этого свойства полиазобензола была даже сконструирована своеобразная «молекулярная машина», напрямую преобразующая световую энергию в механическую.

При фотовозбуждении дипольный момент молекулы может изменяться в несколько раз, изменяются также ее поляризуемость и магнитные свойства. Все эти изменения, естественно, сказываются на динамических характеристиках соединений и их реакционной способности.

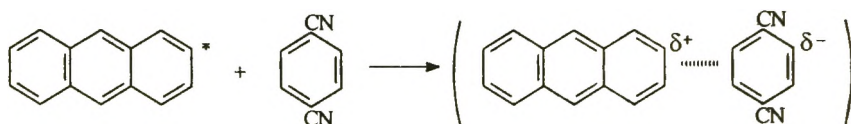
Энергия электронного состояния молекулы зависит от суммарного спина всей системы электронов, а само состояние характеризуется *мультиплетностью*. Спиновое квантовое число S может быть нулевым, полуцелочисленным или целочисленным; оно определяет характер расщепления уровня энергии данного электронного состояния в результате спин-орбитального взаимодействия на $2S + 1$ компонентов. Эта последняя величина и есть мультиплетность: при $S = 0$ электронное состояние молекулы *синглетно*, при $S = 1$ оно *триплетно*.

Фотовозбуждение существенно изменяет донорные и акцепторные свойства молекул. Эти изменения могут быть оценены с помощью так называемого цикла Ферстера, в основе которого лежат простые соотношения между потенциалом ионизации молекулы в основном и электронно-возбужденном состояниях (I и I^*), а также между сродством к электрону (A и A^*):

$$I^* = I - \epsilon^* \quad \text{и} \quad A^* = A + \epsilon^*,$$

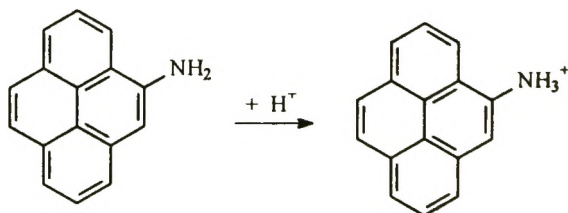
где ϵ^* — энергия возбуждения. Уменьшение потенциала ионизации и увеличение сродства к электрону приводит к тому, что в некоторых случаях возможно образование *эксиплексов* —

молекулярных комплексов, устойчивых лишь в возбужденном состоянии и нестабильных в основном. Наиболее известным примером является комплекс с переносом заряда, получающийся при взаимодействии фотовозбужденной синглетной молекулы антрацена с дицианобензолом

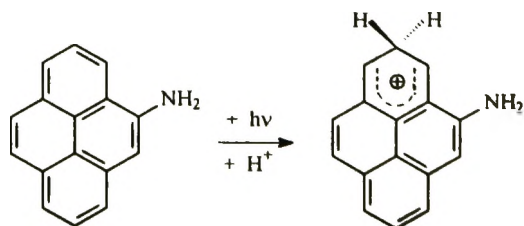


Если молекулы, входящие в состав молекулярного комплекса в устойчивом электронно-возбужденном состоянии, одинаковы, то такие системы называют *эксимерами*. Так, при фотовозбуждении молекул нафталина в газовой фазе они образуют димерные комплексы, которые сразу же диссоциируют на мономерные единицы при выключении источника света.

Изменение электронного состояния молекулы часто приводит к изменению и ее кислотно-основных свойств. Например, молекула аминопиррена в основном состоянии присоединяет протон по наиболее основному атому азота NH₂ — группы:

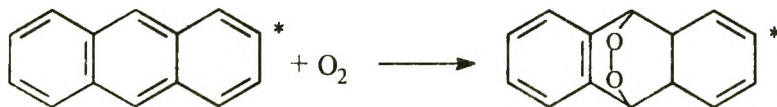


Однако при фотовозбуждении основной центр в молекуле аминопиррена перемещается на атом углерода, так что присоединение протона приводит к образованию карбениевого иона:



Вполне понятно, что в первом и во втором случаях направления последующих превращений протонированного аминопиррена в основном и в возбужденном состояниях будут совершенно различными.

В этой связи особый интерес представляют реакции *фотоокисления* органических веществ молекулярным кислородом (дикислородом). Реакции окисления дикислородом лежат в основе природных процессов самоочищения окружающей среды от естественных и антропогенных загрязнений. Проблема здесь состоит в том, что молекула O_2 имеет два электрона с параллельными спинами на двукратно вырожденных разрыхляющих МО, т.е. она триплетна, а подавляющее большинство органических молекул имеют замкнутые электронные оболочки, и их основное состояние — синглетное. Поскольку при окислительной деградации органических веществ конечные продукты CO_2 и H_2O также синглетны, то в соответствии с принципом сохранения мультиплетности вероятность протекания «темновой» реакции триплетного дикислорода и синглетных молекул весьма невелика. В то же время присоединение O_2 к фотовозбужденным молекулам протекает намного легче, чем и объясняется сравнительно быстрая деградация органических остатков под действием солнечного света. Примером такого фотоприсоединения является образование трансаннулярной перекиси при взаимодействии кислорода и возбужденной молекулы антрацена:



Наконец, «темновые» реакции, которые в соответствии с правилами Вудворда–Хоффмана запрещены по симметрии, сравнительно легко протекают при фотохимическом возбуждении реагентов. Эта важная проблема современной химической кинетики, и в частности фотохимии, более детально будет рассмотрена в главе 25.

24.2 Основные законы фотохимии

Первые количественные исследования поглощения света в однородной среде были проведены еще в XVIII веке. В 1729 г. Буге и в 1760 г. Ламберт сформулировали закон, в соответствии с которым поглощательная способность среды не зависит от энергии светового потока, а в 1852 г. Бер установил количественную зависимость между интенсивностью светового потока I_t , прошедшего через слой окрашенного раствора толщиной l , с концентрацией c поглощающих свет молекул

$$I_t = I_0 e^{-\epsilon c l}, \quad (24.1)$$

где I_0 — интенсивность светового потока на входе в слой, ϵ — молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции). Эта зависимость получила название *закона Буге–Ламберта–Бера*. Интересно отметить, что его справедливость была экспериментально подтверждена в XX веке Вавиловым при изменении интенсивности светового потока почти на 20(!) порядков.

Влияние света на протекание собственно химических реакций было отмечено также в XVIII веке, но при этом считали, что его воздействие сводится к простому нагреву реакционной системы. Лишь в 1819 г. Гротгусом был выдвинут принцип, согласно которому свет вызывает химические превращения только при условии его поглощения веществом — *закон Гротгуса*. Хотя этот закон был еще раз «открыт» Дрепером через 22 года, его часто называют *законом Гротгуса–Дрепера*. Наконец, в 1904 г. Вант-Гофф установил, что скорость фотохимического превращения какого-либо вещества пропорциональна интенсивности поглощенного (абсорбированного) этим веществом светового потока I_a ; это — формулировка *закона Вант-Гоффа*

$$W_{PC} = \phi I_a = \phi(I_0 - I_t) = \phi I_0(1 - e^{-\epsilon c l}) \quad (24.2)$$

Здесь ϕ — безразмерный коэффициент пропорциональности, зависящий только от природы реагирующего вещества и типа фотохимической реакции, если количество света измерять, как это принято в современной фотохимии, в *Эйнштейнах* (Эс), т.е. молях ($6,022 \cdot 10^{23}$) световых квантов. Из (24.2) видно, что при высоком коэффициенте поглощения, а также при большой концентрации реагента или значительной толщине поглощающего слоя весь световой поток поглощается веществом, и скорость фотохимической реакции зависит только от его интенсивности.

Поскольку поглощение электромагнитного излучения веществом, т.е. величина I_a в уравнении (24.2), не зависит от температуры, то и скорость фотохимических реакций в отличие от процессов «темновых» к ней также мало чувствительна.

Уравнения (24.1) и (24.2) дают макроскопическое описание процесса, вызываемого электромагнитным излучением, но не указывают на микроскопический механизм фотохимических реакций. Впервые эти реакции на атомно-молекулярном уровне были рассмотрены Штарком в 1911 г. и независимо от него Эйнштейном в 1912 г. В современной формулировке содержание закона *Эйнштейна–Штарка*, или закона *фотохимической эквивалентности*, таково: каждый квант энергии, поглощенный веществом, вызывает изменение в состоянии одной молекулы этого вещества. Этот закон имеет фундаментальное значение для фотохимии, и поэтому в дальнейшем мы будем к нему неоднократно обращаться. Закон Эйнштейна–Штарка вводит важнейшее понятие фотохимии — *квантовый выход*, который равен отношению числа претерпевших изменение молекул к числу поглощенных квантов света. На первый взгляд, закон фотохимической эквивалентности предполагает, что квантовый выход всегда равен единице. Однако

это не так, и его величина зависит от того, как экспериментально определяют квантовый выход: его опытные значения могут быть как меньше единицы, так и больше единицы. Выше в разделах, посвященных цепным реакциям и реакциям в растворах, мы рассматривали соответствующие примеры.

24.3 Фотофизические процессы

Назовем *фотофизическими* любые процессы, которые происходят с молекулой после приобретения ею кванта энергии электромагнитного излучения, однако не приводят к изменению ее химической индивидуальности, т.е. к химической реакции.

Основным фотофизическим процессом, который приводит к переходу частицы на более высокий уровень электронной энергии, является поглощение ею фотона. (Заметим, что сам термин *фотон* для обозначения кванта света был предложен Г Льюисом в 1926 г.) Поскольку время жизни большинства молекул в электронно-возбужденном состоянии составляет 10^{-5} – 10^{-8} с, то при использовании обычных источников излучения, таких как солнечный свет или ртутная лампа, вероятность последовательного поглощения второго, третьего и т.д. фотонов прежде, чем она дезактивируется или превратится в продукты реакции, крайне невелика, и эта ситуация полностью соответствует закону фотохимической эквивалентности. Положение, однако, радикальным образом меняется, если используется лазерное излучение, где плотность светового потока намного больше, чем у солнечного света, достигающего поверхности Земли: при лазерном возбуждении возможны *многофотонные переходы* молекул.

Основным законом, определяющим поглощение фотона молекулой, является *принцип Франка–Кондона*. Этот принцип был впервые сформулирован в 1925 г. Франком, который ос-

новывал его на том факте, что благодаря различию в массе электрона и ядра время электронного перехода составляет исчезающе малую величину 10^{-15} - 10^{-18} с по сравнению с характеристическим временем колебания ядер $\sim 10^{-13}$ с. Поэтому электронное возбуждение молекулы происходит при практически неизменном межъядерном расстоянии, т.е. при поглощении фотона имеют место так называемые *вертикальные переходы*; смысл этого термина становится понятным из рис. 24.1, который для двухатомной молекулы *AB* схематически иллюстрирует процесс фотовозбуждения.

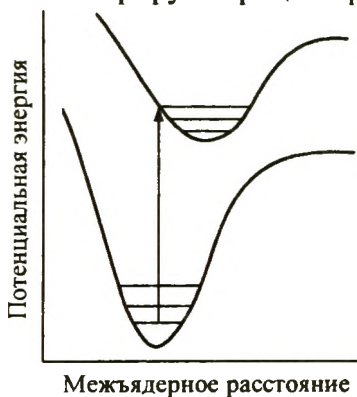


Рис. 24.1. Схема фотовозбуждения двухатомной молекулы *AB*

возврата, т.е. там, где его кинетическая энергия обращается в нуль, и с наименьшей вероятностью — в точке минимума потенциальной кривой, соответствующей равносному расстоянию. Однако в рамках квантовой механики для нулевого колебательного уровня наибольшая плотность вероятности нахождения осциллятора соответствует не точкам возврата, а середине этого уровня.

Для более высоких колебательных уровней максимумы плотности вероятности оказываются немного смещенными от точек возврата «внутри» потенциальной кривой. Обычно равновесное межъядерное расстояние в возбужденном состоянии больше, чем в основном. Именно по этой причине на рис. 24.1

В 1928 г. Кондон на основе квантово-механической модели осциллятора уточнил картину вертикальных переходов при фотовозбуждении. Классическая механика утверждает, что с наибольшей вероятностью осциллятор можно застать в точках

стрелка, символизирующая вертикальный переход из основного электронного состояния молекулы AB , начинается с середины ее нулевого колебательного уровня, а заканчивается в точках возврата возбужденного состояния. Таким образом, молекула оказывается не только фотовозбужденной, но, как правило, еще и колебательно-возбужденной; такие переходы поэтому часто называют *вибронными* (от англ. *vibrational + electronic*).

В силу дискретности колебательных уровней поглощение света молекулой происходит лишь при условии, что энергия фотона равна разности энергий начального и конечного уровней. Поэтому при изменении длины волны электромагнитного излучения в достаточно широком интервале получаемые спектры поглощения (ЭСП) имеют дискретный характер. Для атомов ЭСП представляют собой набор сравнительно узких линий, который характеристичен для данного элемента; на этом основан высокочувствительный атомно-абсорбционный метод анализа. Для молекул ЭСП — это диффузные полосы, особенно широкие в случае растворов; на длинноволновом плече полосы поглощения часто появляется тонкая структура, обусловленная вращением молекул, поскольку колебательная релаксация фотовозбужденной молекулы требует некоторого времени, за которое частица успевает совершить несколько вращений.

Наконец, существует еще одно условие, или правило отбора, которое накладывается на переход между разными электронными состояниями: вероятность такого перехода мала, если состояния имеют разную мультиплетность, например между синглетным и триплетным состояниями, и наоборот.

Выяснив основные закономерности поглощения света, рассмотрим теперь процессы, которые происходят с молекулами после их перехода в возбужденное состояние. Среднее время жизни в этом состоянии зависит как от свойств самих молекул, так и характеристик среды, и колеблется в довольно широких пределах — от пикосекунд до минут. За это время

электронно-возбужденные молекулы либо теряют энергию в результате протекания фотофизических процессов — *излучательных* и *безызлучательных переходов*, и возвращаются в основное состояние, либо претерпевают химическое превращение, и тогда говорят о *первичных фотохимических реакциях*.

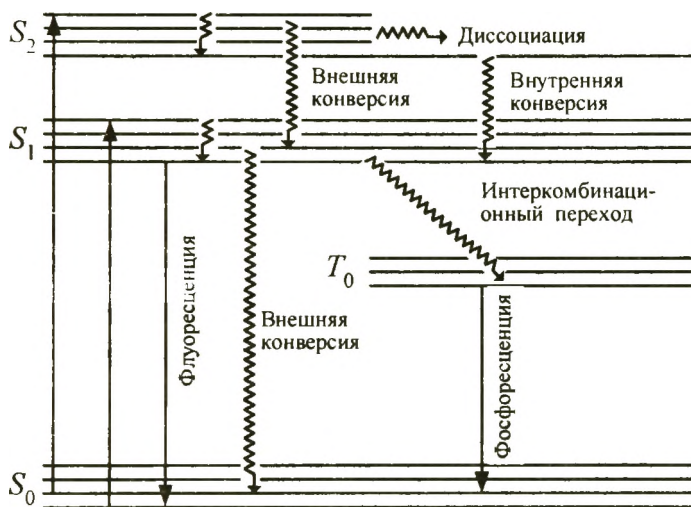


Рис. 24.2. Диаграмма Яблонского: прямыми и волнистыми стрелками показаны излучательные и безызлучательные переходы

Наглядное представление о всех этих процессах дает так называемая диаграмма Яблонского, изображенная на рис. 24.2. На этой диаграмме показаны четыре электронных уровня со своими колебательными подуровнями: основной, два возбужденных синглетных уровня (S_0 , S_1 и S_2) и один возбужденный триплетный (T_1). Попав в результате вибронного перехода на один из верхних колебательных уровней электронно-возбужденного состояния, молекула, если не успевает диссоциировать, то претерпевает колебательную релаксацию — опускается на основной колебательный уровень, при этом избыток энергии рассеивается в виде тепла в случае простой молекулы или перераспределяется между колебательными модами сложной молекулы.

Для переходов между соседними электронно-возбужденными состояниями, например, S_2 и S_1 (см. рис. 24.2), весьма существенным является то обстоятельство, что различие в энергии между ними намного меньше, чем между первым возбужденным и основным состоянием, а по абсолютной величине эта разница существенно ниже энергии светового кванта.

Так, для молекулы H_2 потенциальная кривая (терм) второго возбужденного состояния, имеющего связывающий характер, расположена по шкале энергий на ~ 1000 кДж/моль выше, чем терм основного состояния; в то же время разница энергий второго и третьего возбужденных состояний не превышает 100 кДж/моль, что соответствует длине волны около 1200 нм, т.е. далекой ИК-области спектра. Поэтому переходы между близко расположенными уровнями энергии осуществляются как безызлучательные, в которых энергия электронного возбуждения частично переходит в трансляционную, вращательную или колебательную энергию. Для простых молекул, состоящих из двух или нескольких атомов, безызлучательный переход реализуется в результате бимолекулярных столкновений — это *внешняя конверсия*, или *столкновительное тушение*, когда часть электронной энергии возбуждения переходит в энергию поступательного или вращательного движения, т.е. тепловую энергию. Для сложных многоатомных молекул безызлучательный переход может осуществляться и как *бесстолкновительное тушение*, или *внутренняя конверсия*, когда часть электронной энергии перераспределяется между колебательными модами.

Когда в результате всех безызлучательных переходов молекула оказывается на первом возбужденном уровне тогда только, в соответствии с правилом Каша становится возможным ее «высвечивание», т.е. возвращение в основное электронное состояние путем излучательного перехода — *флуоресценции*. Поскольку начальная энергия фотовозбуждения в этом цикле частично теряется в виде тепла (термализации

энергии), понятно, что флуоресценция характеризуется длинной волны большей, чем у исходного возбуждающего кванта. По этой же причине электронный спектр испускания, который имеет вид, инверсный по отношению к спектру поглощения, оказывается сдвинутым в «красную» область.

Однако и здесь альтернативным способом возврата молекулы из первого возбужденного в основное электронное состояние может быть внешняя конверсия, когда при столкновении с частицей, отличной от исходной молекулы по своей химической природе, на нее происходит безызлучательный перенос электронного возбуждения. Этот эффект получил название *тушения флуоресценции*, а само вещество, на атомы или молекулы которого переносится энергия возбуждения, называют *тушителем*. Очевидно, тушение является конкурирующим с флуоресценцией процессом и снижает его интенсивность, и поэтому в соответствии с законом фотохимической эквивалентности квантовый выход флуоресценции всегда меньше единицы.

Наконец, возможен третий путь возвращения молекулы из первого возбужденного в основное состояние — через триплетный уровень энергии (см. рис. 24.2). Хотя переходы между состояниями с разной мультиплетностью запрещены правилами отбора, но этот запрет не является абсолютным, и в действительности он означает, что вероятность такого перехода очень невелика. Триплетное состояние имеет более низкий уровень энергии, чем синглетное, поскольку электроны с параллельными спинами занимают разные области пространства и тем самым снижают вклад кулоновской энергии отталкивания в суммарную потенциальную энергию системы. Как видно из рис. 24.2, вначале здесь происходит безызлучательный *интеркомбинационный переход* с нижнего возбужденного синглетного уровня на триплетный, а затем «высвечивание» на основной электронный уровень. Этот излучательный процесс называется *фосфоресценцией*. Фосфоресценция может проис-

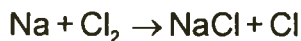
ходить во всех трех областях спектра: в УФ (бензол, 345 нм), в видимом (фенантролин, 461 нм, нафталин, 476 нм, антрацен, 725 нм) и в ИК (азулен, 847 нм) диапазонах.

Поскольку переход между состояниями разной мультиплетности является, вообще говоря, запрещенным, то реально вероятность такого перехода на 3–6 порядков меньше, чем между уровнями одинаковой мультиплетности. Среднее время жизни частиц в триплетном состоянии составляет от 10^{-3} с до десятков секунд, тогда как в синглетном состоянии оно обычно не превышает 10^{-8} с. Понятно поэтому, что интенсивность фосфоресценции намного ниже, чем флуоресценции. Как и в случае эффекта тушения, интеркомбинационный переход конкурирует с прямым переходом молекул из первого возбужденного состояния в основное и тем самым уменьшает интенсивность флуоресценции.

Таким образом, молекула, первоначально возбужденная путем поглощения кванта света, может в химически неизменном виде вернуться через последовательность фотофизических процессов на свой основной электронный уровень, чтобы начать новый цикл «возбуждение–релаксация».

Следует отметить, что флуоресценция и фосфоресценция как излучательные процессы диссипации световой энергии являются частными случаями более общего эффекта — *люминесценции*, т.е. свечения веществ в результате поглощения энергии самой разнообразной по своей природе. Не вдаваясь в подробности физических механизмов различных типов свечения, приведем лишь некоторые их названия, которые характеризуют тот конкретный вид энергии, который затем преобразуется в световую: *электролюминесценция*, *рентгенолюминесценция*, *триболюминесценция* (свечение после механического удара) и др. Тем не менее выделим из общего перечня явление *хемолуминесценции* как представляющее особый интерес для химии. Это свечение является прямым способом, с помощью которого природа преобразует энергию химических реакций в световую. Наиболее известный

случай хемоллюминесценции — это свечение пламен. Например, слабое голубое свечение водородного пламени обусловлено тем, что при бимолекулярной рекомбинации водородных и гидроксильных радикалов $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$ образующаяся молекула воды оказывается в электронно-возбужденном состоянии, из которого она высвечивает на основной уровень. В одной из ранних работ Нобелевского лауреата Дж. Полани было показано, что ярко-желтое пламя паров натрия в атмосфере хлора связано со следующими процессами



Во второй из этих реакций молекула хлорида натрия образуется в колебательно-возбужденном состоянии; энергия последнего в результате «столкновения II рода» переходит в энергию электронного возбуждения атома натрия, хемоллюминесценция которого и придает пламени характерную желтую окраску.

Хорошо всем знакомое свечение гнилушек, а также некоторых типов глубоководных рыб, светлячков и других организмов (люминофоров), хотя и относится к *биоллюминесценции*, но в основе своей имеет также преобразование энергии химического сродства в энергию световую.

24.4 Первичные и вторичные фотохимические реакции

Рассмотрим теперь случай, когда молекула, активированная в возбужденное электронное состояние, не теряет энергию путем безызлучательных и излучательных переходов, а претерпевает *первичное фотохимическое* превращение. Наиболее

просто протекают процессы фотодиссоциации двухатомных молекул, возможные схемы которых приведены на рис. 24.3 и 24.4. Следует заметить, что энергии, которым соответствуют полосы поглощения в электронных спектрах молекул, довольно близки к величинам энергий связи в этих молекулах, о чем можно судить по данным табл. 24.1.

При фотодиссоциации молекул возможно несколько различных вариантов процесса, и результат каждого из них зависит как от энергии возбуждающего кванта, так и от характера электронно-возбужденного состояния, т.е. связывающее оно или разрывающее. Если состояние является связывающим, а колебательный уровень энергии, на который попадает двухатомная молекула AB после активации, лежит ниже диссоциационного предела, то, как видно из рис. 24.1, она оказывается в колебательно-возбужденном состоянии, но разрыва связи $A-B$ не происходит.

Таблица 24.1

Длина волны в ЭСП и энергия связи двухатомных молекул

Молекула	Полоса поглощения, нм, кДж/моль		Энергия связи, кДж/моль
F_2	285 ^{*)}	420	320
Cl_2	303-500	239-395	239
Br_2	470-578	207-254	190
I_2	520 ^{*)}	230	148
ICl	460 ^{*)}	260	208
O_2	207-254	471-578	494
HI	282 ^{*)}	424	295

^{*)} В максимуме полосы поглощения.

Однако, когда активированная молекула AB после поглощения ею фотона оказывается на левой ветви потенциальной кривой возбужденного состояния и выше диссоциационного предела этого состояния, то при первом же колебании она распадается на атомы A и B в основном электронном состоянии, как это показана

но на рис. 24.3а. При этом энергия электронного возбуждения переходит в кинетическую энергию разлетающихся продуктов – атомов A и B ; иначе говоря, продукты фотодиссоциации оказываются «горячими» частицами. Если диссоционные пределы основного и возбужденного состояний различаются, то один из атомов (A или B) оказывается в электронно-возбужденном состоянии (см. рис. 24.3б). При фотовозбуждении молекулы AB в одно из состояний, имеющих разрыхляющий характер, поглощение кванта любой энергии, превышающей энергию связи $A-B$, сразу же происходит ее диссоциация на атомы A и B в основном или возбужденном состоянии (см. рис. 24.3 в и г). Поскольку они могут уносить с собой любое количество неквантованной кинетической энергии, то ЭСП в этом случае имеет вид бесструктурного континуума. Такая ситуация имеет место для фотодиссоциации галогенидов водорода и молекулярного фтора.

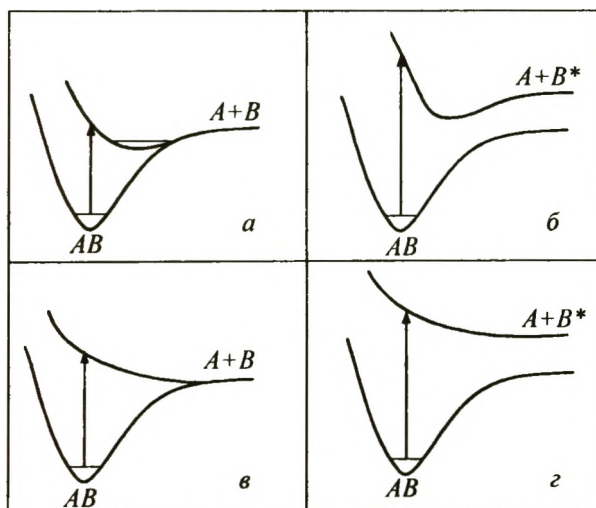


Рис. 24.3. Фотохимическая диссоциация двухатомной молекулы AB : a и $б$ — связывающие возбужденные состояния, $в$ и $г$ — разрыхляющие возбужденные состояния; a и $в$ — оба образовавшихся атома в основном состоянии, $б$ и $г$ — один из атомов в возбужденном состоянии

Особый случай представляет собой фотодиссоциация молекул, у которых первое и второе возбужденные состояния имеют разный характер – связывающий и разрыхляющий, так что их потенциальные кривые (термы) пересекаются, как это показано на рис. 24.4 (кривые U_1 и U_2). Если длина волны возбуждающего света такова, что молекула AB из основного состояния (кривая U_0) попадает на один из колебательных уровней первого возбужденного состояния, расположенный ниже точки пересечения термов U_1 и U_2 , то диссоциации не происходит, и молекула в неизменном виде возвращается на основной уровень, при этом в эксперименте наблюдается тонкая вращательная структура, т.к. колебательная релаксация требует некоторого времени, за которое молекула успевает сделать несколько вращений.

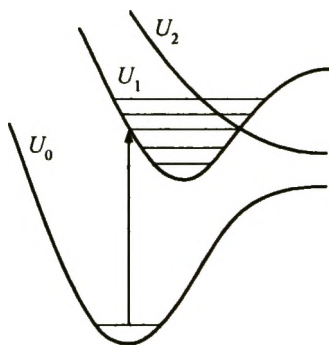
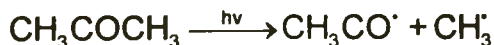


Рис. 24.4. Фотохимическая преддиссоциация двухатомной молекулы AB : U_0 и U_1 — связывающие основное и возбужденное состояния, U_2 — разрыхляющее возбужденное состояние

Если, однако, точка возврата одного из колебательных уровней связывающего состояния U_1 совпадает с точкой пересечения термов (см. рис. 24.4), то после первого же полуколебания молекула AB оказывается в этой области и переходит на кривую разрыхляющего состояния U_2 и сразу диссоциирует на атомы. Наблюдаемый при этом ЭСП имеет диффузный характер без тонкой вращательной структуры. Однако для более

высоких колебательных уровней состояния U_1 этот эффект отсутствует, поскольку колеблющаяся молекула AB быстро проходит точку пересечения термов — в спектре вновь появляется тонкая вращательная структура. Этот специфический случай получил в фотохимии название *преддиссоциации*. Явление преддиссоциации было открыто в 1923 г. В. Анри, который, изучая ЭСП двухатомных молекул S_2 в парах серы, обнаружил исчезновение вращательной структуры в области средних длин волн при четком ее проявлении вне этой области.

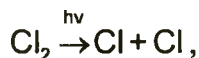
У сложных молекул фотодиссоциация, или более точно — фотолиз, в общем протекает аналогичным образом, хотя в деталях этот процесс для двухатомных и многоатомных частиц несколько различается. В частности, диссоциация фотовозбужденных двухатомных молекул происходит при первом же их колебании, т.е. за $\sim 10^{-13}$ с. В случае же сложных молекул даже при достаточно большой энергии возбуждения их диссоциация может наступать не сразу, т.к. на перераспределение энергии по колебательным модам требуется некоторое время, и тогда их среднее время жизни повышается до $\sim 10^{-8}$ с. За этот промежуток времени диссипация энергии возбуждения за счет фотофизических процессов вполне успевает сделать молекулу неактивной. Вторая особенность фотопревращения сложных молекул состоит в том, что совсем не обязательно разрывается та связь, которой соответствует поглощение кванта энергии, а совсем другая. Например, при фотолизе ацетона



поглощение света с длиной волны 310 нм приводит к виброну переходу исходной молекулы на колебательно-возбужденный уровень связи $C=O$, но результатом процесса является разрыв связи $C-C$.

Как следует из рассмотренных выше первичных реакций фотолиза — одного из наиболее распространенных типов фотохи-

мических реакций, их непосредственным результатом является гомолитический разрыв химической связи с образованием атомов и радикалов. Эти первичные продукты фотолиза, будучи высоко реакционно-способными частицами, сразу же вступают во вторичные химические взаимодействия с исходными молекулами и другими присутствующими в системе веществами. *Вторичные фотохимические реакции* в сущности таковыми не являются, поскольку не требуют фотохимической активации реагентов и протекают как обычные реакции с чисто термическим характером активации. В то же время продукты первичных и вторичных реакций очень часто оказываются тождественными и поэтому экспериментально неразличимыми. Иллюстрацией этого случая служит уже рассмотренная ранее реакция водорода и хлора, инициируемая фотодиссоциацией молекулы Cl_2



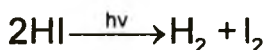
за которой следует цепь чередующихся «темновых» реакций атомарных хлора и водорода



В этом неразветвленном цепном процессе на каждый «фотохимический» атом Cl , генерированный при поглощении одного фотона, образуется до 10^5 «темновых» его атомов, и поэтому при освещении реакция идет со взрывом. Очевидно, квантовый выход этой реакции, т.е. отношение числа образовавшихся молекул HCl к числу поглощенных квантов света, намного превышает 1, предписываемую законом фотохимической эквивалентности. Напомним, что именно этот результат в свое время стимулировал исследования Боденштейна, открывшего цепные реакции.

Из сказанного выше ясно, что экспериментальная величина квантового выхода является важной и весьма информативной ха-

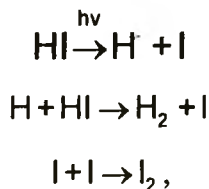
рактической фотохимической реакции. Она позволяет судить о том, является ли данная частица результатом первичного фотохимической реакции, или она образуется в результате протекания сложного многостадийного процесса. Если квантовый выход превышает 1, то наблюдаемая фотохимическая реакция заведомо является сложной, включающей как первичное, собственно фотохимическое инициирование, так и вторичные «темновые» реакции. Когда квантовый выход меньше 1, то этот факт указывает на заметный вклад излучательных и безызлучательных переходов, а также на эффект среды. Так, квантовый выход может существенным образом зависеть от условий проведения процесса. Например, при фотохимическом разложении йодида водорода



величина квантового выхода (ϕ), определенная по количеству превратившегося HI, мало чувствительна к переходу из газовой фазы в жидкую, но сильно зависит от природы растворителя:

Система	ϕ	Система	ϕ
Газовая фаза	2	Раствор в C_6H_{14}	1,52
Жидкий HI	1,84	Раствор в H_2O	0,078

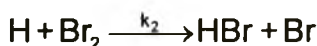
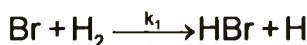
Механизм этой реакции, инициируемой УФ-излучением с длиной волны 222–300 нм, отражает следующая схема:



которая хорошо объясняет, почему в газовой фазе величина квантового выхода равна 2. Некоторое снижение квантового выхода при переходе к условиям конденсированной фазы обусловлено клеточным эффектом в первичной реакции фотолиза молекулы HI (см. главу 23). В свою очередь более чем 10-кратное

уменьшение ϕ в результате замены гексана на воду свидетельствует о высокой эффективности молекул H_2O как тушителя.

Довольно часто экспериментальный квантовый выход вообще не является параметром и зависит от текущих концентраций веществ. Например, при фотохимическом инициировании реакции между молекулярным водородом и бромом, которая является аналогом «темнового» процесса,



(здесь I_a — интенсивность поглощения света) скорость накопления бромидов водорода определяется уравнением

$$W_{\text{HBr}} = \frac{k' C_{\text{H}_2} I_a^{1/2}}{1 + k'' C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2}}$$

Отсюда следует, что квантовый выход этой реакции

$$\phi_R = \frac{W_{\text{HBr}}}{I_a} = \frac{k' C_{\text{H}_2} I_a^{-1/2}}{1 + k'' C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2}}$$

является функцией как интенсивности поглощения света, так и концентраций всех компонентов реакционной смеси.

Таким образом, электромагнитное излучение, поглощаемое веществом, инициирует в нем целый набор различных по своей природе процессов — фотофизических и фотохимических. Обобщенным уравнением, с помощью которого возможно установить соотношение между скоростями этих процессов и оценить их квантовые выходы, является уравнение Штерна–Фольмера.

Обозначим через I_a интенсивность поглощенного света, т.е. число световых квантов (в Эс), поглощаемых веществом в единице объема в единицу времени, а через $[S_1]$ концентрацию

молекул в возбужденном синглетном состоянии. Тогда скорость первичной фотохимической реакции будет равна

$$r_R = k_R[S_1], \quad (24.3)$$

интенсивность флуоресценции

$$I_F = k_F[S_1], \quad (24.4)$$

скорость интеркомбинационного перехода

$$r_{IC} = k_{IC}[S_1] \quad (24.5)$$

и, наконец, скорость тушения

$$r_M = k_M[S_1][M], \quad (24.6)$$

где $[M]$ — концентрация тушителя. Поскольку концентрация молекул в возбужденном состоянии весьма невелика, то из (24.3)–(24.6) в квазистационарном приближении найдем

$$\begin{aligned} I_a &= I_F + r_R + r_{IC} + r_M = \\ &= (k_F + k_R + k_{IC} + k_M[M]) \cdot [S_1] \end{aligned} \quad (24.7)$$

Отсюда

$$[S_1] = \frac{I_a}{k_F + k_R + k_{IC} + k_M[M]} \quad (24.8)$$

Из (24.3) и (24.8) получим для скорости первичной фотохимической реакции

$$r_R = \frac{I_a}{1 + k_F/k_R + k_{IC}/k_R + (k_M/k_R)[M]} \quad (24.9)$$

и для квантового выхода этой реакции

$$\varphi_R = \frac{r_R}{I_a} = \frac{1}{1 + k_F/k_R + k_{IC}/k_R + (k_M/k_R)[M]} \quad (24.10)$$

Из (24.10) видно, что величина ϕ_R — квантового выхода первичной фотохимической реакции, который экспериментально определяется по скорости накопления ее продукта, не может превышать 1, и лишь в отсутствие излучательных и безизлучательных переходов строго выполняется закон фотохимической эквивалентности. С другой стороны, квантовый выход флуоресценции

$$\phi_F = \frac{I_F}{I_a} = \frac{1}{1 + k_R/k_F + k_{IC}/k_F + (k_M/k_F)[M]} \quad (24.11)$$

может быть также легко определен с помощью высокочувствительных оптических методов. Следовательно, измеряя экспериментально квантовые выходы первичной фотохимической реакции, а также флуоресценции в зависимости от концентрации тушителя M ,

$$\phi_R^{-1} = (1 + k_F/k_R + k_{IC}/k_R) + \frac{k_M}{k_R} \cdot [M] \quad (24.12)$$

и

$$\phi_F^{-1} = (1 + k_R/k_F + k_{IC}/k_F) + \frac{k_M}{k_F} \cdot [M], \quad (24.13)$$

можно найти отношения констант скорости этих элементарных процессов.

Наконец, в том случае, когда первичная фотохимическая реакция не протекает и тушитель отсутствует, квантовый выход флуоресценции равен

$$\phi_F^0 = \frac{k_F}{k_F + k_{IC}} = k_F \tau_0, \quad (24.14)$$

где $\tau_0 = \frac{1}{k_F + k_{IC}}$ — естественное время жизни фотовозбужденных молекул, которое находят по спаду интенсивности флуоресценции после их импульсного возбуждения. Отсюда

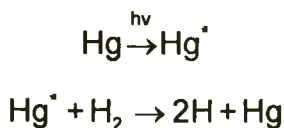
$$\frac{\Phi_F^0}{\Phi_F} = 1 + \tau_0 k_M [M] \quad (24.15)$$

и, изучая зависимость относительного квантового выхода флуоресценции от концентрации тушителя, возможно определить константу скорости k_M его взаимодействия с фотовозбужденными молекулами.

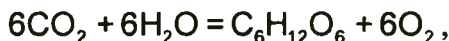
Все эти варианты уравнения Штерна–Фольмера, которые были рассмотрены выше, используются в фотохимии наиболее часто при исследовании свойств электронно-возбужденных молекул и их превращений.

24.5 Фотосенсибилизация

В 1922 г. Карио, облучая ртутной лампой ($\lambda = 253,7$ нм) смесь паров Hg и Ga, обнаружил в спектре флуоресценции не только линии ртути, что неудивительно, но и линии галлия, но если в смеси отсутствовала ртуть, то флуоресценции вообще не было. Этот результат означал, что часть электронно-возбужденных атомов ртути передают свою энергию атомам галлия, которые затем ее «высвечивают». Позже Карио и Франк показали, что молекулярный водород в присутствии паров Hg и при облучении также ведет себя необычно: при комнатной температуре он восстанавливает оксиды некоторых металлов. Более детальный анализ обнаруженного эффекта, получившего общее название *фотосенсибилизации*, показал, что энергии излучения ртутной лампы (471 кДж/моль) вполне достаточно для диссоциации молекулы H₂ ($D_0 = 432$ кДж/моль), но водород поглощает в другой области спектра. Образование же атомарного водорода объясняется переносом в результате взаимодействия, названного Франком «столкновением II рода», энергии электронного возбуждения от атомов Hg на молекулу H₂ с последующей ее диссоциацией



Таким образом, ртуть в рассмотренных процессах является *сенсibilизатором*, т.е. своеобразным «посредником» между веществом и излучением, которое это вещество поглотить не может. Наиболее распространенными сенсibilизаторами помимо ртути являются органические красители, что широко используется в фотографии для формирования скрытого изображения. Однако самым важным сенсibilизатором, несомненно, может считаться хлорофилл, участвующий в процессе фотосинтеза, детальный механизм которого до сих пор не вполне ясен. Энергия, формально необходимая для осуществления реакции



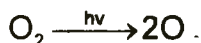
соответствует кванту ультрафиолетового излучения с длиной волны около 250 нм, или 478 кДж/моль. Такие кванты практически полностью поглощаются озоновым слоем и атмосферой и не достигают поверхности Земли; фотосинтез же идет в диапазоне видимого света — в дополнительных к зеленым красных лучах с длиной волны 750 нм, или 159 кДж/моль. Хотя квантовый выход фотосинтеза невелик и составляет около 10%, однако только ежегодный прирост биомассы за счет этого процесса по своему энергосодержанию на порядок превышает все потребности человечества в энергии.

24.6 Фотохимический синтез и разложение озона

Озон, как хорошо известно, играет важнейшую роль в глобальной экосистеме: озоновый слой на границе тропосферы и стратосферы защищает от губительного жесткого УФ-излуче-

ния живые организмы на Земле, а у ее поверхности повышенные концентрации озона, напротив, угнетают жизнедеятельность этих же организмов. Именно поэтому столько внимания уделяется в последние десятилетия природным процессам синтеза и разложения этой аллотропической формы кислорода.

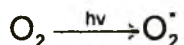
Озоновый слой со средней концентрацией O_3 около $3 \cdot 10^{-4}$ об.% формируется на высотах 30–45 км в результате, как полагают, двух основных фотохимических процессов, возникающих под действием света с длиной волны менее 250 нм. В первом из них поглощение УФ-кванта вызывает фотодиссоциацию молекулы кислорода



за которой следует взаимодействие атомарного и молекулярного кислорода с участием третьей частицы, уносящей избыток энергии



Во втором процессе молекула кислорода переходит из основного триплетного в возбужденное синглетное состояние



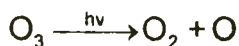
и далее реагирует со второй его молекулой



причем последняя реакция сопрягает оба механизма.

При рассмотрении путей формирования озонового слоя следует иметь в виду, что молекулы O_3 в этом слое возникают под действием не только УФ-света, но и других типов излучения, которые могут вызвать диссоциацию молекулярного кислорода, например γ -лучи.

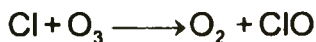
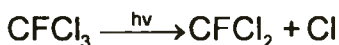
Процесс разложения O_3 в озоновом слое также является фотохимическим и протекает при поглощении УФ-излучения, но с большей длиной волны — около 320 нм:

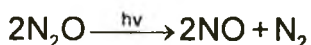
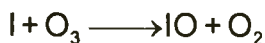
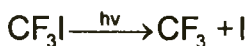


Именно эта реакция и обеспечивает защиту земной поверхности от жесткой УФ-радиации. Кроме того, атомарный кислород также вызывает деструкцию озонового слоя в результате реакции



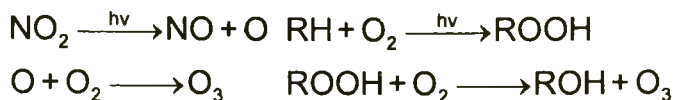
Процессы образования и разложения O_3 в озоновом слое в течение миллионов лет были идеально сбалансированы, что обеспечивало благоприятные условия для развития живых организмов на Земле. Однако антропогенное воздействие на среду обитания создало реальную угрозу опасного нарушения этого равновесия. Исследования последних трех десятилетий выявили несколько наиболее активных химических веществ, вызывающих разрушение озонового слоя. К ним прежде всего были отнесены фторхлор- и фторйодуглеродные соединения, которые использовались как хладагенты и пенообразующие компоненты в косметике и некоторых производствах, а также оксиды азота. В отличие от многих вредных и токсичных веществ, выбрасываемых в воздушную среду, эти соединения весьма устойчивы к излучению в той спектральной области солнечного света, которое достигает нижних слоев атмосферы; они подвергаются фотодеструкции только на значительных высотах, куда они медленно переносятся диффузионными и конвективными потоками. В области озонового слоя происходит фотодиссоциация галогенуглеродов и оксидов азота, которая приводит к появлению радикальных частиц, инициирующих цепные процессы с участием озона и атомарного кислорода:





Работы, где была детально исследована роль, которую играют эти вещества в образовании озоновых «дыр», периодически появляющихся над антарктической и некоторыми другими зонами Земли, были удостоены в 1995 г. Нобелевской премии по химии (Ф. Шервуд, М. Молина и П. Крутцен). В 1986 г. Монреальская конвенция, подписанная большинством стран мира, рекомендовала сначала ограничить, а с 1996 г. прекратить производство фторхлорсодержащих хладонов, заменив их более экологически безопасными веществами.

Что касается тропосферного озона, содержание которого на два порядка ниже, чем стратосферного, то механизм его образования совсем иной, поскольку до поверхности Земли жесткое солнечное излучение уже не доходит. Помимо естественных источников O_3 , таких как грозовые разряды и окисление биомассы (например, смолы хвойных деревьев, остатков водорослей и др.), образование атмосферного озона является результатом технологической деятельности человека, прежде всего в мегаполисах, где высока концентрация тепло- и электростанций, а также автотранспорта. Выбрасываемые в городскую атмосферу оксиды азота и углеводороды претерпевают фотохимические превращения, конечным результатом которых является образование озона:



Предельно допустимые концентрации озона, выше которых его воздействие опасно для человека, составляют около 100 мкг/м^3 , или $0,05 \text{ ppm}$ (м.д. — миллионных долей). В то же время озон считается одним из наиболее эффективных и экологически сравнительно безопасных оксидантов, применяемых для очистки сточных вод.

24.7 Фотохимическая селекция и ориентация в твердой фазе

В твердых телах, где резко ограничена поступательная и вращательная подвижность составляющих их молекул, фотохимические реакции могут протекать иначе, чем в газовой или жидкой фазах. Эти различия обязаны специфическому взаимодействию электромагнитного излучения с дипольным моментом молекул, если таковой у них имеется. Действительно, оно поглощается по-разному в зависимости от ориентации дипольного момента молекул относительно вектора электрического компонента падающего света: если они взаимно перпендикулярны, то поглощение света максимально; если же эти векторы параллельны, то поглощение вообще отсутствует. В свою очередь это означает, что в фотохимическую реакцию с большей вероятностью вступают те молекулы твердого тела, которые обладают анизотропией светового поглощения и наиболее благоприятно ориентированы, т.е. появляется эффект, называемый *фотоселекцией*. При этом существенное значение имеет поляризован или нет падающий на твердое тело свет; в первом случае процессы флуоресценции и фосфоресценции также будут характеризоваться поляризацией излучаемого света, что легко

фиксируется экспериментально. Кроме того, как уже отмечено в начале настоящей главы, фотовозбуждение оказывает существенное влияние на величину дипольного момента поглощающих молекул. Таким образом, при поглощении поляризованного электромагнитного излучения появляется наведенная анизотропия исходных веществ и продуктов реакции.

Эффект фотоселекции приводит к тому, что в твердом теле происходит нарушение ориентационного распределения молекул за счет избирательной активации и последующего химического превращения только части этих молекул. Кинетически фотоселекция проявляется в том, что неполяризованный и поляризованный свет дают различную глубину химического превращения твердого вещества — большую в первом случае, чем во втором.

От фотоселекции, наблюдаемой в твердых телах с «замороженной» вращательной подвижностью молекул, следует отличать *фотоориентацию*. Последний эффект, который наблюдается для твердых тел со случайным угловым распределением составляющих их низкосимметричных молекул, обязан своим происхождением не химической реакции, а фотостимулированной вращательной диффузии, когда происходит изменение пространственной ориентации таких молекул. Нарушение такого распределения проявляется в индуцированной анизотропии оптических свойств твердого тела при его облучении поляризованным светом, но в то же время оно, как и в случае фотоселекции, сказывается на кинетике собственно фотохимических превращений в твердом теле.

24.8 Лазерная фотохимия и многофотонное возбуждение

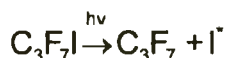
Термин «лазер» является аббревиатурой английского наименования эффекта — «*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*», которое достаточно четко раскрывает

его физическую сущность. В основе функционирования лазерного устройства лежит возможность создания инверсной, т.е. не соответствующей распределению Максвелла–Больцмана, заселенности триплетного уровня энергии. Поскольку излучательный переход на основной синглетный уровень запрещен правилами отбора (см. выше) и среднее время жизни электронно-возбужденной частицы сравнительно велико, то в результате «накачки» на этот уровень удается создать на нем сверхравновесные концентрации таких частиц. Затем в систему с инверсной заселенностью возбужденного уровня подается спусковой (триггерный) сигнал, который заставляет все возбужденные частицы *одновременно* переходить на нижний уровень с испусканием мощного импульса электромагнитного излучения.

Три главные особенности отличают лазерное излучение от обычного — искусственного или естественного. Во-первых, все фотоны, одновременно «сброшенные» с возбужденного уровня на основной, синхронизированы по фазе — излучение лазера когерентно. Во-вторых, по сравнению с солнечным светом, достигающим поверхности Земли, световой поток у современных лазеров имеет на 4–6 порядков большую плотность на единицу поверхности благодаря его направленности в очень малый телесный угол; отсюда — принципиальная возможность создания эффективного лазерного оружия. Наконец, излучение лазера строго монохроматично, и даже при пикосекундных импульсах ширина волнового пакета на полувысоте пиковой мощности не превышает нескольких см^{-1} . Это свойство лазерного луча чрезвычайно важно не только для научных исследований молекулярной структуры, но и с практической точки зрения, например для селективной фотодеградации высокотоксичных веществ, присутствующих в окружающей среде в крайне малых количествах.

В наиболее распространенных рубиновых лазерах используются кристаллы оксида алюминия с 0,1–1 ат.% катионов

Cr^{3+} которые и являются фотосенсорными центрами. Рубиновый лазер дает красный луч с длиной волны 694,3 нм, при этом оптическая накачка лазера производится от обычной Хе лампы. В так называемых химических лазерах, дающих излучение в ИК-диапазоне, для накачки используется энергия возбужденного продукта реакции. Например, при фотодиссоциации йодистого перфторпропана



образующиеся электронно-возбужденные атомы йода создают инверсную заселенность одного из возбужденных уровней, откуда все синхронно высвечиваются на основной уровень с длиной волны 1315 нм.

Несмотря на сравнительно небольшую энергию ИК-фотонов, мощность лазера оказывается вполне достаточной для того, чтобы возбуждаемая молекула успела до своей дезактивации абсорбировать не один, а несколько квантов энергии, последовательно переходя на более высокие уровни энергии и тем самым достигая «оптического» уровня в несколько эВ. Если ближайший возбужденный уровень молекулы имеет разрыхляющий характер, то такое *многофотонное возбуждение* проявляется в весьма специфическом спектре поглощения. Сначала это линии колебательных переходов основного электронного состояния, затем по мере приближения к диссоционному пределу появляется квазиконтинуум, а далее идет сплошной спектр поглощения, отвечающий полной диссоциации исходной молекулы.

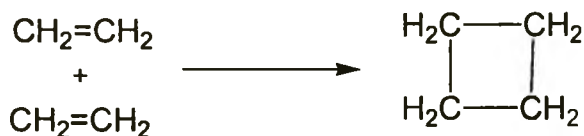
Глава 25

Реакции, запрещенные по симметрии

В 1965 г. Р. Вудворд и Р. Хоффман на основании анализа большого числа неорганических и органических реакций выдвинули *принцип сохранения орбитальной симметрии*. Этот принцип, или *правила Вудворда–Хоффмана*, состоят в следующем. Любую простую реакцию в рамках квантово-химической теории граничных орбиталей, которая была еще раньше развита Фукуи, можно рассматривать как синхронное преобразование системы верхних молекулярных орбиталей (ВЗМО), занятых валентными электронами реагентов, в систему нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) продуктов. В ходе процесса валентные электроны с ВЗМО легко переходят на НВМО, разрывая старые связи и образуя новые, если в реакции сохраняется симметрия волновой функции, описывающей систему ядер и электронов. В терминах теории групп это условие означает, что ВЗМО и НВМО должны принадлежать к одному и тому же неприводимому представлению. Напротив, если постоянство симметрии нарушается, то потенциальный барьер весьма высок, и реакция практически не протекает или идет в несколько стадий; в таком случае говорят, что реакция *запрещена по симметрии*. К классу реакций, запрещенных по симметрии, относятся мно-

гие реакции с участием простых молекул H_2 , O_2 , N_2 , низших олефинов и др.

В качестве примера применения правил Вудворда–Хоффмана рассмотрим бимолекулярную циклизацию этилена в циклобутан



Вначале необходимо построить так называемую корреляционную диаграмму, которая показывает, какие пары ВЗМО и НВМО реагентов и продуктов обладают одинаковой симметрией; такая диаграмма приведена на рис. 25.1. В ее левой части изображены линейные комбинации двух связывающих π -МО ($\pi_1 + \pi_2$ и $\pi_1 - \pi_2$) и двух разрыхляющих π^* -МО ($\pi_1^* + \pi_2^*$ и $\pi_1^* - \pi_2^*$) молекул этилена; для большей наглядности орбитали показаны без латерального перекрывания p -орбиталей углеродных атомов.

В правой части диаграммы приведены соответствующие комбинации σ -МО ($\sigma_1 + \sigma_2$ и $\sigma_1 - \sigma_2$) и σ^* -МО ($\sigma_1^* + \sigma_2^*$ и $\sigma_1^* - \sigma_2^*$) молекулы циклобутана; они также изображены без фронтального перекрывания p -орбиталей.

Далее следует установить характер симметрии этих линейных комбинаций π - и σ -орбиталей относительно плоскостей, которые проходят через оси x и y (см. рис. 25.1). Символами S_i и A_i ($i = x, y$) обозначены симметричные и антисимметричные комбинации молекулярных орбиталей этилена и циклобутана. Наконец, расположив все эти комбинации МО в порядке возрастания орбитальной энергии, выберем пары с одинаковым типом симметрии и соединим уровни их энергии пунктирными линиями.

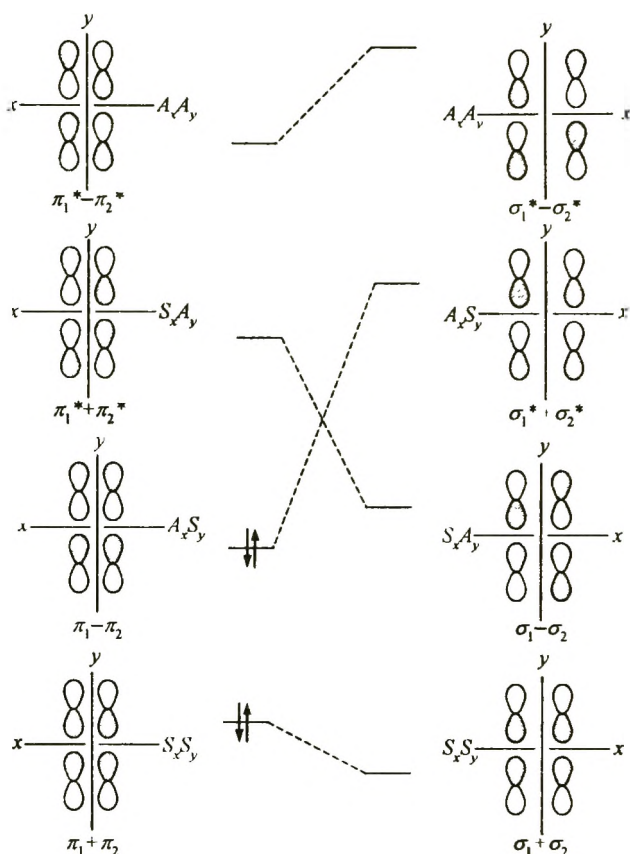


Рис. 25.1. Корреляционная диаграмма реакции циклизации этилена в циклобутан (темные и светлые области р-АО соответствуют разным знакам ψ -функции)

Две пары валентных π -электронов молекул этилена, которые находятся на левых нижних уровнях энергии, должны сформировать две новые углерод-углеродные σ -связи в образующейся молекуле циклобутана, при этом они занимают правые нижние уровни. Однако из корреляционной диаграммы видно, что только одна пара комбинаций МО — $\pi_1 + \pi_2$ и $\sigma_1 + \sigma_2$ — имеет одинаковую симметрию, а вторая пара — $\pi_1 - \pi_2$ и $\sigma_1 - \sigma_2$ — по симметрии не коррелирует, т.е. переход электронов с ВЗМО на НВМО невозможен. Следовательно, в соответствии с правилами Вуд-

ворда–Хоффмана прямая циклизация этилена запрещена по симметрии, что и подтверждается в эксперименте.

Здесь следует уточнить одно существенное условие такого запрета: реакция не идет в «темновых» условиях, когда молекулы этилена реагируют при термической активации, т.е. находясь в основном электронном состоянии. Однако из корреляционной диаграммы видно, что возможен и другой путь перехода — через первое возбужденное состояние. Действительно, ВЗМО электронно-возбужденных молекул этилена оказывается соответствующей по симметрии НВМО циклобутана, и электронный переход между ними становится возможным (см. рис. 25.1). Для этого необходимо предварительно перевести этилен из основного в возбужденное электронное состояние, что достигается путем фотохимической активации. Действительно, этилен довольно гладко дает циклобутан в качестве основного продукта, если реакцию проводить таким способом.

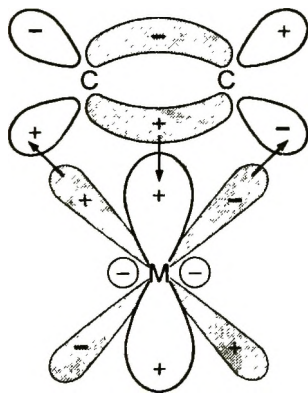


Рис. 25.2. Донорно-акцепторное и дативное взаимодействие иона переходного металла с этиленом

В связи с обсуждением роли орбитальной симметрии в химической кинетике в 1980-х годах была высказана весьма оригинальная идея о том, что фотохимическое воздействие на молекулу реагента аналогично действию катализатора. Если реагент и катализатор по своему электронному строению способны обра-

зовывать комплексы с донорно-акцепторной и дативной связями, то «темновая» реакция идет через то же активное состояние, что и фотохимическая. Поясним эту гипотезу на примере взаимодействия молекулы этилена и атома переходного металла. На рис. 25.2 схематично изображена система молекулярных и атомных орбиталей: заполненной π -связывающей и вакантной π^* -разрыхляющей МО олефина, а также свободной d_{z^2} — и занятой d_{xz} — АО металла (стрелками показано направление переноса электронной плотности между перекрывающимися орбиталями одинаковой симметрии). Перенос электронов с заполненной МО олефина на свободную АО металла приводит к возникновению обычной донорно-акцепторной связи; однако при наличии электронов на одной из АО металла происходит их обратное донирование на подходящую по симметрии свободную МО этилена. Такой орбиталью оказывается, как видно из рис. 25.2, π^* -разрыхляющая МО, при этом образуется дативная связь. Очевидно, суммарным результатом взаимодействия молекулы олефина с металлом является эффективный перенос валентных электронов с π - на π^* -МО, т.е. изменение симметрии ВЗМО олефина. Такое изменение, как мы видели выше, снимает запрет по симметрии на синхронный процесс бимолекулярной циклизации, и в этом смысле каталитическая активация олефина действительно вполне эквивалентна его фотовозбуждению.

В заключение этого раздела отметим, что хотя правила Вудворда–Хоффмана относятся к простым и элементарным реакциям, они могут применяться и при анализе сложных процессов. Если окажется, что хотя бы в одной из элементарных стадий эти правила не соблюдаются, то и вся реакция в целом оказывается запрещенной по симметрии. В частности, из рассмотренного выше примера следует, что не только циклизация, но и димеризация этилена в бутилен, где в качестве интермедиата образуется циклобутан, в «темновых» условиях невозможна из-за запрета по симметрии.

Глава 26

Радиационно-химические реакции

Процессы, которые возникают в газах, жидкостях или твердых телах под действием излучений энергий, превышающих 12 эВ, или 1200 кДж/моль, относят к *радиационно-химическим*. Этот нижний порог энергий возбуждения в радиационной химии неслучаен: потенциалы ионизации молекул составляют 7–13 эВ, а максимальные энергии связи в них — около 11 эВ. Поэтому в радиационной химии исследуется образование и превращение ионных, атомарных и радикальных форм вещества как результата воздействия на него *ионизирующего излучения*. Верхняя граница энергий радиационно-химической активации — это десятки МэВ, что соответствует энергиям элементарных частиц, возникающих при ядерных реакциях. Понятно поэтому, что первые исследования в области радиационной химии относятся к 1930-м годам, когда быстро начала развиваться ядерная физика, были сооружены первые ускорители и ядерные реакторы и возникла проблема радиационной безопасности.

Ионизирующее излучение, как и свет, воздействует на электронное состояние атомов и молекул, но в радиационной химии в отличие от фотохимии носителями высоких энергий могут быть как электромагнитные кванты, так и элементарные частицы:

Вид излучения	Энергия, эВ
рентгеновское	10^4-10^5
γ -излучение ^{60}Co	10^6
β -частицы	10^3-10^6
α -частицы	10^6-10^7

Столь высокие энергии ионизирующего излучения объясняют и другое важное отличие радиационно-химических реакций от фотохимических. Результат воздействия этого излучения на вещество зависит не столько от его корпускулярной или электромагнитной природы, сколько от величины энергии. По этой же причине воздействие радиации неспецифично, и если в оптическом диапазоне возможно лишь резонансное поглощение энергии, т.е. кванта света с определенной длиной волны, то ионизирующее излучение воздействует на *любую* молекулу, превращая ее в молекулярный ион или радикал.

Различают *первичные* и *вторичные* радиационно-химические процессы. В процессах первого типа частица или квант высокой энергии, сталкиваясь с молекулой, вызывает ее ионизацию, при этом в радиационной химии принято обозначать такие процессы не прямой, а зигзагообразной стрелкой



или возбуждение



Если в реакции (26.I) участвует синглетная молекула A , то образующийся из нее ион имеет нечетное число электронов, т.е. является ион-радикалом $A^{+\bullet}$ (Заметим, что иногда точку в верхнем индексе у ион-радикала опускают.) Поскольку молекулы в подавляющем большинстве синглетны, то чаще всего в радиационно-химических реакциях участвуют именно ион-радикальные частицы, обладающие одновременно свойствами и иона, и радикала.

Выбитый из молекулы электрон обладает достаточной энергией и вновь вызывает ионизацию или возбуждение следующей молекулы и т.д. Этот процесс продолжается до тех пор, пока энергия выбитого электрона не станет меньше потенциала ионизации A ; тогда электрон может присоединиться или к положительному иону с образованием возбужденной молекулы



или к нейтральной молекуле, давая отрицательный ион



В результате возникает своеобразная цепная реакция, где носителем цепи является электрон, рекомбинирующий в процессах (26.III) и (26.IV). Взаимодействие катионной и анионной форм молекулы A дает пару молекул в возбужденном и основном состояниях



Наиболее многочисленную и важную группу процессов составляют уже упоминавшиеся в предыдущих разделах взаимодействия ион-радикальных частиц с нейтральными молекулами, которые принято называть *ион-молекулярными реакциями*. Эти реакции приводят к своеобразному диспропорционированию спина и заряда, т.е. образованию иона и радикала



В свою очередь возбужденная молекула, образовавшаяся по (26.V), может диссоциировать на атомы или радикалы



а также прореагировать с другими нейтральными частицами, если таковые имеются в реакционной системе.

Все возможные взаимодействия ионов, электронов, возбужденных молекул, атомов и радикалов друг с другом и с ней-

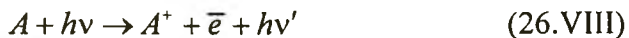
тральными молекулами принято относить к первичным радиационно-химическим реакциям. Напомним, что в фотохимии к первичным реакциям относят только процессы типа (26.VII).

Следует отметить, что совокупность реакций (26.I)–(26.VII) и других первичных процессов может быть вызвана ионизирующим излучением любого типа.

Между тем действие на вещество корпускулярных и электромагнитных излучений в некоторых деталях различается. Ионизирующая способность заметно убывает в ряду излучений $\alpha > \beta > \gamma$; проникающая способность, напротив, изменяется в обратном порядке. Например, в треке, который возникает в воздухе при прохождении одной α -частицы с энергией около 1 МэВ, в результате ее взаимодействия с молекулами образуется около 300 000 пар ионов. Аналогичный эффект дает и β -излучение, хотя число образующихся ионов в этом случае на 2 порядка меньше при большей глубине его проникновения в вещество, что вполне понятно, если иметь в виду природу этих двух типов корпускулярного излучения. Однако в обоих случаях выбитые из молекул электроны обладают столь высокими энергиями, что и они способны вызвать ионизацию в поглощающем веществе.

Иначе протекают первичные радиационно-химические процессы, вызванные поглощением электромагнитного излучения. Взаимодействие вещества с этим типом радиации с энергиями до 10 кэВ приводит к фотоэлектрическому эффекту. Здесь кинетическая энергия выбитого электрона равна разнице энергии поглощенного фотона и так называемой энергии связи электрона в атоме, которая характеристична для каждого элемента, на чем основаны неструктивные методы анализа поверхности твердых тел. Фотон таким образом полностью поглощается, и в результате изменяется только интенсивность их потока при неизменной энергии, т.е. постоянной длине волны. Однако при увеличении энергии фотонов выше 10 кэВ

начинает проявляться *эффект Комптона* — рассеяние фотонов, сопровождающееся выбросом так называемых *комptonовских электронов*, образованием положительных ионов и новых фотонов



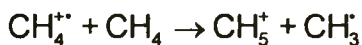
Энергия исходного фотона распределяется между электронном отдачи и фотоном рассеяния, энергия которых тем не менее оказывается достаточной для ионизации других молекул. При комптоновском рассеянии фотонов интенсивность их потока остается неизменной, но уменьшается их энергия, т.е. увеличивается длина волны. Наконец, при энергиях, превышающих 1 МэВ, что соответствует длинам волн порядка размеров атомного ядра, фотоны могут образовывать пары «электрон–позитрон», которые далее сами взаимодействуют с веществом.

К группе вторичных радиационно-химических процессов относят реакции образовавшихся в результате первичных процессов ионов, атомов, радикалов и ион-радикалов. В целом эффективность воздействия радиации на вещество принято характеризовать либо величиной *ионного выхода* (для газовой фазы), равной отношению числа прореагировавших молекул к числу образованных ионизирующим излучением пар ионов, либо величиной *радиационно-химического выхода* (для конденсированных фаз), определяемой числом прореагировавших молекул на 100 эВ поглощенной энергии ионизирующего излучения.

Для газовой фазы наиболее типичны ион-молекулярные реакции с константами скорости, близкими к диффузионному пределу ($10^{12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$). В 1970-х годах было установлено, что именно таким реакциям обязаны своим происхождением пылевидные наноразмерные (менее 100 нм) частицы кремний- и углеродсодержащих веществ, а также воды, которые в количестве около 1 мас. % входят в состав межзвездных облаков (остальные 99% — это атомы). К настоящему времени методами

микроволновой и ИК-спектроскопии идентифицировано более сотни нейтральных молекул и молекулярных ионов, содержащих от 2 до 13 атомов С, Н, О, N и других элементов и образующихся под действием жесткой солнечной радиации в условиях космоса, т.е. при сверхнизких температурах (до 10 К) и давлениях (до 10^{-12} мм рт.ст.).

На Земле ион-молекулярные реакции протекают в условиях масс-спектральных экспериментов, и здесь, несомненно, следует упомянуть результат, который был получен в 1960-х годах В.Л. Гальрозе, изучавшим взаимодействие катион-радикала метана с нейтральной молекулой метана

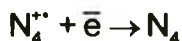


В результате этой реакции образовывался катион метония CH_5^+ , который был первым реально доказанным примером ионов карбония с пентакоординированными атомами углерода, позже положенных Дж. Ола в основу его теории катализа сверхкислотами.

Приведем еще одну интересную ион-молекулярную реакцию



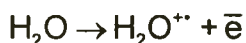
которая была недавно (2002 г.) использована для получения довольно экзотической, но вполне устойчивой молекулы тетраазота



Из наиболее важных жидкофазных радиационно-химических реакций, которые по аналогии с фотолизом принято называть *радиолизом*, следует упомянуть процессы, протекающие при воздействии ионизирующего излучения на воду и водные растворы. Интерес к этим процессам вполне поня-

тен, т.к. при облучении живых организмов состоящих в основном, из воды, именно ее первичный радиолиз вызывает цепь последующих биохимических изменений. Кроме того, в некоторых технологических схемах АЭС теплоносителем являлась вода, циркулирующая через активную зону реактора, а отработанные тепловыделяющие элементы с остатками ядерного топлива и продуктами его распада некоторое время выдерживались в водных бассейнах.

Первым этапом воздействия любого ионизирующего излучения на жидкую воду является ее одноэлектронное окисление типа реакции (26.1)



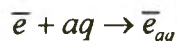
В газовой фазе образовавшийся свободный электрон немедленно вступил бы во взаимодействие с нейтральными молекулами воды



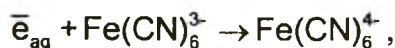
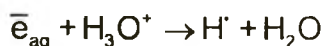
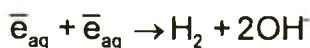
или её молекулярными ионами



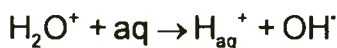
В жидкой фазе этого, однако, не происходит, и, как теоретически было показано в 1953 г., а в 1960-х годах и экспериментально, электрон гидратируется молекулами воды



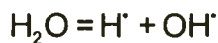
Такой гидратированный электрон \bar{e}_{aq} формирует вокруг себя «клетку» диаметром около 0,5 нм из сильно поляризованных молекул H_2O ; он поглощает в области около 700 нм, что придает облучаемой воде голубоватый цвет. Гидратированный электрон является самым сильным восстановителем и самым сильным нуклеофилом, а реакции с его участием, такие как



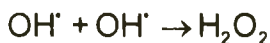
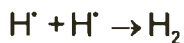
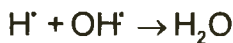
протекают с очень высокими константами скорости порядка 10^8 – $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. В совокупности с реакциями молекулярных ионов H_2O^+ с нейтральной водой, а также гидратированных ионов H^\cdot и OH^-



процесс радиолитического распада воды имеет конечным результатом распад на радикалы



Рекомбинация этих радикалов приводит вновь к образованию воды, а также молекулярного кислорода и пероксида водорода



Таким образом, радиолитический распад жидкой воды приводит к образованию молекулярного водорода и пероксида водорода. Естественно, присутствие в воде других растворенных веществ изменяет направление химических превращений радикальных частиц. Так, в присутствии растворенного кислорода образуются более долгоживущие радикалы HO_2^\cdot , реагирующие друг

с другом с образованием пероксида водорода и молекулярного кислорода.

К наиболее интересным процессам радиационного инициирования твердофазных процессов относится полимеризация кристаллических мономеров. Действительно, облучение молекулярных кристаллов с пространственно упорядоченным расположением мономеров приводит к полимерным материалам с улучшенными механическими свойствами. Поскольку вероятность рекомбинации растущих макрорадикалов в этих случаях весьма незначительна, твердофазная полимеризация в кристалле протекает без обрыва цепей и безактивационно. Так, радиационная полимеризация кристаллического формальдегида протекает вплоть до гелиевых температур с радиационными выходами около 10^3 С другой стороны, облучение уже готовых полимерных волокон позволяет получать нити, прочность на разрыв которых в несколько раз больше, чем у стальных нитей того же диаметра. Этот эффект достигается за счет кросс-сшивки первичных нитей в результате рекомбинации радикальных центров, расположенных на соседних полимерных цепях и возникающих при разрыве связи С–Н под действием ионизирующего излучения.

Литература

1. *Амис Э.* Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М., Мир, 1978.
2. *Байрамов В.М.* Фотохимия. Примеры и задачи по физической химии с решениями. М., ООПИ Химического ф-та МГУ, 2000.
3. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1960.
4. *Бендер М., Бергерон Р., Комьяма М.* Биоорганическая химия ферментативного катализа. М., Мир, 1987.
5. *Березин И.В., Клесов А.А.* Практический курс химической и ферментативной кинетики. М., Изд-во МГУ, 1976.
6. *Березин И.В., Мартинек К.* Основы физической химии ферментативного катализа. М., Высшая школа, 1977.
7. *Боженко К.В., Ягодковский В.Д.* Кинетика элементарных химических реакций. М., Изд-во РУДН, 2003.
8. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. М., Высшая школа, 1987.
9. *Вудворд Р., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. М., Мир, 1971.
10. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издательский центр, 1948.
11. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М., Высшая школа, 1978.
12. *Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И.* Химическая кинетика. М., Химия, 2000.
13. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М., Мир, 1987.
14. *Драго Р.* Физические методы в химии. Т.1 и 2, М., Мир, 1981.
15. *Еремич Е.Н.* Основы химической кинетики. М., Высшая школа, 1976.
16. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М., Химия, 1964.
17. *Комиссаров Г.Г.* Фотосинтез: физико-химический подход. М., УРСС, 2003.
18. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Химические процессы в газах. М., Наука, 1981.
19. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников С.Я., Уманский С.Я.* Термические бимолекулярные реакции в газах. М., Наука, 1976.

20. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М., Академкнига, 2004.
21. Мелвин-Хьюз Е. Равновесия и кинетика реакций в растворах. М., Химия, 1975.
22. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. / Под ред. К.С. Краснова. Л., Химия, 1979.
23. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Наука, 1970.
24. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М., Химия, 1985.
25. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М., Мир, 1979.
26. Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика. М., Мир, 2002.
27. Пурмаль А.П., Простов В.Н. Химическая кинетика. М., Изд-во МФТИ, 1999.
28. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М., Мир, 1975.
29. Рубин А.Б., Пытьева Н.Ф., Ризниченко Г.Ю. Кинетика биологических процессов. М., Изд-во МГУ, 1987.
30. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М., Изд-во МГУ, 1995.
31. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М., Изд-во МГУ, 1976.
32. Турро Н. Дж. Молекулярная фотохимия. М., Мир, 1967.
33. Физическая химия в вопросах и ответах. / Под ред. К.В. Топчиевой и Н.В. Федорович. М., Изд-во МГУ, 1981.
34. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.
35. Химическая и биологическая кинетика: Сборник статей. / Под ред. Н.М. Эмануэля, И.В. Березина и С.Д. Варфоломеева. М., Изд-во МГУ, 1983.
36. Эвери Г. Основы кинетики и механизма химических реакций. М., Мир, 1978.
37. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М., Мир, 1983.
38. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1983.
39. Ягодовский В.Д. Статистическая термодинамика. М., Изд-во РУДН, 2000.
40. Laidler K.J. Chemical Kinetics. NY, Harper&Row Publ., 1987.
41. Steinfeld J.I., Francisco J.S., Hase W.L. Chemical Kinetics and Dynamics. Prentice-Hall Publ., 1989.

Учебник

Романовский Борис Васильевич

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Издательство «**ЭКЗАМЕН**»

ИД № 05518 от 01.08.01

Гигиенический сертификат

№ 77.99.28.953.Д.005398.08.05 от 30.08.2005 г.

Главный редактор *Д.В. Яновский*

Редактор *Г.М. Левина*

Корректор *Л.И. Смирнова*

Дизайн обложки *И.Р. Захаркина*

Компьютерная верстка *А.Л. Бабабекова*

105066, Москва, ул. Александра Лукьянова, д. 4, стр. 1.

www.examen.biz

E-mail: по общим вопросам: info@examen.biz;

по вопросам реализации: sale@examen.biz

тел./факс 263-96-60

Общероссийский классификатор продукции

ОК-005-93, том 2; 953005 — литература учебная

Издание осуществлено при техническом содействии

ООО «Издательство АСТ»

По вопросам реализации обращаться по тел.: 263-96-60

Отпечатано с готовых диапозитивов

в Открытом акционерном обществе «Ордена Октябрьской
Революции, Ордена Трудового Красного Знамени

«Первая Образцовая типография».

115054, Москва, Валовая, 28

УЧЕБНИК

Б.В. Романовский

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Основу настоящего учебного пособия составляет материал по химической кинетике и катализу. Пособие построено по сложившейся схеме изложения учебного материала по физической химии и той части программы, которая относится к химической кинетике. В то же время с учетом развития отдельных направлений в современной химии, которое они получили в последние годы, в пособии, с одной стороны, существенно расширены и дополнены некоторые традиционные разделы, такие как фотохимия, традиционная химия, реакция в растворах, с другой – введен совершенно новый материал, посвященный стехиометрическому анализу сложных реакций и методу маршрутов, колебательным реакциям, фемтохимии (фемтосекундной спектроскопии) и структурной кинетике, а также реакциям, запрещенным по симметрии.

Предлагаемое учебное пособие носит характер вводного курса и не предполагает предварительного знания основ химической кинетики.



ЭКЗАМЕН

ISBN 5-472-01551-0



9 785472 015516