

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра хімії та технологій

Янчук Олександр
Марчук Олег

ФІЗИЧНА ХІМІЯ
ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА КАТАЛІЗ

Курс лекцій для студентів факультету
хімії, екології та фармації

Луцьк 2023

УДК 544

Я 66

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 6 від 15 лютого 2023 року)

Рецензенти:

Олександр РЕШЕТНЯК – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Ірина МОРОЗ – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного університету.

Янчук Олександр, Марчук Олег.

Я 66 Янчук О. М., Марчук О. В. Фізична хімія. Хімічна кінетика та каталіз. Курс лекцій для студентів факультету хімії, екології та фармації. Луцьк: ПП Іванюк В.П., 2023. – 104 с.

Курс лекцій присвячений висвітленню трьох змістових модулів освітнього компонента "Фізична хімія": Формальна кінетика; Молекулярна кінетика; Каталіз. Детально розглядаються основні поняття, постулати та закони хімічної кінетики. Особливу увагу приділено виведенню виразів кінетичних параметрів односторонніх реакцій, оборотних, паралельних та послідовних реакцій, а також кінетиці відкритих систем і гетерогенних реакцій. Висвітлені теорія активних зіткнень та активованого комплексу та їх застосування до мономолекулярних реакцій та реакцій у розчинах. Розглядаються загальні закономірності та механізми каталізу. Особливо висвітлено особливості кислотно-основного та окисно-відновного каталізу, ферментативних реакцій, а також гетерогенний каталіз з його багатьма областями перебігу та деякі теорії гетерогенного каталізу.

Призначається студентам факультету хімії, екології та фармації, котрі вивчають фізичну хімію.

УДК 544

© Янчук О. М., Марчук О. В.

© Волинський національний університет
імені Лесі Українки, 2023

ЗМІСТ

Передмова	4
Лекція № 1. Вступ до хімічної кінетики	5
Лекція № 2. Кінетика складних реакцій	16
Лекція № 3. Кінетика реакцій у відкритих системах та неізотермічна кінетика	24
Лекція № 4. Теоретичні основи хімічної кінетики	30
Лекція № 5. Мономолекулярні реакції	42
Лекція № 6. Кінетика реакцій в розчині	49
Лекція № 7. Кінетика гетерогенних реакцій	57
Лекція № 8. Каталіз	72
Лекція № 9. Гомогенний каталіз	77
Лекція № 10 Ферментативні реакції	86
Лекція № 11. Кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій	91
Перелік використаної літератури	103

ПЕРЕДМОВА

Освітній компонент (ОК) "Фізична хімія" – один з основних у підготовці бакалаврів за спеціальностями 102 – Хімія, 161 – Хімічні технології та інженерія, 014 – Середня освіта (Хімія). Увазі читача пропонується курс лекцій, що стосується хімічної кінетики та каталізу. Лекції охоплюють три змістових модулі ОК: Формальна хімічна кінетика; Молекулярна кінетика; Каталіз.

Детально розглядаються основні поняття, постулати та закони хімічної кінетики. Окрему увагу приділено виведенню виразів кінетичних параметрів односторонніх реакцій, оборотних, паралельних, послідовних реакцій, а також кінетиці відкритих систем і гетерогенних реакцій. Висвітлені теорія активних зіткнень та активованого комплексу та їх застосування до мономолекулярних реакцій та реакцій у розчинах. Розглядаються загальні закономірності та механізми каталізу. Окремо висвітлено особливості кислотно-основного та окисно-відновного каталізу, ферментативних реакцій, а також гетерогенний каталіз з його багатьма областями перебігу та деякі теорії гетерогенного каталізу.

Автори вдячні колегам-рецензентам, які уважно читали рукопис та висловили свої побажання.

Призначається студентам факультету хімії, екології та фармації, котрі вивчають фізичну хімію, а також фізичну та колоїдну хімію.

Лекція № 1.**Тема: Вступ до хімічної кінетики.****План лекції**

1. Предмет хімічної кінетики. Поняття швидкості. Середня та істинна швидкість. Експериментальне визначення швидкості реакції.
2. Основний постулат хімічної кінетики. Порядок реакції і молекулярність. Складні та прості реакції.
3. Кінетика простих реакцій нульового, першого, другого і третього порядку.
4. Методи визначення порядку хімічних реакцій.
5. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій.

1. Предмет хімічної кінетики. Поняття швидкості. Середня та істинна швидкість. Експериментальне визначення швидкості реакції.

Хімічна кінетика вивчає закономірності перебігу в часі і механізм хімічних реакцій, а також залежність швидкості хімічних реакцій від різних факторів: концентрації реагуючих речовин, температури, тиску, присутності каталізаторів, впливу різного випромінювання і ін. Метою такого вивчення є встановлення механізму реакції, тобто сукупності елементарних реакцій, які ведуть від вихідних речовин до продуктів, і виявлення можливості регулювання швидкості їх перебігу і механізму.

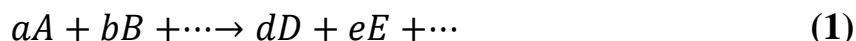
Основними задачами хімічної кінетики є:

- 1) розрахунок швидкостей реакцій і побудова кінетичних кривих, тобто залежності концентрацій реагуючих речовин від часу (*пряма задача*);
- 2) визначення механізмів реакцій за кінетичними кривими (*зворотня задача*).

1.1 Швидкість хімічних реакцій.

Швидкістю реакції називається зміна кількості однієї з реагуючих речовин за одиницю часу в одиниці об'єму реагуючої системи, а для реакцій при постійному об'ємі – зміна концентрації одного з реагентів за одиницю часу.

Для реакції



швидкість реакції визначається в такий спосіб:

$$w = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{d\tau} = \dots = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{d\tau} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{d\tau} = \dots \quad (2)$$

де квадратні дужки позначають концентрацію речовини (моль/л), τ – час; a , b , d , e – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Швидкість реакції є величиною завжди додатною. Однак при перебігу реакції в часі концентрації вихідних речовин зменшуються, а продуктів збільшуються (рис. 1.)

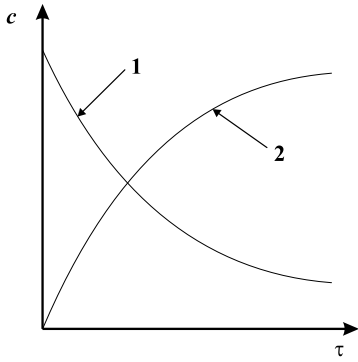


Рис. 1. Кінетичні криві: 1 – зміна концентрації однієї з вихідних речовин в часі; 2 – зміна концентрації одного із продуктів в часі.

Тому знак “мінус” стоїть перед зміною концентрації вихідних речовин, а знак “плюс” – у випадку продуктів реакції.

Розрізняють середню (\bar{v}) та істинну (v) швидкості, які визначаються виразами:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{C_k - C_n}{\Delta \tau} \quad (3)$$

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (4)$$

Розмірність швидкості визначається розмірністю концентрації і часу. Найчастіше швидкість реакції має розмірність моль/(л·с).

1.2. Експериментальне вивчення швидкості.

Швидкість хімічної реакції можна визначати хімічними і фізико-хімічними методами дослідження. Одним з таких методів є метод відбору проб. Суть цього методу полягає в тому, що в певний момент від початку реакції відбирають проби певного об'єму і аналізують останню на вміст вихідної реагуючої речовини або продукту реакції. Для того щоб можна було судити про швидкість хімічної реакції і зміну її в часі потрібно щонайменше проаналізувати 5-7 проб.

Існують фізико-хімічні та фізичні методи дослідження, де про швидкість хімічної реакції судять по зміні оптичної густини середовища, по зміні електропровідності, по зміні показника заломлення середовища тощо. Всі ці методи є добрі тим, що не змінюють об'єм реакційного середовища.

Швидкість хімічної реакції залежить від: природи реагуючих речовин; агрегатного стану, в якому перебувають реагуючі речовини; природи розчинника; умов, в яких перебуває реагуюча система; тиску, концентрації реагуючих речовин, температури; присутності каталізатора.

2. Основний постулат хімічної кінетики. Порядок реакції і молекулярність. Складні та прості реакції.

Залежність швидкості реакції від концентрації описується основним постулатом хімічної кінетики – законом діючих мас: *швидкість хімічної реакції в певний момент часу пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесеним до деяких степенів.* Тобто для реакції:



можна записати:

$$w = k C_A^x C_B^y C_D^z, \quad (2)$$

де C_A – концентрація речовини А, C_B – концентрація речовини В, C_D – концентрація речовини D, k – коефіцієнт пропорційності (*константа швидкості хімічної реакції*).

Вираз (2), що описує залежність швидкості хімічного процесу від концентрації компонентів реакційної суміші, називають **кінетичним рівнянням хімічного процесу** (іноді називають основним постулатом хімічної кінетики).

Фізичний зміст коефіцієнта k можна визначити за умов, коли всі концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиниці: $C_A = C_B = C_D = 1$ моль/л. Тоді $w = k$, тобто константа швидкості хімічної реакції чисельно дорівнює швидкості хімічної реакції, коли концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиниці.

Показники степеня при концентрації кожної з реагуючих речовин в кінетичному рівнянні хімічної реакції x , z , y називаються частинними (окремими) порядками реакції за речовиною А, В, D відповідно. Сума показників степенів в кінетичному рівнянні хімічної реакції $x+y+z = n$ називається загальним порядком реакції.

У випадку перебігу простих хімічних реакцій $x=a$, $y=b$, $z=d$. Тобто порядки за окремими речовинами чисельно дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

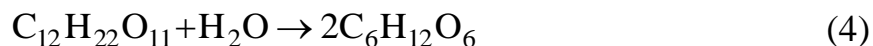
Реакції можуть бути першого, другого, третього, а також нульового і дробового порядку. Дробовий порядок характерний для складних реакцій, які протікають через проміжну стадію (стадії). Нульовий порядок спостерігається в таких гетерогенних реакціях, в яких швидкість підводу речовини більша швидкості її витрати. В реакціях нульового порядку швидкість – постійна величина.

Хімічні реакції класифікують також за числом молекул, що беруть участь у кожному елементарному хімічному акті.

Мономолекулярними називають реакції, в яких хімічно перетворюється одна молекула, наприклад:



Бімолекулярними називають реакції, в яких відбувається зіткнення двох молекул, наприклад:



У **тримолекулярних реакціях** хімічне перетворення повинне здійснюватись при зіткненні трьох молекул. Ймовірність зустрічі в певній точці реакційного об'єму трьох молекул різного сорту є малоюмовірним процесом, тому тримолекулярні реакції практично відбуваються дуже рідко. Реакції ще вищої молекулярності не спостерігаються.

Порядок і молекулярність співпадають лише для простих одностадійних реакцій.

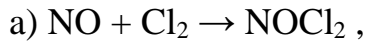
Є дві причини неспівпадіння порядку і молекулярності:

1) сталість концентрації одного або декількох учасників реакції. Наприклад, в реакції омилення естеру $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ концентрація води практично постійна, тому вираз для швидкості реакції має вигляд:

$$w = \underbrace{k \cdot C_{\text{води}}}_{const} \cdot C_{\text{естеру}} = const \cdot C_{\text{естеру}} = k' \cdot C_{\text{естеру}} \quad (5)$$

Реакція бімолекулярна але першого порядку (псевдомономолекулярна).

2) Ступінчатий характер реакції. Наприклад, тримолекулярна реакція $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ хлорування нітроген(II) оксиду складається з двох стадій:



Перша стадія відбувається швидко (утворюється нестійкий продукт NOCl_2), друга стадія повільна і лімітуюча. Сумарна швидкість реакції виражається рівнянням

$$w = k \cdot C_{\text{NOCl}_2} \cdot C_{\text{NO}} \quad (6)$$

Реакція тримолекулярна, але другого порядку. Отже якщо швидкості окремих стадій сильно відрізняються, то швидкість реакції в цілому і її порядок визначаються швидкістю і порядком найбільш повільної стадії.

3. Кінетика простих реакцій нульового, першого, другого і третього порядку.

Для вивчення впливу концентрації реагуючих речовин на швидкість хімічної реакції розглянемо односторонні реакції нульового, першого, другого та n -го порядків. До односторонніх реакцій відносять прості реакції, тобто ті, що відбуваються в одну стадію, а також ті з двосторонніх (чи оборотніх) реакцій, котрі не менше, ніж на два порядки відрізняються одна від одної за швидкістю.

Для одержання залежностей константи швидкості певного порядку від концентрації і часу або концентрації від часу прирівнюють вирази миттєвої (істинної) швидкості та швидкості із закону діючих мас. При виведенні та розв'язуванні отриманих таким чином диференціальних рівнянь використовують, крім раніше вживаних, і такі позначення: початкова концентрація речовини A і B відповідно $[A]_0 = a = C_{A_0}$ і $[B]_0 = b = C_{B_0}$; поточна концентрація речовини A і B відповідно $[A] = a - x = C_A$; $[B] = b - x = C_B$, де x – концентрація речовини A в момент часу t від початку реакції.

Реакції нульового порядку. Тип реакцій, швидкість яких не залежить від концентрації реагенту, називаються реакціями нульового порядку. Швидкість реакцій нульового порядку не залежить від концентрації вихідної речовини:

$$w = k_0 C^0 = k_0 \quad (1)$$

Згідно з визначенням поняття істинної швидкості:

$$w = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau} \quad (2)$$

Прирівнявши ліві частини рівнянь (1) і (2) отримаємо:

$$k_0 = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau} \quad (3)$$

Розв'яжемо рівняння (3).

$$\text{а) } k_0 = -\frac{d[A]}{d\tau}; \quad k_0 \int_0^\tau d\tau = -\int_{[A]_0}^{[A]} d[A]; \quad k_0 \tau = [A]_0 - [A]; \quad k_0 = \frac{[A]_0 - [A]}{\tau} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{б)} \quad k_0 &= -\frac{d(a-x)}{d\tau}; \quad k_0 \int_0^\tau d\tau = -\int_a^{a-x} d(a-x); & k_0\tau &= & k_0 &= \frac{x}{\tau} \\ & & & & & -[(a-x) - a]; \\ \text{в)} \quad k_0 &= -\frac{d[A]}{d\tau}; \quad k_0 \int_0^\tau d\tau = -\int_{C_0}^C dC_A & k_0\tau &= & k_0 &= \frac{C_0 - C}{\tau} \\ & & & & & - (C - C_0); \end{aligned}$$

З отриманих рівнянь видно, що концентрація вихідної речовини у випадку реакції нульового порядку лінійно змінюється з часом.

Важливою кінетичною характеристикою хімічних реакцій є час перетворення на певну частку $\alpha - \tau_\alpha$. Ступінь перетворення α визначається як відношення зміни концентрації реагента до його початкової концентрації, тобто

$$\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \quad \alpha = \frac{x}{a} \quad \alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (5)$$

Підставивши значення $\alpha \cdot [A]_0$, $\alpha \cdot a$ і $\alpha \cdot C_0$ в рівняння (4) отримаємо:

$$\tau_\alpha = \frac{\alpha \cdot [A]_0}{k_0}; \quad \tau_\alpha = \frac{\alpha \cdot a}{k_0}; \quad \tau_\alpha = \frac{\alpha \cdot C_0}{k_0} \quad (6)$$

Розмірність константи швидкості реакції нульового порядку збігається з розмірністю швидкості: {молярність/час} = {C · τ⁻¹}

Нульовий порядок зустрічається в гетерогенних і фотохімічних реакціях.

Реакції першого порядку. До цих реакцій належать реакції ізомеризації, термічного розкладу речовин, радіоактивного розпаду та бімолекулярні реакції за умови, що концентрація однієї з реагуючих речовин підтримується постійною або береться у багатократному надлишку відносно іншої. Для реакції типу $A \rightarrow B$ швидкість виражається рівнянням:

$$w = k_0 C^1 = k_I C \quad \text{або} \quad w = k_I [A] = k_I (a - x) = k_I C_A \quad (7)$$

Згідно з поняттям істинної швидкості:

$$w = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau} \quad (8)$$

Прирівнявши ліві частини рівнянь (7) і (8) отримаємо:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_I [A] \quad \text{або} \quad k_I d\tau = -\frac{d[A]}{[A]}$$

$$k_I \int_0^\tau d\tau = -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]}$$

$$k_I \tau = -(\ln[A] - \ln[A]_0) \quad \text{або} \quad k_I \tau = \ln[A]_0 - \ln[A]$$

$$k_I = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (9 \text{ а})$$

Аналогічно можна записати

$$k_I = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \quad (9 \text{ б})$$

$$k_I = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (9 \text{ в})$$

Рівняння (9 в) іноді записують в такому вигляді:

$$k_I \tau = \ln a - \ln(a-x)$$

$$-k_I \tau = \ln(a-x) - \ln a = \ln \frac{a-x}{a} = \ln \left(1 - \frac{x}{a}\right)$$

$$e^{-k_I \tau} = 1 - \frac{x}{a}, \quad a \cdot e^{-k_I \tau} = a - x$$

$$x = a(1 - e^{-k_I \tau}) \quad (10)$$

З рівнянь (9 а, б, в) видно, що константа швидкості реакції першого порядку має розмірність, обернену часові: $\{k_I\} = \{1/\text{час}\} = \{\tau^{-1}\}$, а лінійною буде залежність логарифму концентрації від часу.

Для реакції першого порядку час перетворення на певну частку α визначається рівнянням:

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k_I} \cdot \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (11)$$

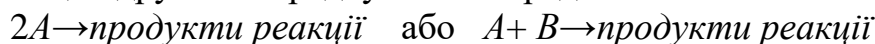
з якого видно, що у випадку реакцій першого порядку час τ_α не залежить від початкової концентрації вихідної речовини.

Дуже часто для реакцій першого порядку користуються поняттям часу напівперетворення $\tau_{0,5}$, тобто часу, протягом якого концентрація вихідної речовини зменшується удвічі:

$$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (12)$$

Реакції другого порядку. Прикладом такої реакції є омилення естеру лугом.

Реакцію другого порядку можна представити схемами:



Для таких реакцій швидкість виражається рівняннями

$$w = k_{II} [A]^2 \quad (13 \text{ а})$$

$$w = k_{II} [A] \cdot [B] \quad (13 \text{ б})$$

Будемо вважати що $[A]_0 = [B]_0$ ($a = b$). Згідно з визначенням поняття істинної швидкості:

$$w = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau} \quad (14)$$

Прирівнявши ліві частини рівнянь (13 б) і (14) отримаємо:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_{II} [A]^2 \quad \text{або} \quad k_{II} d\tau = -\frac{d[A]}{[A]^2}$$

$$k_{II} \int_0^\tau d\tau = -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2}$$

$$k_{II} \cdot \tau = -\left(-\frac{1}{[A]} - \left(-\frac{1}{[A]_0} \right) \right) = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$$

$$k_{II} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 \cdot [A]} \quad (15 \text{ а})$$

Аналогічно можна записати

$$k_{II} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{a - (a-x)}{a \cdot (a-x)} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a \cdot (a-x)} \quad (15 \text{ б})$$

Час досягнення перетворення на частку α для цього випадку визначається співвідношенням:

$$\tau = \frac{1}{k_{II}} \cdot \frac{x}{a \cdot (a-x)} \quad \left(\alpha = \frac{x}{a}; x = \alpha \cdot a \right)$$

$$\tau_{\alpha} = \frac{\frac{x}{a}}{k_{II} \cdot (a - \alpha \cdot a)} = \frac{\alpha}{k_{II} \cdot a(1 - \alpha)} \quad (16)$$

Час напівперетворення $\tau_{0,5}$ визначається за рівнянням:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k_{II} \cdot a} \quad (16 \text{ а})$$

Таким чином, для реакцій другого порядку час перетворення на частку α обернено пропорційний початковій концентрації.

У випадку $[A]_0 \neq [B]_0$ ($a \neq b$) отримаємо:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{d\tau} &= k_{II}[A] \cdot [B] \quad \text{або} \quad k_{II}d\tau = -\frac{d[A]}{[A] \cdot [B]} \\ &\text{або} \quad k_{II}d\tau = -\frac{d(a-x)}{(a-x) \cdot (b-x)} \\ \frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} &= \frac{L}{(a-x)} - \frac{L}{(b-x)} = \frac{L \cdot (b-x) - L \cdot (a-x)}{(a-x) \cdot (b-x)} \\ &= \frac{Lb - La}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{L(b-a)}{(a-x) \cdot (b-x)} \\ L(b-a) &= 1 \quad \text{тому} \quad L = \frac{1}{(b-a)} \quad \text{і} \quad \frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) \\ k_{II}d\tau &= -\frac{1}{b-a} \left[\frac{d(a-x)}{(a-x)} - \frac{d(b-x)}{(b-x)} \right] \\ &= \frac{1}{a-b} \left[\int_0^x \frac{d(a-x)}{(a-x)} - \int_0^x \frac{d(b-x)}{(b-x)} \right] \\ k_{II}\tau &= \frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{(a-x)}{a} - \ln \frac{(b-x)}{b} \right] = \frac{\ln \frac{b \cdot (a-x)}{a \cdot (b-x)}}{\tau \cdot (a-b)} \\ \tau_{0,5} &= \frac{1}{k_{II} \cdot a} \quad (17) \end{aligned}$$

Періоди напівперетворення речовин А і В різні ($\tau_{0,5A} \neq \tau_{0,5B}$):

$$\tau_{0,5A} = \frac{\ln \frac{b}{2b-a}}{k(a-b)} \quad (18 \text{ а})$$

$$\tau_{0,5B} = \frac{\ln \frac{2a-b}{a}}{k(a-b)} \quad (18 \text{ б})$$

Розмірність константи швидкості другого порядку k_{II} виражається величиною, оберненою концентрації та часу, тобто $\{\tau^{-1} \cdot C^{-1}\}$.

Реакції n-го порядку.

У випадку перебігу реакції $nA \rightarrow B$ або коли є однаковими початкові концентрації декількох реагуючих речовин рівняння швидкості має такий вигляд:

$$w = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_n(a-x)^n \quad (19)$$

Після розділення змінних та інтегрування одержуємо вираз для константи швидкості реакції n-го порядку:

$$k_n = \frac{1}{\tau \cdot (n - 1)} \cdot \left(\frac{1}{(a - x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) \quad (20)$$

Період напіврозпаду речовини А обернено пропорційний $n - 1$ степеню початкової концентрації:

$$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n \cdot (n - 1) \cdot a^{n-1}} \quad (21)$$

Розмірність константи швидкості n -го порядку k_n обернено пропорційна часу та концентрації, піднесений до $n - 1$ степеня.

4. Методи визначення порядку хімічних реакцій.

Визначення порядку реакції сприяє виявленню її механізму. Щоб визначити порядок за даною речовиною (окремий порядок), необхідно створити такі умови, щоб у процесі реакції змінювалась концентрація тільки однієї цієї речовини. Для цього концентрації всіх інших учасників реакції беруться у великому надлишку або спеціально підтримуються постійними. Сума окремих порядків дає загальний порядок реакції. Для визначення порядку реакції використовують дві групи методів: інтегральні та диференціальні.

4.1 Інтегральні методи:

1. Метод підстановки. Полягає в експериментальному визначенні концентрації речовини в різні моменти часу від початку реакції. За одержаними даними проводять розрахунок констант швидкостей, використовуючи рівняння першого, другого та n -го порядків. З'ясовують, за яким рівнянням розрахунок дає кращі результати – практично постійну величину константи з невеликими відхиленнями (відносна похибка не повинна перевищувати 10 %), такого порядку і буде реакція.

2. Графічний метод. Експериментально вимірявши концентрації речовин у різні інтервали часу від початку реакції, будують графіки, які виражають залежність C , $\ln C$, $1/C$, $1/C^2$, $1/C^n$ від часу. Та із залежностей, яка відповідає порядку даної реакції, буде прямолінійною.

3. Визначення порядку реакції за періодом напів-перетворення. Для реакції першого порядку час напіврозпаду не залежить від початкової концентрації реагуючої речовини, для реакції другого порядку – обернено пропорційний початковій концентрації, для реакції третього порядку – обернено пропорційний квадрату початкової концентрації. Для визначення порядку реакції необхідно експериментально визначити час напіврозпаду (або час перетворення на певну частку α) для декількох початкових концентрацій та встановити, яка залежність існує між ними. За наявності результатів двох дослідів порядок реакції обчислюють за формулою:

$$n = \frac{\ln \frac{\tau_{0,5}^I}{\tau_{0,5}^{II}}}{\ln \frac{C_0^I}{C_0^{II}}} + 1, \quad (1)$$

де $\tau_{0,5}^I$ – час напіврозпаду за початкової концентрації C_0^I ; $\tau_{0,5}^{II}$ – час напіврозпаду за початкової концентрації C_0^{II} . За наявності періодів перетворення на одну і ту ж певну частку для трьох і більше початкових концентрацій вихідної речовини

потрібно будувати графік залежності $\ln \tau_\alpha = f(\ln C_0)$, тангенс кута якої буде дорівнювати $1 - n$.

4.2 Диференціальний метод:

Цей метод визначення порядку реакції має назву методу Вант-Гоффа. Він базується на дослідженні логарифмічної форми рівняння $w = kC^n$:

$$\ln w = \ln k + n \ln C \quad (2)$$

Порядок реакції можна визначити при аналізі початкових швидкостей реакції, які відповідають початковим концентраціям реагенту C_0 (наявні початкові ділянки серії кінетичних кривих, рис. 1 а). У цьому випадку залежність у координатах $\ln w - \ln C$ повинна мати вигляд прямої лінії з тангенсом кута нахилу, який чисельно відповідає порядку реакції (рис. 1 б).

Порядок реакції можна оцінити за значенням початкових швидкостей, які відповідають двом різним початковим концентраціям:

$$n = \frac{\ln \frac{w_1}{w_2}}{\ln \frac{C_{0(1)}}{C_{0(2)}}} \quad (3)$$

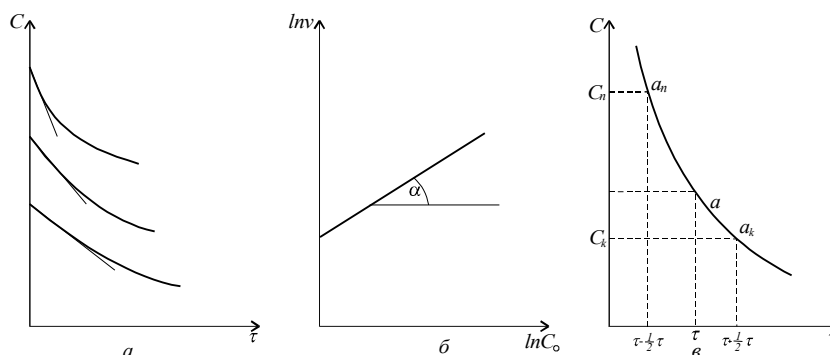


Рис. 1. Кінетичні криві для визначення порядку реакції методом Вант-Гоффа: а) визначення початкових швидкостей реакції; б) визначення порядку реакції, в) метод кінцевих різниць

Порядок реакції цим способом може бути визначений за наявності однієї кінетичної кривої типу, зображеної на рис. 1 в. При цьому слід пам'ятати, що швидкість реакції безперервно змінюється і в кожен момент часу τ_i швидкість реакції дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної в точці, котра відповідає вибраному відрізку часу (наприклад, для часу τ знаходимо тангенс кута нахилу дотичної, що проходить через точку а). Точна побудова дотичної до певної точки кривої – досить важкий та складний процес. Щоб уникнути його, користуються так званим методом кінцевих різниць, згідно з яким $w = \Delta C / \Delta \tau$. Під час визначення цієї величини для будь-якого моменту часу τ потрібно вибрати на осі часу точки a_n і $\tau + 1/2\tau$ та провести прямі паралельно осі ординат, які перетнуть криву в точках a_n і a_k , що відповідають значенням концентрацій C_n і C_k . Далі знаходять наближене значення швидкості реакції w_1 в момент часу τ :

$$w = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = -\frac{C_k - C_n}{(\tau + 1/2\tau) - (\tau - 1/2\tau)} = \frac{C_n - C_k}{\tau} \quad (4)$$

де концентрація, котра відповідає τ , дорівнює C_1 . Тим же способом знаходять значення w_2 , w_3 , котрі відповідають концентраціям C_2, C_3 і т. д. Для

визначення необхідно розв'язати одержаний ряд рівнянь:

$$\begin{aligned} \ln w_1 &= \ln k + n \ln C_1 \\ \ln w_2 &= \ln k + n \ln C_2 \\ \ln w_3 &= \ln k + n \ln C_3 \end{aligned} \quad (5)$$

5. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій.

З якісних міркувань зрозуміло, що швидкість реакцій повинна збільшуватися з ростом температури, оскільки при цьому зростає енергія частинок, що зіштовхуються, і підвищується ймовірність того, що при зіткненні відбудеться хімічне перетворення. Для кількісного опису температурних ефектів у хімічній кінетиці використовують два основних співвідношення – правило Вант-Гоффа і рівняння Арреніуса.

Правило Вант-Гоффа полягає в тому, що *при збільшенні температури на кожних 10 градусів швидкість переважного числа хімічних реакцій зростає в 2÷4 рази*. Математично це означає, що залежність швидкості реакції від температури степенева:

$$\frac{w(T_2)}{w(T_1)} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \quad (1)$$

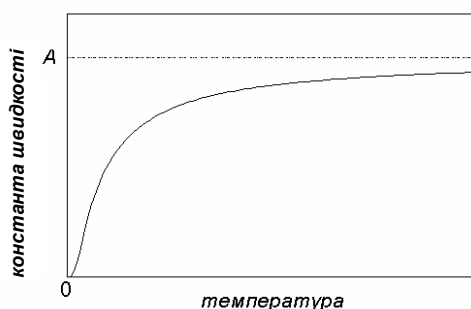
де γ – температурний коефіцієнт швидкості ($\gamma = 2 \div 4$). Правило Вант-Гоффа є наближенням і застосовується лише в обмеженому інтервалі температур.

Більш точнішим є рівняння Арреніуса, що описує температурну залежність константи швидкості:

$$k(T) = A \exp \left[\frac{-E_A}{RT} \right], \quad (2)$$

де R – універсальна газова стала; A – передекспонента, що не залежить від температури, а визначається тільки природою реакції; E_A – енергія активації.

Графічно залежність $k = f(T)$ має вигляд:



За низьких температур хімічні реакції майже не відбуваються: $k(T) \rightarrow 0$. За дуже високих температур константа швидкості прямує до граничного значення: $k(T) \rightarrow A$. Це відповідає тому, що всі молекули є хімічно активними і кожне зіткнення призводить до реакції.

Енергію активації можна визначити, вимірявши константу швидкості за двох температур. З рівняння (2) випливає:

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (3)$$

Більш точно енергію активації визначають за значеннями константи швидкості за декількох температур. Для цього рівняння Арреніуса (2) записують у логарифмічній формі

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (4)$$

і записують експериментальні дані в координатах $\ln k - 1/T$. Тангенс кута нахилу отриманої прямої дорівнює $-E_A/R$.

Лекція № 2

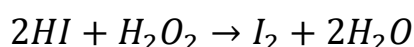
Тема: Кінетика складних реакцій

План лекції

1. Класифікація складних реакцій.
2. Кінетика паралельних реакцій.
3. Кінетика послідовних реакцій.
4. Кінетика оборотних реакцій.
5. Наближені методи хімічної кінетики.

1. Класифікація складних реакцій.

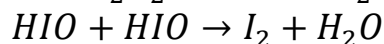
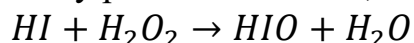
Складними називають хімічні реакції, що протікають більш ніж в одну стадію. Як приклад розглянемо одну з складних реакцій, кінетика і механізм якої добре вивчені:



Ця реакція є реакцією другого порядку, хоча її кінетичне рівняння має вигляд:

$$w = k[H_2O_2][HI]^2 \quad (1)$$

Вивчення механізму реакції показало, що вона є двостадійною:



Швидкість першої стадії (w_1) у багато разів більша за швидкість другої стадії (w_2) і загальна швидкість реакції визначається швидкістю повільнішої стадії, яка називається *лімітуючою*.

Зробити висновок про те, є реакція елементарною чи складною, іноді можна на підставі результатів вивчення її кінетики. Реакція є складною, якщо експериментально визначені частинні порядки реакції не співпадають з коефіцієнтами при вихідних речовинах в стехіометричному рівнянні реакції; порядки за окремими речовинами складної реакції можуть бути дробовими або негативними, в кінетичне рівняння складної реакції можуть входити концентрації не тільки початкових речовин, але і продуктів реакції. Розрізняють такі типи складних реакцій: *послідовні, паралельні, спряжені і ланцюгові*.

1.1 *Послідовні реакції*

Послідовними називаються складні реакції, що відбуваються таким чином, що речовини, які утворюються в результаті однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є початковими речовинами для іншої стадії. Схематично послідовну реакцію можна зобразити таким чином:



1.2 *Паралельні реакції*

Паралельними називають хімічні реакції, в яких одні і ті ж початкові речовини одночасно можуть утворювати різні продукти реакції:



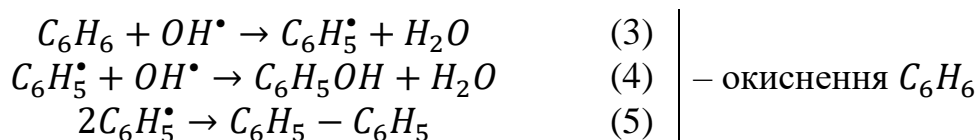
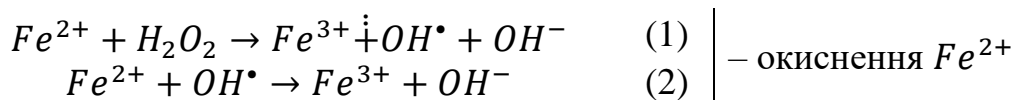
1.3 Спряжені реакції

Спряженими прийнято називати складні реакції, що перебігають таким чином:



причому одна з реакцій може відбуватися самостійно, а друга можлива тільки за наявності першої. Речовина A , загальна для обох реакцій, носить назву *актор*, речовина B – *індуктор*, речовина D , що взаємодіє з A тільки за наявності першої реакції – *акцептор*.

Наприклад, бензен у водному розчині не окислюється пероксидом водню, але при додаванні солей $Fe(II)$ відбувається перетворення його у фенол і діфеніл.

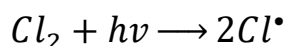


В цій реакції окиснення бензену C_6H_6 и окиснення Fe^{2+} проходить за участю OH^\bullet (спряженими є реакції (2) та (3)).

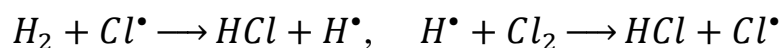
1.4 Ланцюгові реакції.

Ланцюговими називають реакції, що складаються з ряду взаємозв'язаних стадій, коли частинки, які утворюються в результаті кожної стадії, генерують подальші стадії. Як правило, ланцюгові реакції перебігають з участю вільних радикалів. Для всіх ланцюгових реакцій характерні три типові стадії, які ми розглянемо на прикладі фотохімічної реакції утворення хлороводню.

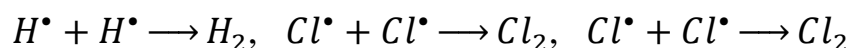
1. Зародження ланцюга (ініціація):



2. Розвиток ланцюга:



3. обрив ланцюга (рекомбінація):

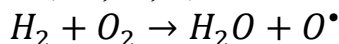


Обрив ланцюга можливий також при взаємодії активних частинок з матеріалом стінки посудини, в якій проводиться реакція, тому швидкість ланцюгових реакцій може залежати від матеріалу і навіть від форми реакційної посудини.

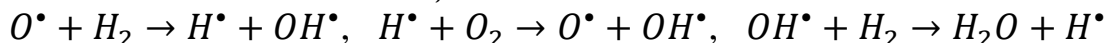
Реакція утворення хлороводню є прикладом нерозгалуженої ланцюгової реакції – тобто реакції, в якій на одну активну частинку, що прореагувала,

припадає не більше однієї нової частинки. Розгалуженими називають ланцюгові реакції, в яких на кожну активну частинку, що прореагувала, припадає більш ніж одна нова частинка, тобто число активних частинок в ході реакції постійно зростає. Прикладом розгалуженої ланцюгової реакції є реакція взаємодії водню з киснем:

1. Зародження ланцюга (ініціація):

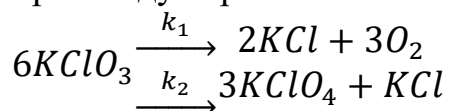


2. Розвиток ланцюга:

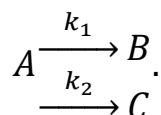


2. Кінетика паралельних реакцій.

Паралельними називають реакції, що протікають одночасно за декількома напрямками з утворенням різних продуктів. До таких реакцій, наприклад, відноситься реакція розкладу бертолетової солі:



Розглянемо в загальному вигляді найбільш простий випадок паралельних реакцій:



Запишемо кінетичні рівняння кожної із стадій.

$$w_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1(a - x) \quad (1)$$

$$w_2 = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2(a - x) \quad (2)$$

де x_1, x_2 – числа молів речовини B і C , які утворилися до моменту часу τ ; $x = x_1 + x_2$ – загальна кількість молів речовини A , що перетворилася до моменту часу τ ; k_1, k_2 – константи швидкостей першої і другої реакцій.

Швидкість перетворення речовини A у двох напрямках дорівнює сумі швидкостей по кожному напрямку:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} \quad (3)$$

Підставивши в останнє рівняння вирази (1) та (2) отримаємо:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) + k_2(a - x) \quad (4)$$

$$\frac{dx}{(a - x)} = (k_1 + k_2)d\tau$$

Після інтегрування одержимо:

$$\ln \frac{a - x}{a} = -(k_1 + k_2)\tau$$

З останнього рівняння можна записати:

$$a - x = a \cdot e^{-(k_1 + k_2)\tau} \quad (5 \text{ а})$$

$$x = a \cdot [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}] \quad (5 \text{ б})$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (5 \text{ в})$$

Підставивши рівняння (5 а) в рівняння (1) та (2) отримаємо:

$$w_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1 \cdot a \cdot e^{-(k_1+k_2)\cdot\tau} \quad \text{і} \quad w_2 = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2 \cdot a \cdot e^{-(k_1+k_2)\cdot\tau} \quad (6 \text{ а}) \text{ і} \quad (6 \text{ б})$$

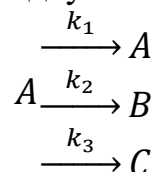
Проінтегрувавши останні рівняння отримаємо:

$$x_1 = \frac{k_1}{k_1+k_2} \cdot a \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2)\cdot\tau}] \quad \text{і} \quad x_2 = \frac{k_2}{k_1+k_2} \cdot a \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2)\cdot\tau}] \quad (7 \text{ а}) \text{ і} \quad (7 \text{ б})$$

Із рівнянь (7 а) та (7 б) слідує:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (8)$$

Якщо в загальному випадку схема паралельної реакції має вигляд

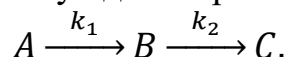


то для останнього випадку можна записати:

$$x_1 : x_2 : x_3 = k_1 : k_2 : k_3 \quad (9)$$

3. Кінетика послідовних реакцій.

Розглянемо послідовну односторонню реакцію першого порядку



Концентрації учасників реакції позначимо буквами a , b і c , а приріст концентрації проміжної речовини в першій і другій стадіях db_1 і db_2 .

Нехай за $\tau = 0$ $a = a_0$ і $b = c = 0$.

Складемо кінетичне рівняння, які характеризує сумарну швидкість зміни концентрації проміжної сполуки B .

$$w_1 = -\frac{da}{d\tau} = \frac{db_1}{d\tau} = k_1 a \quad (1)$$

$$w_2 = -\frac{db_2}{d\tau} = k_2 b \quad (2)$$

$$w_B = \frac{db}{d\tau} = \frac{db_1 + db_2}{d\tau} = k_1 a - k_2 b \quad (3)$$

Рівняння (1) має розв'язок:

$$a = a_0 \cdot e^{-k_1 \tau} \quad (4)$$

Рівняння (3) можна перетворити до виду:

$$\frac{db}{d\tau} = k_1 \cdot a_0 \cdot e^{-k_1 \tau} - k_2 b$$

Після розділення змінних і домноження всіх членів на $e^{k_2 \tau}$ одержимо:

$$e^{k_2 \tau} db + b k_2 e^{k_2 \tau} d\tau = k_1 \cdot a_0 \cdot e^{(k_2 - k_1) \tau} d\tau$$

або

$$d(b e^{k_2 \tau}) d\tau = k_1 \cdot a_0 \cdot e^{(k_2 - k_1) \tau} d\tau$$

Після інтегрування в межах від $\tau = 0$ до τ і від $b = 0$ до b маємо:

$$b e^{k_2 \tau} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot a_0 \cdot [e^{(k_2 - k_1) \tau} - 1]$$

Звідси

$$b = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot a_0 \cdot [e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}] \quad (5)$$

В зв'язку з тим, що обидві стадії мономолекулярні і витрата деякої кількості молекул речовини А приводить до утворення точно такої ж кількості молекул речовини В, а потім С виконується рівність $a + b + c = a_0$, з допомогою якої можна знайти концентрацію продукту С:

$$c = \frac{a_0}{k_2 - k_1} \cdot [k_2 \cdot (1 - e^{-k_1\tau}) - k_1 \cdot (1 - e^{-k_2\tau})] \quad (6)$$

Рівняння (4), (5) і (6) виражають залежність концентрації вихідної і проміжної речовин та продукту реакції від часу.

Послідовна реакція завжди відбувається так, що концентрація вихідної речовини монотонно зменшується, концентрація проміжної речовини проходить через максимум, кінцева речовина спочатку утворюється повільно а потім швидкість її утворення стрімко зростає.

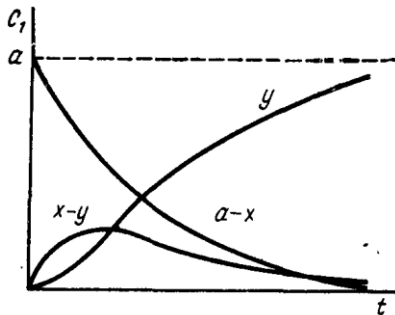


Рис.1. Залежність концентрації початкової речовини А, проміжної речовини В і кінцевої речовини С від часу для послідовної реакції першого порядку

В загальному швидкість багатостадійної послідовної реакції буде визначатись швидкістю найповільнішої стадії.

Для знаходження максимальної концентрації проміжної речовини продиференціюємо рівняння (5).

$$\frac{db}{d\tau} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot a_0 \cdot [k_1 \cdot e^{-k_1\tau} \cdot -k_2 \cdot e^{-k_2\tau}]$$

Прирівнюємо цей вираз до нуля.

$$k_1 \cdot e^{-k_1\tau} \cdot -k_2 \cdot e^{-k_2\tau} = 0; k_1 \cdot e^{-k_1\tau} = k_2 \cdot e^{-k_2\tau}; \frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1)\tau_{max}}$$

$$\tau_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (7)$$

Підставивши це значення в рівняння (5), можна знайти максимальну концентрацію проміжного продукту:

$$b = a_0 \left[\frac{k_2}{k_1} \right]^{k_2/(k_1 - k_2)} \quad (8)$$

4. Кінетика оборотніх реакцій.

Оборотніми є майже всі хімічні реакції. В ході їх перебігу вихідні речовини утворюють продукти, які вступаючи у взаємодію між собою, утворюють знову молекули вихідних речовин. Поки швидкості цих процесів

неоднакові, відбуваються помітні зміни кількостей реагентів. Якщо швидкості прямого і зворотного процесів стають рівними, то настає динамічна рівновага, прямий і зворотній процес повністю компенсують один одного. В цьому випадку концентрації реагентів перестають змінюватися і підкоряються термодинамічному закону діючих мас. Іноді хімічна реакція практично може бути зумовлена одностороннім процесом. Це може відбутися, якщо продукти швидко виводяться із зони реакції і не встигають вступити у взаємодію (наприклад виділення газу або випадання осаду з розчину). В цьому випадку швидкість зворотної реакції набагато менша, ніж швидкість прямої. Поняття двосторонніх (оборотніх) реакцій не відповідає термодинамічному терміну “оборотній процес”. Двосторонні хімічні реакції можуть бути названі термодинамічно оборотніми тільки поблизу рівноваги, коли швидкості прямої і зворотної реакцій лише безмежно мало відрізняються одна від одної.

Розглянемо найпростіший випадок оборотної реакції.



В початковий момент часу ($\tau = 0$) існує лише вихідна речовина, концентрація продукту дорівнює нулю. Для даного прикладу зниження певного числа молекул вихідної речовини викликає утворення точно такої ж кількості молекул продукту реакції, а тому сума концентрацій обох реагентів в ході реакції не змінюється.

$$C_A + x = a, \quad (2)$$

де a – початкова концентрація вихідної речовини, x – концентрація продукту B в момент часу (τ).

Нехай $dx = x_1 + x_2$, де x_1 і x_2 – зміни концентрації речовин в прямій і зворотній реакції відповідно.

У випадку рівноваги $w_1 = w_2$, і

$$k_1(a - x_p) = k_2 x_p, \quad (3)$$

тому

$$k_1 a = (k_1 + k_2) x_p, \quad (4)$$

де x_p – концентрація продукту в стані рівноваги.

Складемо кінетичні рівняння швидкості окремих стадій і сумарної двосторонньої реакції.

$$w_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1(a - x), \quad w_2 = -\frac{dx_2}{d\tau} = k_2 x$$

$$w = w_1 - w_2 = \frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2 x$$

Звідси

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 a - k_1 x - k_2 x = k_1 a - (k_1 + k_2) x$$

$$\frac{dx}{k_1 a - (k_1 + k_2) x} = d\tau \quad (5)$$

Після інтегрування одержимо:

$$-\frac{1}{k_1 + k_2} \ln[k_1 a - (k_1 + k_2)x]_{x=0}^x = \tau$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_2)x} \quad (6)$$

Підставивши рівняння ($k_1 a = (k_1 + k_2)x_p$ (4)) в рівняння (6) одержимо:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{(k_1 + k_2)x_p}{(k_1 + k_2)x_p - (k_1 + k_2)x}$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (7)$$

З останнього рівняння можна записати

$$\frac{x_p}{x_p - x} = e^{(k_1 + k_2)\tau}$$

$$x = x_p \cdot e^{-(k_1 + k_2)\tau} \quad (8)$$

Рівняння (7) і (8) показують, що двосторонні реакції з мономолекулярними стадіями протікають за законом одномолекулярних реакцій, у яких

$$k = k_1 + k_2 \quad \text{і} \quad a = x_p$$

Знайдемо окремо константи швидкості прямої і зворотної реакції.

З рівняння (4) можна записати:

$$k_1 = \frac{x_p}{a} (k_1 + k_2)$$

Тоді

$$k_1 = \frac{x_p}{a} \cdot \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (9)$$

Якщо відняти від рівняння ((7) $k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}$) рівняння (9), то одержимо

$$k_1 + k_2 - k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x} - \frac{x_p}{a} \cdot \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}$$

$$k_2 = \left(1 - \frac{x_p}{a}\right) \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}$$

$$k_2 = \frac{a - x_p}{a} \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (10)$$

Таким чином, основні характеристики двосторонніх реакцій можна одержати, знаючи концентрації реагентів в початковий і довільний моменти часу, а також знаючи концентрацію продукту в стані рівноваги (x_p) або константу рівноваги $K_C = k_1/k_2$. Зв'язок концентрації продукту в стані рівноваги (x_p) і константи рівноваги (K_C) можна визначити з рівняння

$$k_1 a = (k_1 + k_2)x_p, \quad \frac{k_1}{k_2} a = \frac{k_1 + k_2}{k_2} x_p, \quad K_C a = (K_C + 1)x_p$$

$$x_p = \frac{K_C a}{(K_C + 1)} \quad (11)$$

5. Наближені методи хімічної кінетики.

Для більшості складних реакцій, що включають кілька елементарних

стадій, кінетичні рівняння є настільки складними, що їх можна точно розв'язати тільки чисельним інтегруванням. В той же час, різні константи швидкості, що входять у ці рівняння, відрізняються одна від одної у багато разів, що дозволяє при розв'язуванні кінетичних рівнянь використовувати наближені методи. Найчастіше використовують два основних методи – **метод квазістаціонарних концентрацій** і **метод квазірівноважного наближення**.

Для прикладу розглянемо кінетичну схему



і знайдемо швидкість реакції, використовуючи вище вказані методи наближення.

5.1 Наближення квазістаціонарних концентрацій.

Цей метод застосовують у тому випадку, коли в ході реакції утворюються нестійкі проміжні речовини. Якщо швидкість розпаду цих речовин набагато перевищує швидкість їх утворення ($k_2 \gg k_1$), то концентрація проміжкового продукту у будь-який момент часу є незначною. Оскільки малою є концентрація, то незначною буде швидкість її зміни, яку приблизно приймають рівною нулю. Для наведеної вище кінетичної схеми, можна записати систему рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{d\tau} &= -k_1[A] + k_{-1}[B] \\ \frac{d[B]}{d\tau} &= -k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{d\tau} &= k_2[B] \end{aligned} \quad (2)$$

Оскільки $k_2 \gg k_1$, то концентрацію проміжкової речовини B можна вважати квазістаціонарною:

$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \approx 0 \quad (3)$$

Звідси отримаємо:

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (4)$$

Швидкість утворення продукту дорівнює:

$$w = \frac{d[C]}{d\tau} = k_2[B] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (5)$$

5.2 Квазірівноважне наближення

Квазірівноважне наближення застосовують у тому випадку, коли одна з реакцій – оборотня, причому рівновага швидко встановлюється і повільно руйнується. Для наведеної вище схеми це означає, що $k_{-1} \gg k_2$. В такому випадку концентрацію проміжкового продукту B можна виразити через константу рівноваги:

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} [B] = [A] \frac{k_1}{k_{-1}} \omega = \frac{d[C]}{d\tau} = k_2 [B]$$

$$= \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [A] \quad (6)$$

Лекція № 3

Тема: Кінетика реакцій у відкритих системах та неізотермічна кінетика

План лекції

1. Кінетика простих реакцій в відкритих системах.
2. Неізотермічна кінетика. Визначення кінетичних параметрів.

1. Кінетика простих реакцій в відкритих системах.

Розрізняють системи і апарати ідеального витіснення і ідеального перемішування. В апараті ідеального витіснення потік рухається через апарат без перемішування. Якщо апарат має форму циліндра, то кожен циліндричний елемент об'єму рухається через апарат як єдине ціле (як поршень). По мірі просування цього елементарного об'єму через апарат ідеального витіснення в ньому відбувається відповідна реакція і концентрація реагентів змінюється. Наприклад, концентрація вихідних речовин в реакційній суміші, котра поступає в апарат по мірі просування елементарного об'єму через апарат зменшується і при виході з нього буде найменшою (рис. 1).

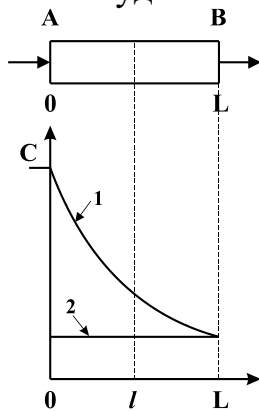


Рис. 1. Зміна концентрації вихідної речовини в реакційній суміші в проточному реакторі:
1 – в апараті ідеального витіснення;
2 – в апараті ідеального перемішування

Якщо під час реакції елементарний об'єм не змінюється (наприклад, реакційна суміш знаходиться в надлишку інертного газу або число молів газів під час реакції не змінюється), то до потоку ідеального витіснення застосовується вираз для швидкості утворення речовини для закритої системи:

$$w_i = \frac{dC_i}{d\tau} \quad (1)$$

В апараті ідеального перемішування реакційна суміш перемішується настільки добре, що в усіх місцях потоку склад її практично однаковий, при цьому концентрація вихідної речовини біля входу в апарат (А) різко (стрибком) зменшується до постійного значення, яке при стаціонарному стані залишається незмінним, з такою ж концентрацією вихідної речовини реакційна суміш виходить з апарату (В). Якщо процес в потоці встановився і склад реакційної суміші в апараті не змінюється в часі (процес стаціонарний), то різниця між кількістю реагента, що виходить з апарату і поступає в нього в одиницю часу,

буде дорівнювати кількості реагента, що перетворюється за цей час в результаті реакції:

$$V \cdot C_{i,k} - V \cdot C_{i,0} = V_a \cdot \vartheta^{(i)} \quad (2)$$

де V – об'єм реакційної суміші, що поступає в апарат і виходить з нього за одиницю часу; $C_{i,k}$ – концентрація i -го компонента в реакційній суміші, що виходить з апарату; $C_{i,0}$ – концентрація i -ої речовини в реакційній суміші, яка поступає в апарат; $\vartheta^{(i)}$ – швидкість реакції за i -ою речовиною; V_a – об'єм апарату.

В усіх частинах апарату швидкість $\vartheta^{(i)}$ однакова, оскільки в апараті ідеального перемішування склад реакційної суміші всюди один і той же із-за сильного перемішування. Для потоку ідеального перемішування не можна використовувати вираз для швидкості реакції в вигляді похідної від концентрації по часу і треба користуватися загальним виразом для швидкості реакції.

Якщо i -й компонент являє собою вихідну речовину, то його концентрація на виході з апарату ідеального перемішування менша, ніж на вході до апарату і різниця $(V \cdot C_{i,k} - V \cdot C_{i,0})$ – негативна; величина $V_a \cdot \vartheta^{(i)}$ в правій частині рівняння (2) також негативна, оскільки швидкість утворення вихідної речовини $\vartheta^{(i)}$ має негативне значення.

В реакторі ідеального витіснення (в формі циліндра) всі частинки в елементарному об'ємі потоку рухаються з однаковою швидкістю. Тому цей елементарний об'єм можна розглядати як замкнуту систему і використовувати для швидкості реакції відповідні вирази для замкнутих систем:

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 \rightarrow \text{продукти}$$

$$w = -\frac{1}{a_1} \frac{dC_1}{d\tau} = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}, \quad (3)$$

де C_1, C_2 – концентрації вихідних речовин в будь-який момент часу; a_1 – стехіометричний коефіцієнт для речовини A_1 .

Порядок реакції і константу швидкості реакції визначають з дослідних даних, одержаних в реакторі ідеального витіснення.

Для елементарної реакції першого порядку в реакторі ідеального витіснення $A \rightarrow B$ швидкість реакції виражається як

$$w = -\frac{1}{1} \frac{dC_1}{d\tau} = k \cdot C_1, \quad (4)$$

При інтегруванні останнього рівняння приймаються за момент часу початку реакції час входження реакції суміші в апарат ($\tau = 0$), а за кінець реакції – час виходу реакційної суміші (елементарного об'єму з реакційною сумішшю, який рухається разом з потоком) з апарату. Цей проміжок часу називається часом перебування реакційної суміші в апараті. У випадку ідеального витіснення він виявляється для всіх частинок реакційної суміші однаковим і рівним.

$$\bar{\tau} = \frac{V_a}{v}, \quad (5)$$

де V_a – об'єм апарату; v – об'ємна швидкість руху потоку через апарат (наприклад, м³/год.)

Інтегрування рівняння (4) в межах від 0 до $\bar{\tau}$ і від $C_{1,0}$ до $C_{1,k}$ призводить до виразу:

$$C_{1,k} = C_{1,0} \cdot e^{-k\bar{\tau}} \quad (6)$$

де $C_{1,k}$ – концентрація речовини A при виході потоку з реакційною сумішшю з апарату ідеального витіснення.

Ступінь перетворення речовини A визначається із співвідношення:

$$\alpha = 1 - \frac{C_{1,k}}{C_{1,0}} \quad (7)$$

Це так званий перевіірочний розрахунок апарату, коли об'єм апарату V_a заданий і треба оцінити його продуктивність.

При проектному розрахунку, навпаки, ступінь перетворення речовини (вихід продукту) α вважається заданим, а треба визначити об'єм апарату V_a , тобто невідомою величиною є час перебування реакційної суміші в апараті. При цьому з останнього рівняння одержується:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (8)$$

За величиною $\bar{\tau}$ об'єм апарату розраховують із співвідношення (5):

$$V_a = \bar{\tau} \cdot v \quad (9)$$

В випадку формально простої реакції другого порядку інтегрування виразу для швидкості реакції

$$w = -\frac{dC_1}{d\tau} = k \cdot C_1^2$$

призводить до виразів:

$$C_{1,k} = \frac{C_{1,0}}{1 + k\bar{\tau}C_{1,0}} \quad (10 \text{ а})$$

$$\alpha = \frac{k\bar{\tau}C_{1,0}}{1 + k\bar{\tau}C_{1,0}} \quad (10 \text{ б})$$

Визначаючи в проектному розрахунку $\bar{\tau}$ з останнього рівняння, одержують:

$$\bar{\tau} = \frac{\alpha}{kC_{1,0}(1-\alpha)} \quad (11)$$

1.1 Реактор ідеального перемішування.

В цьому реакторі реакційна суміш, що поступає в апарат, енергійно перемішується і при процесі, що встановлюється, концентрація в будь-якій точці апарату однакова і не змінюється в часі (рис. 2.б). При цьому концентрація зменшується стрибком при вході реакційної суміші в апарат, а суміш, що виходить з апарату, має такий же склад як і суміш в будь-якому місці апарату.

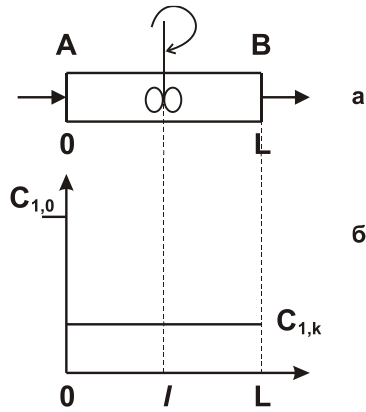


Рис. 2. Реактор ідеального перемішування:
 а – реакція в апараті ідеального перемішування;
 б – зміна концентрації вихідної речовини в реакційній суміші вздовж довжини апарату.

В цьому випадку також вводять поняття середнього часу перебування реакційної суміші в апараті

$$\bar{\tau} = \frac{V_a}{v},$$

хоч, в дійсності, час перебування різних частинок в апараті неоднаковий. Одні частинки при перемішуванні швидко виносяться потоком до виходу з апарату; інші довгий час переміщуються всередині апарату.

В реакторі ідеального перемішування не можна користуватися поняттям швидкості реакції як зміни концентрації за одиницю часу, тому треба користуватися балансом за будь-якою речовиною (наприклад, за першою речовиною). При стаціонарному процесі цей баланс має вигляд:

$$V \cdot C_{1,0} - V \cdot C_{1,k} + V_a v^{(1)} = 0, \quad (12)$$

де $v^{(1)}$ – швидкість утворення речовини A_1 або швидкість реакції за цією речовиною. Якщо розділити обидві частини рівняння на об'ємну швидкість вхідного або того, що виходить, потоку отримаємо:

$$C_{1,0} - C_{1,k} + \bar{\tau} \cdot v^{(1)} = 0, \quad (13)$$

З цього рівняння можна обчислити концентрацію вихідної речовини в потоці, який виходить з реактора ідеального перемішування.

Наприклад, для реакції першого порядку $A \rightarrow B$ швидкість утворення речовини А пов'язана з його концентрацією співвідношенням:

$$v^{(1)} = -kC_{1,k}, \quad (14)$$

Підставляючи цей вираз у рівняння (13) отримаємо:

$$C_{1,0} - C_{1,k} - k\bar{\tau}C_{1,k} = 0, \quad (15)$$

Звідси

$$C_{1,k} = \frac{C_{1,0}}{1+k\bar{\tau}}, \quad (16)$$

а ступінь перетворення вихідної речовини А при виході з реактора (перевірочний розрахунок) дорівнює:

$$\alpha = 1 - \frac{C_{1,k}}{C_{1,0}} = \frac{k\bar{\tau}}{1+k\bar{\tau}}, \quad (17)$$

Концентрацію продукту В (другої речовини), яка виходить з реактора, знаходять із співвідношення

$$C_{1,k} + C_{2,k} = C_{1,0} + C_{2,0} \quad (18)$$

зміст якого полягає в тому, що число моль під час реакції не змінюється. Така сума (тут $C_{1,k} + C_{2,k}$) називається інваріантом реакції.

З рівнянь (16) і (18) одержують вираз для концентрації продукту В на виході з апарату реакційної суміші

$$C_{2,k} = C_{2,0} - \frac{C_{1,0}k\bar{\tau}}{1+k\bar{\tau}}, \quad (19)$$

При проектному розрахунку оцінюють середній час перебування реакційної суміші в апараті з рівняння (17)

$$\bar{\tau} = \frac{\alpha}{k(1-\alpha)}, \quad (17)$$

а об'єм апарату із співвідношення (9)

$$V_a = \bar{\tau} \cdot v$$

2. Неізотермічна кінетика. Визначення кінетичних параметрів.

Розглядається окремий випадок неізотермічної кінетики, а саме тільки використання її для визначення кінетичних параметрів – порядку реакції за речовиною, енергії активації і передекспоненти.

При проведенні експерименту для цих цілей температура в процесі перебігу реакції підвищується з постійною швидкістю, тобто змінюється лінійно з часом:

$$\frac{dT}{d\tau} = \Theta = const, \quad (1)$$

Як приклад розглянемо односторонню елементарну реакцію першого порядку:



Кінетичне рівняння цієї реакції буде мати вид:

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = kC^n, \quad (2)$$

де C – концентрація речовини B у момент часу τ ; n – порядок реакції за речовиною B .

Перетворимо ліву частину рівняння (1):

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{dC}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} = \frac{dC}{dT} \cdot \Theta, \quad \left(\frac{dT}{d\tau} = \Theta\right) \quad (3)$$

Підставимо в отриманий вираз константу швидкості з рівняння Арреніуса:

$$-\frac{dC}{dT} \cdot \Theta = A e^{-E_a/RT} \cdot C^n \quad (4)$$

Концентрацію речовини B і її похідну по температурі виразимо через ступінь перетворення α речовини B :

$$C = C_0(1 - \alpha) \\ \frac{dC}{dT} = -C_0\gamma \quad (5)$$

де C_0 – початкова концентрація речовини B (при $\tau = 0$); $\gamma = d\alpha/dT$ – температурний коефіцієнт ступеня перетворення.

З врахуванням співвідношення (5) рівняння (4) перетворюється до вигляду:

$$-\frac{dC}{dT} \cdot \Theta = A e^{-E_a/RT} \cdot C^n \\ C_0\gamma \cdot \Theta = A e^{-E_a/RT} \cdot C^n; \quad C^n = C_0^n(1 - \alpha)^n \\ C_0\gamma \cdot \Theta = A e^{-E_a/RT} \cdot C_0^n(1 - \alpha)^n \\ \gamma \cdot \Theta = A e^{-E_a/RT} \cdot C_0^{n-1}(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

В результаті експерименту одержують залежності $\alpha = f(T(\tau))$ і $\gamma = f(T(\tau))$.

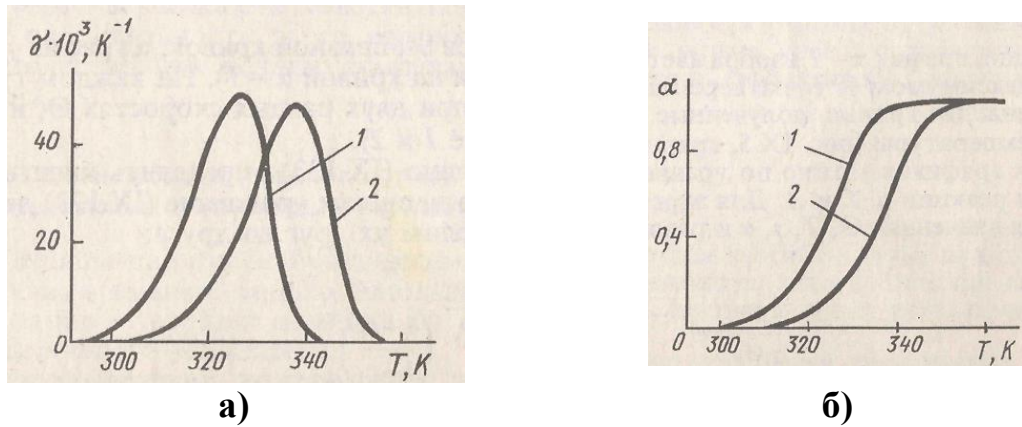


Рис. 3. Залежність швидкості перетворення (а) і ступеня перетворення (б) хлористого фенілдіазонію від температури при двох швидкостях нагріву: 1 – $w = 0,0167$ K/c; 2 – $w = 0,0833$ K/c.

Як видно із рисунка, графік $\alpha = f(T(\tau))$ зображується S-подібною кривою, а графік $\gamma = f(T(\tau))$ – кривою з максимумом. На кожному графіку представлено дві криві, які одержані за двох різних швидкостей θ_1 і θ_2 зміни температури.

З цих графіків за рівнянням (6) можна визначити кінетичні параметри реакції n , E і A . Для цього записують рівняння (6) два рази для різних значень θ , T , α і γ .

$$\begin{aligned}\gamma_1 \cdot \theta_1 &= A e^{-E_a/RT_1} \cdot C_0^{n-1} (1 - \alpha_1)^n \\ \gamma_2 \cdot \theta_2 &= A e^{-E_a/RT_2} \cdot C_0^{n-1} (1 - \alpha_2)^n\end{aligned}$$

Поділивши ці рівняння одне на друге, отримуємо:

$$\frac{\theta_2 \gamma_2}{\theta_1 \gamma_1} = e^{\frac{E T_2 - T_1}{R T_2 T_1}} \left(\frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right)^n \quad (7)$$

Після логарифмування

$$\ln \frac{\theta_2 \gamma_2}{\theta_1 \gamma_1} = \frac{E T_2 - T_1}{R T_2 T_1} + n \ln \left(\frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right) \quad (8)$$

Для визначення параметра n знаходять на кривих 1 і 2 для різних значень θ дві точки за однакових температур на обох графіках. При цьому в рівнянні (8) $T_2 - T_1 = 0$, причому з досліду відомі шість величин θ_1 , α_1 , γ_1 і θ_2 , α_2 , γ_2 . Після деяких перетворень отримуємо:

$$n = \ln \frac{\theta_2 \gamma_2}{\theta_1 \gamma_1} \left[\ln \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right]^{-1} \quad (9)$$

Для визначення енергії активації знаходять на графіку $\alpha = f(T(\tau))$ дві точки з однаковими значеннями α на кривих 1 і 2 для різних швидкостей зміни температури, а з графіків $\gamma = f(T(\tau))$ – значення γ_1 і γ_2 за тих же температур. З досліду відомі θ_1 , γ_1 , T_1 і θ_2 , γ_2 , T_2 . З рівняння (8) одержують:

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\theta_2 \gamma_2}{\theta_1 \gamma_1} \quad (10)$$

Передекспоненту A знаходять за відомими значеннями порядку реакції та енергії активації лише за однієї температури за дослідними даними θ_1 , α_1 , γ_1 . Для цього перетворюють рівняння (6) до такого вигляду:

$$\gamma_1 \cdot \theta_1 = A' e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \cdot (1 - \alpha_1)^n; \quad A' = A \cdot C_0^{n-1}$$

$$\ln A' = \ln \gamma_1 \cdot \theta_1 + \frac{E_a}{RT} - n(1 - \alpha_1) \quad (11)$$

Перевагою методу неізотермічної кінетики перед ізотермічним при визначенні кінетичних параметрів є можливість визначення з одного досліду:

1) порядку реакції за речовиною; 2) енергії активації; 3) передекспоненти.

Недоліком є більш складна математична обробка результатів.

Лекція № 4

Тема: Теоретичні основи хімічної кінетики.

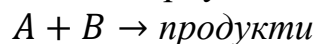
План лекції

1. Теорія активних зіткнень.
2. Теорія активного комплексу (перехідного стану).
3. Виведення основного рівняння теорії активного комплексу.
4. Вільна енергія (енергія Гельмгольца) активації.
5. Експериментальна енергія активації.
6. Взаємодія двох атомів. Порівняння ТАЗ і ТАК.
7. Неадіабатичні процеси. Трансмісійний коефіцієнт.

1. Теорія активних зіткнень.

Теорія активних зіткнень (Арреніус) ґрунтується на тому, що хімічна взаємодія здійснюється лише при зіткненні активних частинок, які володіють достатньою енергією для подолання потенціального бар'єру реакції і орієнтовані в просторі одна відносно одної певним чином. Для того щоб відбулася хімічна реакція, частинки у момент зіткнення повинні володіти деяким мінімальним надлишком енергії, який називається *енергією активації*. В теорії активних зіткнень (ТАЗ) вважається, що елементарний акт перетворення вихідних речовин в кінцеві продукти відбувається у момент зіткнення активних молекул і відбувається миттєво. При цьому молекули розглядаються як безструктурні частинки, хоча насправді хімічні реакції відбуваються шляхом поступової перебудови молекул і перерозподілу енергії між хімічними зв'язками.

При підрахунку числа зіткнень потрібно враховувати ефективний діаметр молекул σ . Розглянемо елементарну бімолекулярну реакцію



Припустимо, що молекула A нерухома, а молекули B рухаються в просторі паралельно прямій, яка проходить через центр молекули A .

При відсутності взаємодії між молекулами A і B з молекулою A зіткнуться всі молекули B , центри яких знаходяться усередині циліндра, що має радіус r :

$$\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma_{12} = r, \quad (1)$$

де σ_1, σ_2 – діаметри молекул A і B відповідно.

При існуванні притягання між молекулами A і B прямолінійні шляхи молекул B , починаючи з деякої відстані, викривляються, і молекули зближуються, внаслідок чого з молекулою A зіткнеться частина молекул B , центри яких спочатку знаходилися ззовні циліндра з радіусом r . Тоді

$$\frac{\sigma'_1 + \sigma'_2}{2} = \sigma'_{12} > r \quad (2)$$

Якщо молекули відштовхуються, то

$$\frac{\sigma''_1 + \sigma''_2}{2} = \sigma''_{12} < r \quad (3)$$

де $\sigma'_1, \sigma'_2, \sigma''_1$ і σ''_2 – ефективні діаметри молекул.

Ефективний діаметр σ молекул одного виду в газі розраховують за допомогою молекулярно-кінетичної теорії або за емпіричними рівняннями.

Середній ефективний діаметр при зіткненні молекул різного виду обчислюють за рівнянням:

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (4)$$

Згідно з молекулярно-кінетичною теорією газів повне число зіткнень L_0 за 1 с в 1 м^3 між однаковими молекулами розраховується за рівнянням:

$$L_0 = 2n^2\sigma^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (5)$$

де n – число молекул в 1 м^3 , m – маса частинок, кг.

Якщо в системі реагують молекули двох різних видів, то

$$L_0 = n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left[8\pi k_B T \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} \quad (6)$$

Число зіткнень активних молекул розраховане на основі закону розподілу Максвелла-Больцмана визначається із співвідношення:

$$L_a = L_0 e^{-E/RT} \quad (7)$$

де L_0 – повне число зіткнень, E – істинна енергія активації.

Виходячи з ТАЗ і молекулярно-кінетичних уявлень, обчислимо константу швидкості елементарної бімолекулярної реакції ($A + B \rightarrow \text{продукти}$) з участю молекул двох видів. Швидкість даної елементарної реакції згідно з основним постулатом хімічної кінетики виражається рівнянням:

$$w = k \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (8)$$

де k – константа швидкості, C_1 і C_2 – концентрації речовин A і B (моль/м³).

$$C_1 = \frac{n_1}{N_A} \quad \text{і} \quad C_2 = \frac{n_2}{N_A} \quad (9)$$

де n_1 і n_2 – число частинок A і B в 1 м^3 ; N_A – число Авагадро.

Число активних зіткнень дорівнює числу реагуючих молекул A або B :

$$L_a = -\frac{dn_1}{d\tau} = -N_A \frac{dC_1}{d\tau} = N_A w \quad (10)$$

$$w = \frac{L_a}{N_A} = \frac{L_0}{N_A} e^{-E_a'/RT} \quad (11)$$

Прирівнявши праві частини рівнянь (8) і (11) та врахувавши рівняння (9) отримаємо:

$$k \cdot \frac{n_1}{N_A} \cdot \frac{n_2}{N_A} = \frac{L_0}{N_A} e^{-E/RT}$$

$$k = \frac{N_A}{n_1 \cdot n_2} L_0 e^{-E/RT} \quad (12)$$

Підставимо в отримане рівняння значення L_0 із рівняння (6):

$$k = \frac{N_A}{n_1 \cdot n_2} n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left[8\pi k_B T \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} e^{-E/RT}$$

$$k = N_A \sigma_{12}^2 \left[8\pi k_B \left(\frac{m_2 + m_1}{m_1 \cdot m_2} \right) \right]^{1/2} \cdot T^{1/2} \cdot e^{-E/RT} \quad (13)$$

$$k = B e^{-E/RT} \quad (14)$$

Якщо в рівнянні (13) через B' позначити:

$$k = \underbrace{N_A \sigma_{12}^2 \left[8\pi k_B \left(\frac{m_2 + m_1}{m_1 \cdot m_2} \right) \right]^{1/2}}_{B'} \cdot T^{1/2} \cdot e^{-E/RT}$$

то рівняння (14) набуде виду:

$$k = B' \cdot T^{1/2} \cdot e^{-E/RT} \quad (14 \text{ a})$$

Логарифмування цього рівняння дає вираз:

$$\ln k = \ln B' + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

Продиференціюємо рівняння (15) по температурі:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{E + \frac{1}{2}RT}{RT^2} \quad (16)$$

Згідно з диференційною формою рівняння Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (17)$$

Порівнявши праві частини рівнянь (16) та (17) отримаємо:

$$E_a = E + \frac{1}{2}RT \quad (18)$$

В інтервалі температур $300 \div 400 \text{ K}$ $\frac{1}{2RT} = 1,2 - 1,4 \text{ кДж/моль}$. Оскільки енергія активації більшості хімічних реакцій має значення від 50 до 200 кДж/моль, то при практичних розрахунках можна вважати $E_a \approx E$. Тому для наближеного розрахунку констант швидкостей бімолекулярних реакцій замість E можна використовувати енергію активації E_a , обчислену за рівнянням Арреніуса на підставі дослідних даних.

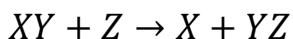
Рівняння (14) можна розглядати як теоретичне обґрунтування рівняння Арреніуса на основі теорії активних зіткнень. Енергія активації в теорії активних зіткнень не обчислюється, а визначається дослідним шляхом по залежності швидкості реакції від температури. Передекспоненціальні множники для бімолекулярних елементарних реакцій розраховують за рівнянням (13). Проте бімолекулярні реакції, для яких експериментально знайдені передекспоненти співпадають з розрахованими, зустрічаються порівняно рідко. Найчастіше передекспоненти, розраховані теоретично як для реакцій в газах, так і в розчинах, значно перевищують експериментальні значення. Це пов'язано із спрощеним характером теорії активних зіткнень, яка вважає, що зіткнення між молекулами аналогічні зіткненням пружних куль. У зв'язку з цим в рівняння (14) вводять множник P , що враховує відхилення теоретичних розрахунків від дослідних даних. Цей множник називається *стеричним* або *ентропійним фактором*. Рівняння (14) із врахуванням цього фактора приймає вигляд:

$$k = P B e^{-E/RT} \quad (19)$$

При зіткненні активних молекул, активні групи останніх повинні мати певне розташування, яке б забезпечило утворення кінцевих продуктів. Стеричний фактор в більшості випадків характеризує ймовірність певної геометричної конфігурації частинок при зіткненні.

2. Теорія активного комплексу (перехідного стану).

Розглянемо взаємодію атома Z з двохатомною молекулою XU за реакцією



При приближенні атома Z до молекули XU вздовж прямої, що з'єднує ядра атомів X і U енергія взаємодії атомів Z і U зростає, а атомів X і U послаблюється. На деякій відстані атома Z від молекули XU виникає проміжний стан, або так званий активований комплекс, що являє собою нестійку молекулу XUZ . Ця нестійка молекула, розкладаючись, утворює кінцеві продукти реакції і вільний атом X і молекулу YZ .

Наближені квантово-хімічні розрахунки показують, що на розглядуване зближення атома Z з молекулою XU витрачається найменша енергія.

Для того щоб прослідкувати зміну потенціальної енергії системи з трьох атомів в процесі реакції, будують діаграму в декартовій системі координат, відкладаючи по осі абсцис відстань між атомами X і U (r_{X-U}), а по осі ординат відстань між атомами U і Z (r_{U-Z}), при умові, що кут XUZ фіксований і дорівнює 180° (рис. 1). Енергію на цій діаграмі наносять на вісь, перпендикулярну до площини малюнка, аналогічно до того як на топографічних картах зображають рельєф місцевості. Суцільними лініями відмічають рівні однакової енергії. Зміну потенціальної енергії можна прослідкувати за ізоенергетичними лініями, проведеними в площині r_{X-U} і r_{U-Z} .

З допомогою діаграми можна уявити, що потенціальна поверхня буде мати дві долини (котрі відповідають перетинам зверху і справа), розділені перевалом, вершина якого представляє так звану сідловинну точку (відмічена хрестиком).

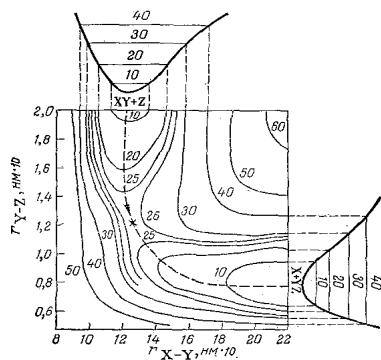


Рис. 1. Поверхня потенціальної енергії при взаємодії атома Z із двохатомною молекулою XU . Цифрами відмічені рівні із однаковою енергією.

Коли атом Z знаходиться далеко від молекули XU (верхній лівий кут діаграми), потенціальна енергія системи з трьох атомів в основному залежить від міжатомної відстані r_{X-U} , і ця залежність може бути описана кривою потенціальної енергії двохатомної молекули XU , показаної в верхній частині діаграми. По мірі наближення атома Z до атома U починає проявлятися взаємодія між ними, зв'язок $X-U$ послаблюється внаслідок збільшення відстані $X-U$ і починає виникати новий зв'язок $U-Z$. При цьому потенціальна енергія системи росте і в точці, відміченій на діаграмі хрестиком, досягає максимуму. В стані, що відповідає цій точці молекули XU і YZ окремо вже не існують. В момент проходження максимуму потенціальної енергії системи з трьох атомів являє собою утворення, подібне до нестійкої трьохатомної молекули. Цей стан називається *активованим комплексом* (АК) або *перехідним станом* (ПС).

При дальшому зближенні атомів U і Z зв'язок $U-Z$ посилюється, атом X відділяється від атома U , потенціальна енергія системи починає зменшуватися, і нарешті, система переходить в кінцевий стан з утворенням стійкої молекули

YZ, потенціальна енергія якої зображена справа, і вільного атома X.

З поверхні потенціальної енергії видно, що найбільш ймовірний стан системи проходить по деякій енергетичній впадині, переходить через перевальну точку і по іншій впадині сповзає до кінцевого стану. Ця сукупність найбільш ймовірних станів системи називається *шляхом реакції* (пунктирна лінія). Приведена діаграма деталізує енергетичну картину активних зіткнень.

Різниця між потенціальною енергією вихідних речовин і на вершині бар'єру є енергією активації, тобто тією енергією, якою повинні володіти молекули вихідних речовин, щоб подолати потенціальний бар'єр і перейти в кінцеві продукти реакції.

Побудова поверхонь потенційної енергії є складним завданням і виконується вона тільки для простих реакцій і то наближено. Якщо зробити розріз потенціальної поверхні перпендикулярно до площини рисунка і так, щоб він проходив вздовж шляху реакції і розгорнути поверхню розрізу в одну площину, то одержиться крива, яка є профілем шляху реакції.

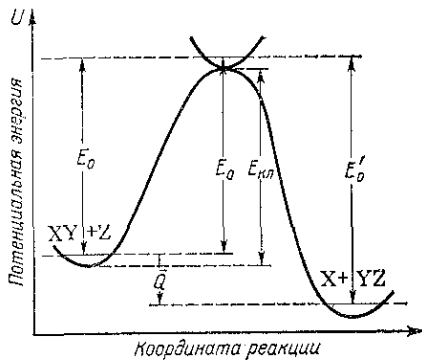


Рис. 2. Класична ($E_{\text{кл}}$) і істинна (E_0) енергії активації реакції $XY + Z \rightarrow X + YZ$. [Енергія активації зворотної (ендотермічної) реакції рівна $E'_0 = E_0 + \bar{Q}$].

Реагуюча система перш ніж перейти до кінцевого стану повинна подолати потенціальний бар'єр, що дорівнює $E_{\text{кл}}$ (класична енергія активації).

Різниця між потенціальними енергіями вихідних речовин і продуктів реакції дорівнює тепловому ефекту реакції $Q = -\Delta H$.

3. Виведення основного рівняння теорії активного комплексу.

В основі теорії активованого комплексу або перехідного стану лежать три положення:

1. Перебіг реакції істотно не порушує розподілу молекул за станами, так що він відповідає статистично рівноважному розподілу Максвелла-Больцмана. Швидкості хімічних реакцій, розраховані за теорією активованого коплексу, узгоджуються з експериментом.
2. Елементарний акт реакції відбувається адіабатично. Цей термін означає, що рух ядер атомів відбувається значно повільніше, ніж рух електронів, тому при кожній конфігурації ядер електрони встигають перебудуватися. Потенціальна енергія при руху ядер змінюється неперервно, оскільки цей рух не супроводжується електронними переходами.
3. Рух ядер в адіабатичних умовах можна розглядати з допомогою класичної механіки. Квантово-хімічні розрахунки показують, що це положення строго виконується на вершині потенціального бар'єру при умові достатньо великої швидкості руху частинок. Ця умова сильно спрощує завдання знаходження середньої швидкості елементарної реакції, бо це дозволяє користуватися класичною статистикою.

Швидкість хімічної реакції дорівнює швидкості переходу АК через потенціальний бар'єр. Вздовж координати реакції вибирають деякий інтервал кінцевої протяжності довжиною δ , щоб він включав вершину потенціального бар'єру. Існуюча в цьому інтервалі конфігурація атомів, що змінюються в сторону кінцевих продуктів, і є активованим комплексом. Середній час життя АК дорівнює:

$$\tau = \delta / \bar{v}_x \quad (1)$$

\bar{v}_x – середня швидкість проходження АК вершини потенціального бар'єру, тобто середня зміна реакційної координати з часом на вершині потенціального бар'єру.

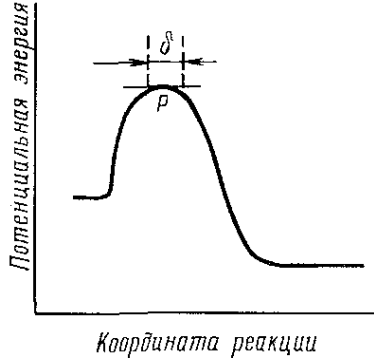


Рис. 3. Зміна потенціальної енергії системи вздовж координати реакції $XU + Z \rightarrow X + YZ$ під час елементарного акту хімічної реакції.

Ця величина відповідає середній швидкості руху атомної конфігурації вздовж координати реакції і дорівнює сумі швидкостей комплексів, що переходять через бар'єр, поділений на число комплексів:

$$\bar{v}_x = \frac{\sum v_{xi} n_i}{n} = \frac{\int_0^{\infty} v_x dn}{n} \quad (2)$$

Згідно із статистикою Максвелла-Больцмана, число молекул, швидкість яких лежить в межах v_x і $v_x + dv_x$ дорівнює:

$$dn = n \sqrt{\frac{\mu}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\mu v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (3)$$

Підставивши dn в формулу (2) і проінтегрувавши цей вираз, отримаємо:

$$\bar{v}_x = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\mu}} \quad (4)$$

Із врахуванням останньої формули можна записати:

$$\tau = \delta \left(\frac{2\pi\mu}{k_B T}\right)^{1/2} \quad (5)$$

Концентрацію АК, що припадають на інтервал δ реакційної координати, позначають через C^\ddagger . Ця величина відповідає числу утворених комплексів або числу актів реакцій за час τ . Тому число актів реакції в одиниці об'єму на одиницю часу, тобто швидкість реакції дорівнює:

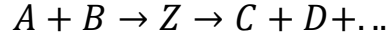
$$w = \frac{C^\ddagger}{\tau} = C^\ddagger \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (6)$$

Цей вираз справедливий тільки в тому випадку, коли досягнення конфігурації АК гарантує перебіг реакції, тобто тільки для адіабатичних процесів. В загальному випадку в останній вираз вводять додатковий множник

– трансмісійний коефіцієнт \aleph , який може бути рівним або меншим від 1 ($\aleph \leq 1$). Тому останній вираз записують у вигляді:

$$w = \frac{\aleph C^\ddagger}{\tau} = \aleph C^\ddagger \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (6 \text{ a})$$

Розглянемо бімолекулярну реакцію:



Згідно із законом діючих мас:

$$w = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (7)$$

Прирівнявши ліві частини рівняння (6 а) і (7) отримаємо:

$$k = \aleph \frac{C^\ddagger}{C_A \cdot C_B} \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (8)$$

Згідно із першим положенням теорії АК константа швидкості елементарної реакції $A + B \rightarrow C + D$, що відбувається за відсутності хімічної рівноваги, мало відрізняється від константи швидкості того ж процесу, обчислюваної з припущення про хімічну рівновагу як з продуктами, так із АК. Тому останній вираз переписують:

$$k = \aleph \frac{C_{\text{рівн}}^\ddagger}{C_{A,\text{рівн}} \cdot C_{B,\text{рівн}}} \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (8 \text{ a})$$

Множник, що містить рівноважні концентрації, можна замінити на константу хімічної рівноваги вихідних речовин з конфігурацією атомів, що відповідає активованому комплексу

$$\frac{C_{\text{рівн}}^\ddagger}{C_{A,\text{рівн}} \cdot C_{B,\text{рівн}}} = K_C^{\ddagger*}$$

Статистична термодинаміка виражає константу рівноваги через статистичні суми:

$$K_C^{\ddagger*} = \frac{Q_1^\ddagger}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_0/RT}, \quad (9)$$

при цьому енергія має відлік від нульового рівня відповідної молекули або АК, тому E_0 відповідає енергії активації за абсолютного нуля температур.

Статистична сума АК Q_1^\ddagger на відміну від статистичної суми стабільної молекули містить у вигляді множника додатково ступінь свободи поступального руху вздовж шляху реакції $Q_{\text{пост}1}$. Для статистичної суми поступального руху існує вираз:

$$Q_{\text{пост}1} = \frac{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}}{h^3} \cdot V, \quad (10)$$

Щоб знайти $Q_{\text{пост}1}$ для одного ступеня вільності, треба взяти корінь кубічний, причому $\sqrt[3]{V} = \delta$. Тому враховуючи, що у вираз (9) входять статистичні суми, можна записати

$$Q_{\text{пост}1} = (2\pi\mu k_B T)^{1/2} \frac{\delta}{h}, \quad (11)$$

$$Q_1^\ddagger = Q^\ddagger (2\pi\mu k_B T)^{1/2} \frac{\delta}{h} \quad (12)$$

Підставивши рівняння (12) в рівняння (9) отримаємо:

$$K_C^{\ddagger*} = K_C^\ddagger (2\pi\mu k_B T)^{1/2} \frac{\delta}{h} \quad (13)$$

де

$$K_C^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_0/RT}, \quad (14)$$

K_C^\ddagger — константа рівноваги між перехідним і вихідним станами.

В дійсності такої рівноваги нема. Незважаючи на це, K_C^\ddagger може бути розрахована як звичайна константа рівноваги, тільки із статистичної суми для конфігурації атомів, що відповідає АК (формально при розрахунку таку конфігурацію атомів можна розглядати як молекулу).

Якщо підставити (13) в рівняння $k = \aleph \frac{C^\ddagger}{C_A \cdot C_B} \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}$, де $K_C^{\ddagger*} = \frac{C^\ddagger}{C_A \cdot C_B}$, одержимо:

$$k = \aleph K_C^\ddagger (2\pi\mu k_B T)^{1/2} \frac{\delta}{h} \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} = \aleph K_C^\ddagger \frac{k_B T}{h} \quad (15)$$

$$k = \aleph K_C^\ddagger \frac{k_B T}{h} = \aleph \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (16)$$

4. Вільна енергія (енергія Гельмгольца) активації.

З термодинаміки відомо, що константа рівноваги пов'язана із вільною енергією процесу. Цей зв'язок можна використати і для величини K^\ddagger , ввівши поняття вільної енергії активації, яка характеризує зміну вільної енергії при переході системи із вихідного стану в активований і враховує всі ступені свободи, крім координати реакції. Якщо речовини знаходяться в стандартному стані, то для процесу, що відбувається за постійного об'єму можна записати:

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln K_C^\ddagger \quad (1)$$

Оскільки

$$\Delta F^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (2)$$

то

$$\begin{aligned} -RT \ln K_C^\ddagger &= \Delta U^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \\ \ln K_C^\ddagger &= \frac{\Delta U^\ddagger}{-RT} - \frac{T\Delta S^\ddagger}{-RT} \\ \ln K_C^\ddagger &= -\frac{\Delta U^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \\ K_C^\ddagger &= e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}} \end{aligned} \quad (3)$$

Підставивши рівняння (3) в рівняння (16) отримаємо:

$$k = \aleph \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}\right) \quad (4)$$

Якщо процес відбувається за постійного тиску, то замість зміни функції ΔF^\ddagger використовують зміну функції ΔG^\ddagger :

$$k = \aleph \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (5)$$

де ΔU^\ddagger та ΔH^\ddagger – теплота та ентродія активації відповідно.

З останніх трьох рівнянь випливає, що швидкість реакції визначається не теплотою активації, а зміною вільної енергії при переході системи в активований стан. Якщо перехід у відповідний стан супроводжується великою

зміною енергії, то незважаючи на високе значення енергії, реакція буде відбуватися з великою швидкістю. Навпаки, процеси, які супроводжуються зменшенням ентропії, незважаючи на малу теплоту активації, будуть відбуватися повільно. Будь-який зовнішній фактор, що зменшує вільну енергію активації, буде сприяти збільшенню швидкості хімічної реакції.

5. Експериментальна енергія активації.

Для практичних розрахунків в вираз для константи швидкості вводять експериментально визначену енергію активації. Якщо незалежними змінними вибрати тиск і температура, то зручним для розрахунку швидкості реакції буде вираз (16):

$$k = \aleph K_C^\ddagger \frac{k_B T}{h}$$

$$\ln k_p = \ln \aleph + \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln K_p^\ddagger \quad (1)$$

Продиференціюємо отриманий вираз по температурі:

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} \quad (2)$$

Порівняємо отриманий вираз із рівнянням Арреніуса:

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{E_p}{RT^2} \quad (3)$$

де E_p – експериментальна енергія активації.

$$\frac{E_p}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} \quad (4)$$

Згідно з рівнянням ізобари

$$\frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (5)$$

Тому рівняння (4) набуває вигляду:

$$\frac{E_p}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (6)$$

Перетворимо останній вираз, домноживши його на величину RT^2 .

$$\frac{RT^2 \cdot E_p}{RT^2} = \frac{RT^2 \cdot 1}{T} + \frac{RT^2 \cdot \Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

$$E_p = RT + \Delta H^\ddagger \quad (7 \text{ а})$$

$$\Delta H^\ddagger = E_p - RT \quad (7 \text{ б})$$

Для ідеальних газів ΔH^\ddagger не залежить від тиску. Тому ця величина в розглянутих рівняннях не віднесена до стандартного стану. Для вибраного стандартного стану рівняння (5) (попереднє питання) набуде вигляду:

$$k_p = \aleph \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}\right) \quad (8)$$

Підставивши значення ΔH^\ddagger із рівняння (7 б) в рівняння (8) отримаємо:

$$k_p = \aleph \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{RT - E_p}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}\right)$$

$$k_p = \aleph \cdot e \cdot \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}\right) \quad (9)$$

Якщо питома швидкість виражена в одиницях концентрації, і прийнявши до уваги, що

$$K_p^\ddagger = K_C^\ddagger (RT)^{1-x}$$

можна записати:

$$k = k_p (RT)^{x-1} \quad (10)$$

Для процесу за постійного об'єму, аналогічно до рівняння (4), отримаємо:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_C^\ddagger}{dT} \quad (11)$$

Згідно з рівнянням ізохори

$$\frac{d \ln K_C^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad (12)$$

Тому рівняння (12) набуває вигляду:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad (13)$$

Перетворимо останній вираз, домноживши його на величину RT^2 .

$$\frac{RT^2 \cdot E_a}{RT^2} = \frac{RT^2}{T} + \frac{RT^2 \cdot \Delta U^\ddagger}{RT^2}$$

$$E_a = RT + \Delta U^\ddagger = RT + \Delta H^\ddagger - p\Delta V^\ddagger, \quad (14)$$

де ΔV^\ddagger – зміна об'єму при переході в активований комплекс.

Для реакції, яка відбувається в газовій фазі

$$p\Delta V^\ddagger = (1-x)RT, \quad (15)$$

Підставивши цей вираз в рівняння (14) отримаємо

$$E_a = E_p + (x-1)RT, \quad (16)$$

де E_a – енергія активації при $V = \text{const}$, E_p – енергія активації за $p = \text{const}$.

Підставивши (10) і (16) в рівняння (9), отримаємо

$$k_p = \aleph \cdot (RT)^{x-1} e^x \cdot \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}\right) \quad (17)$$

6. Взаємодія двох атомів. Порівняння ТАЗ і ТАК.

Розглянемо розрахунок швидкості реакції взаємодії двох атомів за теорією перехідного стану. Нехай маси атомів m_A і m_B , а їх ефективні радіуси – r_A і r_B . Активований комплекс в цьому випадку буде аналогічним двоатомній молекулі АВ. Суми станів для атомів, що володіють тільки трьома поступальними ступенями свободи, дорівнюють:

$$Q_A = \left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad \text{і} \quad Q_B = \left(\frac{2\pi m_B k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (1)$$

Активований комплекс володіє трьома поступальними (врахування одного з них, що відповідає переміщенню вздовж координати реакції, привів до появи множника $k_B T/h$ і двома обертальними ступенями свободи. Його сума станів рівна:

$$Q_{AB^\ddagger} = Q_{AB^\ddagger, \text{ном}} \cdot Q_{AB^\ddagger, \text{об}} = \left(\frac{2\pi(m_A + m_B)k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \quad (2)$$

Момент інерції активованого комплексу

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (r_A + r_B)^2 \quad (3)$$

де $r_A + r_B$ – діаметр АК.

Тоді

$$Q_{AB^\ddagger} = \left(\frac{2\pi(m_A + m_B)k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 m_A m_B k_B T}{h^2 (m_A + m_B)} (r_A + r_B)^2 \quad (4)$$

Згідно з основним рівнянням теорії АК:

$$k = \aleph \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (5)$$

Підставивши статистичні суми із рівнянь (1) та (4) в рівняння (5) і для простоти прийнявши, що $\aleph = 1$, $E_0 = 0$ можна отримати вираз

$$k = (r_A + r_B)^2 \left(8\pi^2 k_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Згідно з ТАЗ число молекул, що стикаються, за одиницю часу в одиниці об'єму за умови $n_A = n_B = 1$ дорівнює

$$z_{AB} = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Беручи до уваги, що $d_{AB} = (r_A + r_B)$ і $\frac{1}{\mu_{AB}} = \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}$, одержимо вираз:

$$z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(8\pi k_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} \quad (8)$$

котрий співпадає з виразом, одержаним в ТАК (6). Таким чином, для взаємодії двох атомів ТАЗ приводить до однакового результату з теорією АК.

7. Неадіабатичні процеси. Трансмісійний коефіцієнт.

Для адіабатичних процесів з $\aleph = 1$ елементарні процеси, що супроводжуються електронними переходами, є неадіабатичними. Електронний перехід відповідає переходу системи при досягненні вершини бар'єру з однієї потенціальної поверхні на іншу. При неадіабатичних процесах досягнення вершини бар'єру ще не означає безумовного переходу до продуктів і існує кінцева імовірність переходу системи з нижньої потенціальної поверхні на верхню.

Для неадіабатичних процесів χ менше 1. Якщо реакція призводить до зміни сумарного електронного переходу, то трансмісійний коефіцієнт для неадіабатичних процесів найчастіше $\sim 10^{-5}$.

ТАК в тому випадку, якщо відома конфігурація реагуючих молекул в перехідному стані, дозволяє розраховувати передекспоненту. Хоч в більшості випадків будова АК і його властивості бувають невідомими. Структура сполуки в перехідному стані згідно з постулатом Хеммонда для дуже екзотермічних реакцій близька до структури вихідних речовин, а для дуже ендотермічних реакцій близька до структури продуктів. Цей постулат краще виконується для

мономолекулярних реакцій. Для бімолекулярних реакцій він виконується погано, бо зміна ΔG в цьому випадку зумовлена в основному зменшенням ентропії, а не ентальпії реакції переходу системи в кінцевий стан.

Іноді теорію АК називають теорією абсолютних швидкостей реакцій. Але така назва неправильна, бо для розрахунку абсолютних швидкостей хімічних реакцій потрібно мати можливість розрахувати не тільки передекспоненти, але й енергії активації. Теоретичний розрахунок енергії активації можна здійснити тільки методами квантової механіки. Незважаючи на вказані недоліки, ТПС дозволяє одержати якісні результати, цікаві для розуміння перебігу хімічних процесів.

Лекція № 5

Тема: Мономолекулярні реакції.

План лекції

1. Мономолекулярні реакції.
2. Теорії мономолекулярних реакцій.

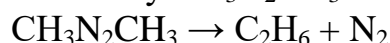
1. Мономолекулярні реакції.

Сьогодні відомо багато газових мономолекулярних реакцій першого порядку. До них відносяться:

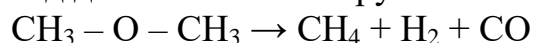
- 1) розклад N_2O_5



- 2) розклад азометану $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$

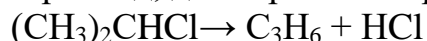


- 3) розклад диметилового етеру:



гідроліз ряду вуглеводнів і т.д

Для мономолекулярних реакцій при зниженні тиску, як правило, спостерігається перехід від кінетики реакцій першого порядку до реакцій другого порядку. Наприклад, для термічного розкладу ізопропілхлориду



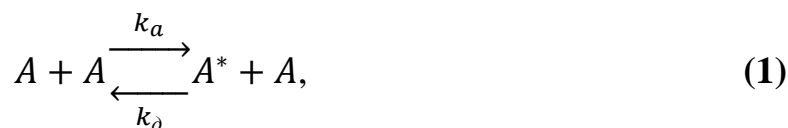
за парціальних тисків цієї речовини понад 6 ГПа процес є реакцією першого порядку, а за тисках, нижчих 6 ГПа – другого порядку. Додавання пари HCl або водню за постійного об'єму системи і за тиску ізопропілхлориду нижчому 6 ГПа процес знову повертається до реакції першого порядку.

Механізм перебігу мономолекулярних реакцій на основі теорії активних зіткнень молекул для бімолекулярних реакцій можна наближено пояснити з допомогою теорії Ліндемана, за якою мономолекулярне перетворення є складним процесом, що складається з бімолекулярної стадії активації і мономолекулярного перетворення активних частинок.

Якщо молекули, активовані при зіткненнях, розпадаються не зразу, то частина з них дезактивується при співударах і не встигає розпастися. При цьому доля активних молекул залишається постійною, число їх виявляється пропорційним концентрації і реакція йде за кінетичним рівнянням першого порядку. Якщо час існування активних молекул малий, то більшість їх розпадається, не встигнувши дезактивуватися. Швидкість активації пропорційна числу подвійних зіткнень (квадрату концентрації) і реакція проходить за рівнянням другого порядку.

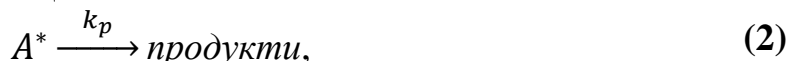
Чим більший тиск, тим частіше дезактивуються збуджені молекули. Тому за високих тисків спостерігається перший порядок реакції. Зі зниженням тиску зменшується концентрація вихідної речовини, збуджені молекули дезактивуються рідше і за достатньо низького тиску реакція йде за кінетичним рівнянням другого порядку. Додавання стороннього газу веде до того, що молекули домішки, беручи участь в дезактиваційних зіткненнях, компенсують зменшення концентрації реагуючих газів і усувають перехід мономолекулярних реакцій першого порядку в реакції другого порядку.

Розглянемо стадії, із яких складається мономолекулярна реакція в газовій фазі. Процеси активації і дезактивації молекул шляхом їх співударів можна записати у вигляді рівнянням:



де A – неактивна молекула; A^* – активна молекула.

В ході хімічної реакції



концентрація активних молекул зменшується, оскільки вони перетворюються в продукти реакції. За стаціонарного процесу швидкість активації дорівнює сумі швидкостей дезактивації і хімічного перетворення:

$$k_a C^2 = k_d C C^* + k_p C^*, \quad (3)$$

k_p – константа швидкості перетворення активних молекул в продукти реакції.

З останнього рівняння знаходимо:

$$C^* = \frac{k_a C^2}{k_d C + k_p} \quad (4)$$

Згідно закону діючих мас, швидкість хімічної реакції першого порядку визначають за рівнянням

$$w = k_p C^* \quad (5)$$

Підставивши рівняння (4) в (5) отримаємо:

$$w = \frac{k_p k_a C^2}{k_d C + k_p} \quad (6 \text{ а})$$

$$w = \frac{k_a C^2}{1 + \frac{k_d}{k_p} C} \quad (6 \text{ б})$$

Якщо $k_p \ll k_d$, або $C \rightarrow \infty$

$$w = \frac{k_a C^2}{1 + \frac{k_d}{k_p} C} = \frac{k_p k_a}{k_d} C = \text{const} \cdot C \quad (7)$$

Процес кінетично є реакцією першого порядку.

Якщо $k_p \gg k_d$, або $C \rightarrow 0$, то знаменник в правій частині рівняння (6) наближається до одиниці і

$$w = k_a C^2 \quad (8)$$

тобто реакція іде за кінетичним рівнянням другого порядку.

Теорія Ліндемана дозволяє також встановити залежність константи швидкості реакції від тиску.

Швидкість мономолекулярної реакції може бути виражена рівністю

$$w = k C \quad (9)$$

де k – експериментальна константа швидкості.

Порівнявши це рівняння із рівнянням (6а) отримаємо

$$kC = \frac{k_a C^2}{1 + \frac{k_d}{k_p} C} = \frac{k_a k_p C}{k_p + k_d C} \quad (10)$$

звідки

$$kk_p + kk_d C = k_a k_p C k_p + k_d C = \frac{k_a k_p C}{k} \frac{1}{k_a C} + \frac{k_d}{k_a k_p} = \frac{1}{k} \quad (11)$$

Враховуючи, що в газовій фазі $C = p/RT$, одержимо лінійну залежність:

$$\frac{1}{k} = \frac{k_d}{k_a k_p} + \frac{RT}{k_a p} \frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{RT}{k_a} \cdot \frac{1}{p}, \text{ де } \frac{1}{k_\infty} = \frac{k_a k_p}{k_d}$$

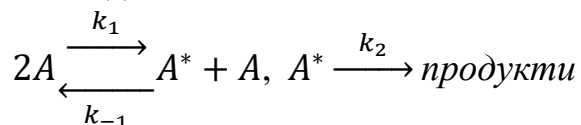
2. Теорії мономолекулярних реакцій.

Швидкість реакції першого порядку прямо пропорційна тиску або концентрації в першому степені. Хоч активація молекул досягається шляхом зіткнення, число зіткнень прямо пропорційне квадрату тиску (або концентрації). Таким чином, на перший погляд здається, що зіткнення не є причиною мономолекулярної реакції. Перші спроби теоретичного обґрунтування мономолекулярних реакцій базувалися на пошуках причин активації молекул, котрі не залежать від зіткнень.

Згідно з гіпотезою Перрена (1918 р.) активація відбувається за рахунок поглинання інфрачервоного випромінювання. Ця гіпотеза не витримала дослідної перевірки, бо виявилось, що опромінення реагуючої системи потоком квантів з частотою, котра відповідає енергії активації, не змінює швидкості процесу.

1924 р. Христіансен і Крамерс спробували пояснити активацію в мономолекулярному процесі зіткненням вихідних речовин з багатими енергією продуктами реакції. Однак і це пояснення суперечило експерименту, бо, по-перше, існують ендотермічні мономолекулярні реакції (наприклад розклад N_2O_5) і, по-друге, багато сторонніх газів не впливають на хід процесу, між тим, дезактивуючи продукти реакції, вони повинні були б систематично знижувати швидкість реакції.

1922. Схема Ліндемана.



Швидкість реакції за Ліндеманом визначається за рівнянням:

$$w = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (1)$$

Згідно з основним постулатом хімічної кінетики для мономолекулярної реакції

$$w = k[A], \quad (2)$$

де $k = k_{ef}$.

Порівнюючи вирази (1) та (2), одержимо:

$$k_{ef} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (3)$$

або

$$\frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{k_{-1}[A] + k_2}{k_1 k_2 [A]} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [A]} \frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{k_{-1}}{\underbrace{k_1 k_2}_{1/k_{\infty}}} + \frac{1}{k_1 [A]} \quad (4 \text{ а})$$

$$\frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{k_1 [A]} \quad (4 \text{ б})$$

Для газоподібних учасників реакції можна записати:

$$pV = \nu RT p_A = [A] RT [A] = p_A / RT \quad (5)$$

Із врахуванням рівняння (5), рівняння (4 б) набуде вигляду:

$$\frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{RT}{p_A k_1} \frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{\text{const}}{p_A} \quad (6)$$

Таким чином в координатах $\frac{1}{k_{\text{еф}}} = f\left(\frac{1}{p_A}\right)$ повинна одержуватися лінійна залежність, котра дозволяє обчислити граничну константу при великих тисках. Це спостерігається дуже рідко і точне значення k_{∞} визначити дуже важко.

Якщо виходити з схеми Ліндемана, то між мономолекулярними і бімолекулярними реакціями нема принципової різниці. Залежно від умов (температури, тиску) і властивостей реагуючої системи (часу життя активного стану) будь-який процес, що активується подвійними зіткненнями, може відбуватися як за першим, так і за другим порядком.. При цьому швидкість мономолекулярної реакції не може перевищувати швидкості активації, тобто бімолекулярного процесу.

Прийнявши розподіл Максвела-Больцмана для системи з двома ступенями свободи можна обчислити максимально можливу швидкість мономолекулярної реакції:

$$w_{\text{гран}} = 4d^2 n^2 (\pi RT / M)^{1/2} N_A e^{-E/RT} \quad (7)$$

Для розкладу етилхлориду при тиску 100 мм рт. ст. і температурі 750 К $w_{\text{експ}} = 1,6 \cdot 10^{-9}$ моль/с·см³, а розрахована швидкість – $w_{\text{гран}} = 3,1 \cdot 10^{-15}$ моль/с·см³. Таким чином, дослідна швидкість в $5 \cdot 10^5$ раз перевищує граничну розраховану. Такі ж розбіжності спостерігаються і для інших мономолекулярних реакцій.

Теорія Гіншельвуда. Гіншельвуд першим звернув увагу на необхідність врахування внутрішніх станів свободи молекули, що зазнає мономолекулярного розкладу. В його теорії і ще більш виразно в наступних теоріях враховуються коливні складові внутрішньої енергії молекули: молекула розглядається як сукупність s осциляторів.

Теорія Гіншельвуда базується на двох положеннях:

1) Молекула стає здатною до мономолекулярного розкладу тільки в тому випадку, якщо на всіх коливних ступенях свободи молекули зосередиться деяка критична енергія E_a . Істотно, що не робиться ніякої переваги для зосередження певної долі енергії на деякій вибраній ступені свободи. 2) Досягнення сумарної енергії E_a є необхідною і достатньою умовою для активації. Відмінності в

реакційній здатності молекул, що володіють будь-яким надлишком енергії порівняно з E_a аж до ∞ , не розглядаються.

Число активних молекул в цій теорії дорівнює:

$$n_{A^*} = \frac{n_A}{(s-1)!} (E/RT)^{s-1} e^{-E/RT} \quad (8)$$

де s – число коливних ступенів свободи.

Всі активовані молекули є нерозрівнюваними, тому константа швидкості реакції k_{ε_i} , незалежно від значення ε_i , дорівнює деякій постійній величині λ .

Швидкість реакції за великих тисків дорівнює:

$$-\frac{dn_A}{d\tau} = \lambda n_{A^*} = \frac{\lambda n_A}{(s-1)!} (E/RT)^{s-1} e^{-E/RT} \quad (8)$$

(рівняння Гіншельвуда)

Це рівняння відрізняється від виразу з теорії зіткнень множителем $(E/RT)^{s-1}/(s-1)!$

Теорія Гіншельвуда дає хороше узгодження з експериментальними значеннями швидкостей реакції для обмеженого набору коливних ступенів свободи, наприклад, в реакції термічного розкладу хлоретану приводить до неправдоподібно великого теоретичного значення швидкості. Пояснюється це тим, що імовірно не всі ступені свободи приймають участь в активації молекули, бо розрив відбувається найчастіше по одному зв'язку. При цьому, якщо абстрагуватися від того, що число ступенів свободи вибирається довільно, то при перевірці відповідності теорії і експерименту виникає серйозне протиріччя. Якщо тільки деякі ступені свободи беруть участь в активації, то повинна бути врахована імовірність зосередження енергії на цих ступенях свободи. Ця імовірність у випадку руйнування одного зв'язку має значення порядку 10^{-4} - 10^{-5} . Це врахування звало б на ніщо узгодження теорії Гіншельвуда з дослідом.

Подальший розвиток теорії мономолекулярних реакцій йшов по лінії уточнення поняття активованої молекули. Очевидно, молекула, що володіє енергією, рівною або більшою від E_a , не завжди здатна до мономолекулярного перетворення. Активні тільки ті молекули, у яких надлишок енергії концентрується на певних зв'язках. Цей факт враховується в теоріях Касселя (1932 р) і Слетера (1939 р).

В теорії Касселя молекула розглядається як сукупність s гармонічних осциляторів, що володіють однаковою постійною частотою коливання ν і, отже, приймають і віддають енергію, кратну енергії кванта $h\nu$. Число гармонічних осциляторів приймається рівним числу коливних ступенів свободи. Для нелінійної N -атомної молекули

$$s = 3N - 6 \quad (9)$$

Активною молекулою буде така, у якої на одному певному осциляторі зосереджено число квантів, що дорівнює m . Для визначення числа активних молекул необхідно знайти імовірність зосередження m квантів на одному з s осциляторів за умови, що молекула в цілому володіє i квантами енергії. Тобто необхідно знайти імовірність такого розподілу, коли енергією $E = E_m =$

$m h \nu$ володіє один осцилятор, а енергією $E = (i - m) h \nu$ – всі інші осцилятори ($s-1$). Теорія Касселя дає для константи швидкості такий вираз:

$$k_{\infty} = A \exp(-E_m/RT) \quad (10)$$

Таким чином процес іде з енергією активації

$$E_m = N \varepsilon_m = N m h \nu \quad (11)$$

Цей результат справедливий лише тоді, коли швидкість реакції прямо пропорційна концентрації в першій степені, тобто коли реакція відбувається при великих тисках.

Для малих тисків значення енергії активації інше:

$$E_{акт} = E_m - (s - 1)RT \quad (12)$$

Зменшення енергії активації зі зменшенням тиску дозволяє зрозуміти, чому дослідні дані рідко узгоджуються з лінійною залежністю $1/k_{\text{еф}} = f(1/p_A)$ з теорії Лінденмана. Зменшення енергії активації призводить до збільшення значення $k_{\text{еф}}$ зі зменшенням тиску, що не узгоджується з рівнянням

$$\frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{RT}{k_1 p_A}.$$

В якісному відношенні теорія Касселя є значним кроком вперед порівняно з теорією Гіншельвуда. Однак в ній теоретично не визначений множник A в основному рівнянні ($k_{\infty} = A e^{-E_m/RT}$). Як і в теорії Гіншельвуда, співпадіння результатів теорії і експерименту відбувається тільки при підборі числа коливних ступенів свободи s , що не може не викликати певного незадоволення при обґрунтуванні застосовності теоретичних співвідношень до експерименту.

В теорії Слетера молекула розглядається як механічна система, що складається з N атомів, кожен з яких здійснює гармонічні коливання. Взаємодія молекул здійснюється тільки при зіткненні. В проміжки часу між зіткненнями кожен атом зберігає наявний в нього запас коливної енергії, перерозподіл якої можливий тільки в момент зіткнення. Активною молекулою є тільки та, в якій на одній або декількох координатах зосереджується енергія, котра дорівнює або є більшою від деякого критичного значення ε_A . При цьому в молекулі в цілому зосереджується енергія

$$E_{акт} = N \sum_i \varepsilon_i, \quad (13)$$

де сума береться за всіма коливними координатами молекули. Ця умова є необхідною, але недостатньою. Крім цієї умови необхідно, щоб відбулося зосередження енергії рівної або більшої від ε_A на певному зв'язку.

Виходячи з цих припущень, Слетер одержав формулу для константи швидкості за високих тисків (точніше для граничної константи за безмежно великих тисків):

$$k_{\infty} = \bar{v} e^{-E_{акт}/RT}, \text{ де} \quad (13)$$

$$\bar{v} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{3N-6} v_i^2}{3N-6} \right]^{1/2} \quad (14)$$

v_i – частоти нормальних коливань молекули.

Теорія Слетера дає тлумачення невизначеного в теорії Касселя множника A і розраховує його з експериментальних даних (за частотами коливань атомів в молекулі).

В граничному випадку малих тисків теорія Слетера також дає перехід до бімолекулярного закону і, подібно до теорії Касселя, пояснює ефект зменшення енергії активації зі зменшенням тиску. Для деяких реакцій розглядувана теорія призводить до задовільного узгодження теорії з експериментом.

Лекція № 6

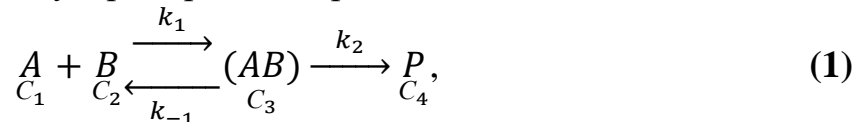
Тема: Кінетика реакцій в розчині.

План лекції

1. Кінетика реакцій в розчині. Дифузійний механізм кінетики.
2. Застосування теорії активованого комплексу до розчинів.
3. Напівемпіричні кореляційні співвідношення

1. Кінетика реакцій в розчині. Дифузійний механізм кінетики.

Розглянемо механізм реакцій в розчинах на основі теорії зіткнень. Механізм реакцій в розчині значно складніший, ніж у газовій фазі, оскільки молекули вихідних речовин стикаються не лише між собою, але і з молекулами розчинника, тому двом реагуючим молекулам важче зустрітися. Для цього вони повинні продифундувати скрізь шар розчинника. Але якщо вони зблизяться і утворять так звану пару зіткнень, то їм трудніше розійтися, бо цьому перешкоджатимуть оточуючі їх молекули розчинника (*клітковий ефект, ефект клітки*). Цей складний механізм можна замінити простішою кінетичною схемою, яка складається з двох послідовних стадій. Наприклад, для елементарної бімолекулярної реакції в розчині:



де (AB) – пара зіткнень; P – продукт реакції (або один із продуктів); C_1, C_2, C_3 і C_4 – концентрації відповідно речовин $A, B, (AB)$ і P в моль на 1 м^3 розчину.

Для того, щоб утворилася пара зіткнень (AB) , треба, щоб речовини A і B продифундували назустріч одна одній крізь шар розчинника, який їх розділяє; тому константа швидкості k_1 має дифузійний характер. За стаціонарного перебігу процесу швидкість утворення і розкладу пари зіткнення однакова і:

$$k_1 C_1 C_2 = k_{-1} C_3 + k_2 C_3 \quad (2)$$

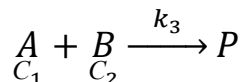
Звідси

$$C_3 = \frac{k_1 C_1 C_2}{k_{-1} + k_2} \quad (3)$$

і швидкість реакції дорівнює:

$$w = k_2 C_3 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} C_1 C_2 \quad (4)$$

Розглядаючи реакцію (1) як просту бімолекулярну (без врахування пари зіткнення),



одержимо формальний вираз для швидкості реакції:

$$w = k_3 C_1 C_2 \quad (5)$$

Порівнюючи праві частини в рівняннях (4) і (5), одержимо для константи швидкості:

$$k_3 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} \quad (6)$$

У першому граничному випадку при $k_{-1} \gg k_2$ одержимо:

$$k_3 = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 \cdot K \quad (7)$$

де K – константа рівноваги. Друга стадія реакції є лімітуючою.

В іншому граничному випадку при $k_2 \gg k_{-1}$, одержимо:

$$k_3 = k_1 \quad (8)$$

і лімітуючою стадією є дифузія речовин A і B назустріч одна одній через розчин. У другому граничному випадку існує зв'язок між константою швидкості k_3 і коефіцієнтами дифузії в розчині реагентів A і B . Припустимо для простоти, що молекула A нерухома, а молекула B дифундує до неї через сферичний шар розчину (мал. 1).

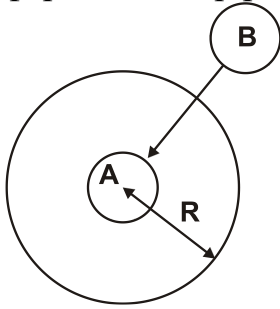


Рис. 1. Схематичне зображення дифузійного механізму кінетики реакції в розчині.

Тоді потік дифузії речовини B через поверхню сфери з радіусом r до молекули A визначається формулою:

$$J = 4\pi r^2 D_2 \frac{dn_2}{dr} = 4\pi r^2 D_2 N_A \frac{dC_2}{dr}, \quad (9)$$

де D_2 – коефіцієнт дифузії речовини B ; $n_2 = N_A C_2$ – число молекул речовини B в 1 м^3 розчину; dC_2/dr – градієнт концентрації речовини. Щоб визначити потік J , розділимо змінні r і C_2 і проінтегруємо рівняння (9) в межах від R^* до ∞ і від 0 до C_2 :

$$J = 4\pi r^2 D_2 N_A \frac{dC_2}{dr}, \quad J \cdot \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_2 N_A dC_2$$

$$J \int_{R^*}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_2 N_A \int_0^{C_2} dC_2 \quad (10)$$

де R^* – відстань між молекулами A і B при утворенні пари зіткнення. Для спрощення вважають, що розчин достатньо розведений і в процесі дифузії молекул B до молекули A крізь шар розчину вони не зустрічаються з іншими молекулами A і тому потік J має постійне значення. У результаті інтегрування рівняння (10) одержують:

$$J = 4\pi R^* D_2 N_A C_2 \quad (11)$$

Швидкість реакції, що контролюється дифузією, визначається швидкістю потоку молекул B до молекули A . При цьому швидкість реакції w дорівнює числу пар зіткнення, які утворюються за 1 с в 1 м^3 розчину:

$$\frac{dn_3}{d\tau} = N_A \frac{dC_3}{d\tau} = N_A w = J n_1 \quad (12)$$

де $n_1 = N_A C_1$ – число молекул A в 1 м^3 розчину. Підставивши значення J з (11) в (12), отримаємо:

$$N_A w = J n_1 = N_A C_1 4\pi R^* D_2 N_A C_2$$

$$w = 4\pi R^* D N_A C_1 C_2 \quad (13)$$

де $D = D_1 + D_2$ (D_1 – коефіцієнт дифузії молекул речовини A , D_2 – коефіцієнт дифузії молекул речовини B). Прирівнюючи праві частини рівнянь (13) і (5) $\{w = k_3 C_1 C_2\}$, одержимо для k_3 вираз:

$$k_3 = 4\pi R^* D N_A \quad (14)$$

Цей вираз можна перетворити, якщо для D_1 і D_2 використати

співвідношення Стокса – Ейнштейна:

$$D_1 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_1} \quad D_2 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_2} \quad (15)$$

і прийняти, що $R_1 = R_2 = 0,5R^*$. Тоді

$$D = D_1 + D_2 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_1} + \frac{k_B T}{6\pi\eta R_2} = \frac{2k_B T}{3\pi\eta R^*}$$

$$D = \frac{2k_B T}{3\pi\eta R^*} \quad (16)$$

де η – коефіцієнт в'язкості розчину.

Підставляючи (16) в (14), одержимо:

$$k_3 = 4\pi R^* N_A \frac{2k_B T}{3\pi\eta R^*}$$

$$k_3 = \frac{8N_A k_B T}{3\eta} = \frac{8RT}{3\eta} \quad (17)$$

де $R = N_A k_B$ – універсальна газова стала. Таким чином, у розглянутому граничному випадку, коли $k_{-1} \gg k_2$ константа швидкості реакції в розчині не залежить від природи реагуючих молекул, а тільки від в'язкості розчинника.

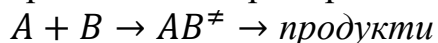
2. Застосування теорії активованого комплексу до розчинів.

До кінетики реакцій в розчинах при застосуванні теорії активованого комплексу треба врахувати вплив розчинника на реагуючі частинки, оскільки при цьому змінюються енергія активації, стеричний фактор і трансмісійний коефіцієнт. З допомогою формального термодинамічного підходу можна наближено врахувати вплив розчинника на швидкість реакції через коефіцієнти активності реагентів.

Розглянемо спочатку вплив розчинника на елементарну реакцію між молекулами. При цьому врахуємо, що закон швидкості по'язаний з концентраціями реагуючих речовин, а константа рівноваги – з активностями молекул. Тому основне рівняння теорії активованого комплексу виражають через концентрації:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{C^\ddagger}{C_A C_B} \quad (1)$$

Для бімолекулярної елементарної реакції:



Константа швидкості (при $\chi = 1$) дорівнює:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{C^\ddagger}{C_A C_B} \quad (2)$$

Оскільки термодинамічна константа рівноваги в розчині виражається через активності:

$$K_a^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{C^\ddagger}{C_A C_B} \cdot \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} \quad (3)$$

Звідси

$$\frac{C^\ddagger}{C_A C_B} = K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \quad (4)$$

Підставивши рівняння (4) у рівняння (2), отримаємо:

$$k = \frac{kT}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \quad (5)$$

За умови $\gamma_A = \gamma_B = \gamma^\ddagger = 1$ рівняння (5) набуде вигляду

$$k_0 = \frac{kT}{h} K_a^\ddagger \quad (6)$$

де k_0 – константа швидкості реакції, коли коефіцієнти активності дорівнюють одиниці.

Між константами k і k_0 існує співвідношення:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \quad (7)$$

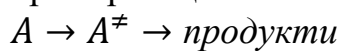
З цим випадком зустрічаються, наприклад, коли одна і та ж реакція може проводитися як в газовій фазі (k_0), так і в розчині (k).

Якщо вихідні речовини A і B є молекулами і, крім того прийняти $\gamma_A = \gamma_B = \gamma^\ddagger = \gamma$, то з виразу (7) одержують, що

$$k = k_0 \gamma \quad (8)$$

Це означає, що для бімолекулярних реакцій між молекулами константи швидкості реакцій при проведенні її в газовій фазі і в розчині різні.

Для мономолекулярної реакції:



одержимо аналогічне співвідношення:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A}{\gamma^\ddagger} \quad (9)$$

Якщо речовина A знаходиться в молекулярній формі в розчині і $\gamma_A = \gamma^\ddagger = \gamma$, то з рівняння (9) одержують і $k = k_0$, тобто для мономолекулярної реакції теорія активованого комплексу передбачає слабку взаємодію розчинника і його природи на кінетику реакції, якщо конфігурація активованого комплексу мало відрізняється від вихідних молекул.

Експеримент у багатьох випадках підтверджує теорію. Наприклад, мономолекулярна реакція розкладу N_2O_5 в газовій фазі за 293 К має константу швидкості $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. При проведенні цієї реакції в хлороформі, дихлоретані, нітрометані, рідкому бромі і тетрахлорметані константи швидкості за 293К дорівнюють відповідно $3,7 \cdot 10^{-5}$; $4,2 \cdot 10^{-5}$; $3,1 \cdot 10^{-5}$; $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. У випадку бімолекулярних елементарних реакцій перенесення реакції з газової фази в розчин, а також зміна природи розчинника, як правило, помітно впливає на константу швидкості реакції.

Важливе підтвердження теорія абсолютних швидкостей одержала для реакцій між іонами в розчинах сильних електролітів, тому що в цьому випадку коефіцієнти активності можна обчислити з теорії сильних електролітів Дебая-Хюккеля. Якщо розчин електроліту розведений, то коефіцієнти активності можна виразити наближено з допомогою наближеного закону Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (10)$$

де A – теоретичний коефіцієнт, який для водних розчинів за температури

298 К дорівнює 0,509; z_i – заряд i -го іона; I – іонна сила розчину.

$$I = 0,5 \cdot (z_1 C_1 + z_2 C_2 + \dots + z_i C_i) \quad (11)$$

Якщо в реакції $A + B \rightarrow AB^\ddagger \rightarrow$ продукти, вихідні речовини A і B є іонами з зарядами z_A і z_B , то коефіцієнти активності в рівнянні (7) можна наближено виразити з рівняння (10), припускаючи, що заряд активованого комплексу дорівнює алгебраїчній сумі $z_A + z_B$ зарядів реагуючих іонів:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^\ddagger \quad (12)$$

або

$$\lg k = \lg k_0 + A\sqrt{I}[-z_A^2 - z_B^2 + (z_A + z_B)^2] \quad (13)$$

звідси

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2Az_A z_B \sqrt{I} \quad (14)$$

Таким чином, з теорії АК випливає, що якщо в бімолекулярній реакції в розчині беруть участь два іони з однаковими зарядами $z_A z_B > 0$, то $\lg(k/k_0) > 0$ і константа швидкості реакції збільшується з ростом іонної сили розчину. Якщо ж заряди іонів протилежні $z_A z_B < 0$, то і константи швидкості зменшуються з ростом іонної сили. Крім того, з рівняння (14) графік в координатах $\lg(k/k_0) = f(\sqrt{I})$ в достатньо розведених розчинах повинен зображатися прямими лініями, які виходять з початку координат, причому чим більший добуток $z_A \cdot z_B$, тим більший повинен бути кут нахилу цих прямих. Дослідні дані добре підтверджують передбачення теорії (рис. 2).

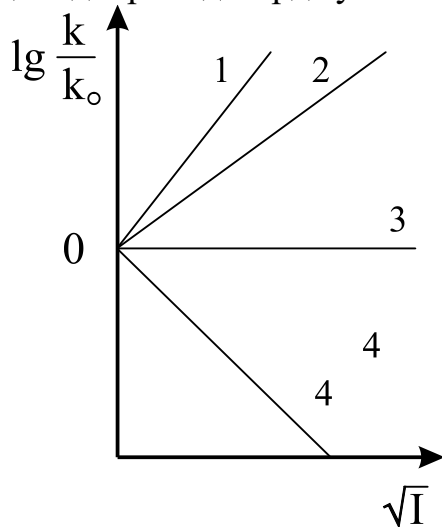


Рис. 2. Вплив іонної сили розчину на константу швидкості реакції між іонами різної зарядності:

$$1 - z_A z_B = (+2) \cdot (+2) = +4$$

$$2 - z_A z_B = (+2) \cdot (+1) = +2$$

$$3 - z_A z_B = (0) \cdot (-1) = 0$$

$$4 - z_A z_B = (+2) \cdot (-1) = -2$$

Вплив іонної сили розчину на константу швидкості реакції між іонами через зміну коефіцієнта активності іонів в розчинах сильних електролітів називається первинним сольовим ефектом. В реакціях із участю одного з іонів слабого електроліту сторонній електроліт також може впливати безпосередньо на його концентрацію і, отже, на швидкість реакції. Таке явище називається вторинним сольовим ефектом.

3. Напівемпіричні кореляційні співвідношення

Теоретичний розрахунок швидкості реакцій утруднений через відсутність достовірних і точних даних про будову і властивості активованого комплексу, визначення яких методами квантово-хімічних обчислень у більшості випадків неможливе. Для спрощеного розрахунку швидкостей реакцій часто

використовують ряд наближених лінійних співвідношень між властивостями подібних за будовою органічних молекул, які беруть участь в однотипних реакціях. Такі співвідношення підтверджуються дослідом і якісно пояснюються, хоч строго доведені не можуть бути, а тому називаються напівемпіричними. Існує цілий ряд кореляційних напівемпіричних співвідношень, справедливих для окремих типів реакцій і для подібних речовин.

Одне з таких співвідношень встановлено для реакцій з участю молекул мета- і пара- замічених похідних бензолу типу RC_6H_4L , де L – реакційний центр, група атомів, що беруть безпосередню участь в реакції (COOH, NH_2 і т.п.); R – замісник, група, яка може замінюватися на іншу (H, CH_3 , NO_2 і ін.). При заміні одного замісника іншим змінюються хімічні зв'язки і перерозподіляється електронна густина в молекулі, що торкається не тільки атомів, найближчих до замісника, але і реакційного центру. Властивість замісника відтягувати електрони від реакційного центру характеризується деякою величиною σ , яка визначається із співвідношення Гамета

$$\lg \frac{k_k}{k_0} = \sigma \quad (1)$$

де k_k і k_0 – константи дисоціації заміщеної і незаміщеної бензойної кислоти відповідно.

Очевидно, чим більше відтягування електронної густини від групи COOH (реакційний центр), тим легшою є дисоціація з відривом протона $RC_6H_4COOH \rightleftharpoons RC_6H_4COO^- + H^+$ і тим більшою є величина σ .

Властивість замісника відтягувати електронну густину припускається незмінною, а вплив цього явища на швидкість реакції залежить від її типу і умов реакції. Якщо для кислотної дисоціації і ще для деяких реакцій відтягування електронної густини від реакційного центру призводить до полегшення процесу, то в інших випадках це, навпаки, гальмує реакцію. Тому в загальному випадку константа швидкості реакції може з ростом σ як зростати, так і зменшуватися, що відображається рівнянням Гамета-Тафта:

$$\lg \frac{k_k}{k_0} = \rho \sigma \quad (2)$$

яке містить константи швидкості реакції з участю заміщеної (k_k) і незаміщеної (k_0) сполук, а також додаткову величину ρ , яка характеризує здатність молекули відображати вплив замісника з певним значенням σ на швидкість реакції. Для реакцій типу кислотної дисоціації, які полегшуються із зменшенням електронної густини на реакційному центрі, величина ρ позитивна, в реакціях, які ведуть себе протилежним чином – $\rho < 0$.

Характерно, що для конкретної реакції і заданих умов її перебігу ρ постійна і не залежить від замісника. Тому, визначивши σ за дисоціацією відповідних кислот і знаючи константу швидкості k_k реакції, можна знайти константу швидкості цієї реакції з участю заміщеної сполуки з іншим замісником. За відомих значень k_k , k_0 і σ рівняння (2) можна використати для знаходження величини ρ .

Рівняння Гамета-Тафта рівносильне припущенню про лінійне

співвідношення між енергіями Гіббса активації однакових сполук в різних реакціях.

$$\frac{k_k}{k_0} = e^{-\frac{\Delta G^* - \Delta G_0^*}{RT}} \quad (3)$$

або

$$\frac{\Delta G_0^* - \Delta G^*}{RT} = 2,3\rho\sigma \quad (4)$$

Нехай $\Delta G_{0,1}^*$ і ΔG_1^* – енергія активації Гіббса відповідно незаміщеної і заміщеної сполук в деякій реакції з константою ρ_1 , а $\Delta G_{0,2}^*$ і ΔG_2^* – аналогічні величини для іншої реакції з константою ρ_2 . Якщо поділити вираз $\frac{\Delta G_0^* - \Delta G^*}{RT} = 2,3\rho\sigma$ для першої реакції (з індексом 1) на аналогічний для іншої реакції (з індексом 2), то одержиться

$$\frac{\Delta G_{0,1}^* - \Delta G_1^*}{\Delta G_{0,2}^* - \Delta G_2^*} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (5)$$

звідси

$$\Delta G_1^* = \frac{\rho_1}{\rho_2} \Delta G_2^* + \left(\Delta G_{0,1}^* - \frac{\rho_2}{\rho_1} \Delta G_{0,2}^* \right) \quad (6)$$

Враховуючи, що ρ_1/ρ_2 і величина, що стоїть в дужках, не залежать від виду замісника, роблять висновок про лінійну залежність енергії активації Гіббса однакових сполук в різних реакціях.

Ще одним прикладом напівемпіричного рівняння є співвідношення лінійності Бренстеда-Поляні між енергією активації і тепловим ефектом реакції:

$$E = E_0 + \alpha\Delta H, \quad (7)$$

де E_0 і α – константи для однотипних реакцій, які зазнають подібних змін в хімічних зв'язках молекул при утворенні активованого комплексу і продуктів реакції.

Іншим прикладом напівемпіричних співвідношень є компенсаційний ефект, який полягає в такому впливі розчинника і інших факторів на величини ΔH^* і ΔS^* , які мають протилежний вплив на ΔG^* , що ΔG^* залишається майже незмінною. Наприклад, з ростом взаємодії активованого комплексу з розчинником знижується енергія активації. Але, оскільки комплекс при цьому стає складнішим за будовою, його ентропія теж падає, а $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ майже не змінюється.

Якщо позначити величину ΔG^* через B і вважати її постійною, то одержується рівняння

$$\Delta H^* = B + T\Delta S^*, \quad (A)$$

що вказує на лінійну залежність ΔH^* і ΔS^* . Компенсаційний ефект може бути записаний рівнянням:

$$\ln k_0 = \ln \lambda_1 + \lambda_2 E, \quad (B)$$

де λ_1 і λ_2 – константи, що виражають лінійну залежність логарифму компонентів від енергії активації, а також з допомогою рівноцінного рівняння

$$k_0 = \lambda_1 e^{\lambda_2 E} \quad (B)$$

Останнє рівняння може бути одержане із (A) :

$$k_0 = X \frac{RT}{N_F h} e^{\frac{\Delta H^* - B}{RT}} = \lambda_1 e^{-\lambda_2 E},$$

де $\lambda_1 = X \frac{RT}{N_A h} e^{\frac{-B}{RT}}$ і $\lambda_2 = \frac{1}{RT}$ – константи.

Лекція № 7

Тема: Кінетика гетерогенних реакцій.

План лекції

1. Гетерогенні процеси при нестационарній дифузії.
2. Гетерогенні процеси при стаціонарній конвективній дифузії.
3. Топохімічні реакції.

1. Гетерогенні процеси при нестационарній дифузії.

Гетерогенні процеси протікають на межі двох фаз. Прикладами таких реакцій можуть служити процеси розчинення, кристалізації, випаровування, конденсації, хімічні реакції на межі двох фаз, електрохімічні процеси на межі електрод // розчин електроліту і гетерогенний каталіз. Гетерогенні процеси протікають на межі між різними фазами: тверда-тверда, тверда-рідка, тверда-газоподібна, рідка-рідка і рідка-газоподібна.

Гетерогенний процес складається з декількох стадій:

- доставка реагента з розчину до поверхні твердого тіла;
- хімічна реакція на поверхні твердого тіла;
- відвід продуктів реакції від поверхні в глибину розчину.

Можуть бути і інші стадії. Наприклад, додаткове хімічне перетворення вихідної речовини в розчині, асоціація або дисоціація молекул, зміна складу компонента тощо. Кожна з цих стадій може бути лімітуючою, тобто мати найменшу константу швидкості і створювати найбільший опір процесу.

Розглянемо гетерогенний процес, що лімітується стадією доставки речовини до реакційної межі фаз. Доставка речовини до межі двох фаз може здійснюватись за рахунок конвекції і дифузії. **Конвекцією** називається переміщення всього середовища в цілому. Конвекція розчину на межі з твердою поверхнею може відбуватися через різну густину розчину в об'ємі розчину і поблизу поверхні твердого тіла, що викликається неоднаковою концентрацією або температурою розчину. Конвекцію можна створити також переміщенням твердого тіла в розчині або розчину поблизу поверхні твердого тіла (обертання твердого тіла, перемішування розчину). **Дифузією** називається переміщення молекул речовини в нерухомому середовищі під впливом градієнту концентрації. **Швидкістю дифузії** називається кількість речовини, що проходить через поперечний переріз за одиницю часу. Кількісні закономірності дифузії описуються двома рівняннями Фіка. Згідно з першим рівнянням Фіка швидкість дифузії пропорційна площі поперечного перерізу і градієнту концентрації:

$$\frac{dm}{d\tau} = DS \frac{dC}{dx}, \quad (1)$$

де D – коефіцієнт пропорційності (коефіцієнт дифузії), $\text{м}^2/\text{с}$.

Якщо прийняти $S = 1 \text{ м}^2$ і $dC/dx = 1 \text{ моль}/\text{м}^4$, то

$$D = \frac{dm/d\tau}{S(dC/dx)},$$

Тобто, коефіцієнт дифузії дорівнює швидкості дифузії через перетин площею 1 м^2 при градієнті концентрації $1 \text{ моль}/\text{м}^4$. В рівнянні (1) вважається,

що речовина дифундує в напрямку, протилежному напрямку осі x , тому похідна dC/dx позитивна.

Зі збільшенням температури коефіцієнт дифузії речовини в розчині зростає, оскільки в'язкість розчинника зменшується. Залежність коефіцієнта дифузії від температури одержується в такий спосіб. Динамічна в'язкість експоненціально залежить від температури:

$$\eta = \eta_0 e^{E_\eta/RT} \quad (2)$$

де η_0 – коефіцієнт, який наближено можна вважати незалежним від температури; E_η – енергія активації в'язкого течіння рідини. Для залежності між коефіцієнтом дифузії і коефіцієнтом опору Ейнштейн одержав наближене співвідношення:

$$D = \frac{kT}{\bar{r}} \quad (3)$$

де \bar{r} – коефіцієнт опору, тобто коефіцієнт пропорційності між силою, що діє на рухоме тіло, і його швидкістю.

Для кулі радіусом \bar{R} , яка переміщується в неперервному середовищі, Стокс одержав вираз:

$$\bar{r} = 6\pi\bar{R}\eta \quad (4)$$

Якщо підставити (4) в (3), то одержується рівняння Стокса-Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\bar{R}\eta N_A} \quad (5)$$

Незважаючи на те, що рух молекули в розчині досить сильно відрізняється від руху кулі в неперервному середовищі, рівняння (5) достатньо добре передає залежність коефіцієнта дифузії від різних факторів, зокрема, від температури. Враховуючи (2), одержують з рівняння (5) (вважаючи наближено $E_D \approx E_\eta$):

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \quad (6)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT}, \quad (7)$$

де

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi\bar{R}\eta_0 N_A}. \quad (8)$$

Експеримент підтверджує лінійну залежність $\ln D = f(1/T)$. При зміні температури на 1 К коефіцієнт дифузії багатьох речовин змінюється на 3 – 4 %.

Друге рівняння Фіка можна вивести, якщо розглянути два поперечних перетини з площами по 1 м^2 на відстані dx один від одного. Якщо швидкість дифузії через перший перетин дорівнює $D \cdot (dC/dx)$, то через другий перетин на відстані dx (у напрямку дифузії речовини) вона дорівнює: $D \cdot \frac{d(C-dC)}{dx}$. Відстань dx частинка пройде (продифундує) за час $d\tau$. Звідси зміна концентрації речовини в елементі об'єму за одиницю часу дорівнює (для лінійної дифузії в напрямку, протилежному x):

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{D \frac{dC}{dx} - D \frac{d(C-dC)}{dx}}{dx} \quad (9)$$

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (\text{друге рівняння Фіка}) \quad (10)$$

Якщо дифузія відбувається в просторі, то друге рівняння Фіка набуває вигляду

$$\frac{dC}{d\tau} = D\nabla^2 C \text{ (друге рівняння Фіка)} \quad (11)$$

$$\nabla^2 C = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \text{ (оператор Лапласа)} \quad (12)$$

Задаючи початкові і граничні умови, можна шляхом інтегрування другого рівняння Фіка (10) або (11) одержати вираз для швидкості гетерогенного процесу, що лімітується процесом дифузії.

Розрізняють дифузію лінійну і просторову; безмежну і обмежену; стаціонарну і нестаціонарну. Лінійна дифузія відбувається в одному напрямку; просторова – в різних напрямках. Дифузія називається безмежною, якщо фронт дифузії в процесі гетерогенної реакції не встигає досягнути границі системи; дифузія є обмеженою, якщо вона досягає границь системи. Під фронтом дифузії розуміється границя всередині розчину, де ще не помітні (із заданою точністю) зміни в концентрації, викликані процесом дифузії. При стаціонарній дифузії концентрація речовини в будь-якій даній точці простору не змінюється з часом; при нестаціонарній – змінюється.

Для нестаціонарної лінійної напівбезмежної дифузії, коли речовина дифундує, наприклад, вздовж довгої циліндричної трубки, а реагуючою твердою поверхнею є дно цього циліндра, початкові і кінцеві умови будуть наступними. В початковий момент часу, коли реакція на поверхні ще не почалась, концентрація речовини поблизу поверхні C^s дорівнює її концентрації C_0 в об'ємі розчину: $\tau = 0$ і $C^s = C_0$ (початкова умова). Якщо реакція на поверхні відбувається дуже швидко, то в будь-який момент часу після початку процесу концентрація біля поверхні дорівнює нулю: $\tau > 0$ і $C^s = 0$ (перша гранична умова). Крім того, при напівбезмежній дифузії концентрація в глибині розчину повинна залишатися постійною: $\tau > 0$; $x = \infty$; $C(x, \tau) = C_0$ (друга гранична умова). Розв'язок другого рівняння Фіка за цих початкових і граничних умов має вигляд:

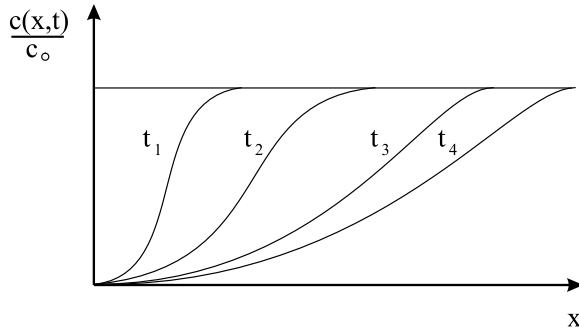
$$C(x, \tau) = C_0 \frac{z}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}_z \quad (13)$$

$$\operatorname{erf}_z = \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (14)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} = \infty \quad (15)$$

де $C(x, \tau)$ – концентрація речовини в даній точці на відстані від поверхні твердого тіла x в момент часу τ ; erf_z – інтеграл похибок; z – змінна інтегрування, яка змінюється від 0 до ∞ .

Інтеграл похибок erf_z розв'язується тільки наближеними методами інтегрування і його значення приводяться в спеціальних таблицях для різних значень верхньої межі інтегрування z . При $z = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} = \infty$, (тобто при $x = \infty$ або $\tau = 0$) $\operatorname{erf}_z = \sqrt{\pi}/2$ і отже, $C(x, \tau) = C_0$ згідно з другою граничною і початковою умовою.



На рисунку представлена зміна відносної концентрації речовини $C(x, \tau)/C_0$ з відстанню x від поверхні твердого тіла в різні проміжки часу $\tau_1 - \tau_4$. Процес дифузії є нестационарним; при даному значенні x концентрація $C(x, \tau)$ зменшується з часом.

При цьому фронт дифузії з бігом часу віддаляється від реагуючої поверхні, тобто товщина дифузійного шару з часом збільшується. Дифузія вважається напівбезмежною, поки фронт дифузії за час гетерогенного процесу не дійде (в розглянутому випадку) до кінця трубки з розчином.

Швидкість гетерогенного процесу, що лімітується процесом дифузії, за першим законом Фіка описується виразом (на одиницю поверхні):

$$w = \frac{1}{(-1)s} \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{x=0} = D \left(\frac{dC(x, \tau)}{dx} \right)_{x=0} \quad (16)$$

Початок координат $x = 0$ поміщують на поверхню твердого тіла, вісь x направляють всередину розчину.

Знайдемо похідну від виразу (13):

$$C(x, \tau) = C_0 \frac{z}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}_z$$

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} = C \frac{2 \partial \operatorname{erf}_z}{\sqrt{\pi} \partial x} = C \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right)^2} \frac{1}{2\sqrt{D\tau}} \quad (17)$$

При $x = 0$ рівняння (17) перетворюється до вигляду:

$$\left(\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} \quad (18)$$

Підставляючи (18) в (16), одержують рівняння для швидкості нестационарного гетерогенного процесу, контрольованого лінійною напівбезмежною дифузиею (рівняння Котреля):

$$w = D \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\tau}} C_0 \quad (19 \text{ а})$$

$$w = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\tau}} C_0 \quad (19 \text{ б})$$

Після досить великого часу від початку реакції швидкість дифузії падає практично до нуля. На графіку в координатах $w - \frac{1}{\sqrt{\tau}}$ експериментальні точки за рівнянням (19 б) повинні розташуватися на прямій, що виходить з центру координат.

Розглянемо нестационарну сферичну напівбезмежну дифузію, коли реагуючою твердою поверхнею є сфера і швидкість процесу визначається дифузиею з розчину до цієї поверхні. Гетерогенний процес будемо вважати швидким і концентрацію речовини біля поверхні приймаємо рівною нулю. При

цьому початкова і дві граничні умови мають наступний вигляд: при $\tau = 0$ $C^s = C_0$; при $\tau > 0$ $C^s = 0$ і $C(\infty, \tau) = C_0$.

При цих початкових і граничних умовах розв'язують друге рівняння Фіка (10). Швидкість даного гетерогенного процесу може бути представлена рівнянням:

$$w = D \left(\frac{\partial C(R,t)}{\partial R} \right)_{R=r} \quad (20)$$

Кінцевий вираз:

$$w = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{C}{\sqrt{\tau}} + \frac{DC}{r}, \quad (21)$$

де r – радіус сфери.

З останнього рівняння видно, що для нестационарної напівбезмежної сферичної дифузії після тривалого часу ($\tau \rightarrow \infty$) швидкість гетерогенного процесу на сферичній поверхні прямує до деякого постійного значення: $w_{\tau \rightarrow \infty} = DC/r$.

Залежність $w = f(1/\sqrt{\tau})$ є лінійною. При $1/\sqrt{\tau} = 0$ ця пряма відсікає на осі ординат відрізок, що дорівнює DC/r . Знаючи залежність кількості прореагованої речовини від часу, можна визначити коефіцієнт дифузії реагента в розчині, якщо відома величина площі поверхні твердого тіла.

2. Гетерогенні процеси при стаціонарній конвективній дифузії.

Гетерогенні процеси при стаціонарній конвективній дифузії здійснюються в розчинах, що перемішуються. Згідно з законами гідродинаміки потік рідини поблизу поверхні твердого тіла гальмується, причому шар рідини молекулярних розмірів, що безпосередньо примикає до поверхні, міцно утримується на ній і не переміщується відносно неї; якщо розчин переміщується відносно реагуючої поверхні твердого тіла, то реагент доставляється з розчину до неї за рахунок конвекції і конвективної дифузії.

Математичні вирази для швидкості гетерогенних процесів при стаціонарній конвективній дифузії одержуються звичайно дуже складними. Тому розглянемо спочатку наближену теорію стаціонарної конвективної дифузії Нернста. Припустимо, що поблизу поверхні твердого тіла навіть за наявності конвекції в розчині є гіпотетичний нерухомий шар товщиною в декілька тисяч молекулярних розмірів, так званий ефективний дифузійний шар товщиною δ , через який транспорт речовини до поверхні твердого тіла здійснюється тільки за рахунок дифузії. Будемо вважати, що всередині шару δ конвекція відсутня (мал. 2а). Концентрація речовини в ефективному дифузійному шарі на межі з розчином дорівнює концентрації C_0 в об'ємі розчину. А всередині дифузійного шару концентрація речовини падає поблизу поверхні твердого тіла до деякої величини C^s . Ефективна товщина дифузійного шару не має фізичного змісту і являє собою емпіричний коефіцієнт. Уявлення про ефективну товщину дифузійного шару дозволяє вважати, що речовина доставляється до реагуючої поверхні тільки за рахунок дифузії.

Встановимо залежність концентрації реагуючої речовини всередині ефективного дифузійного шару від відстані до твердої поверхні. Умова стаціонарності при лінійній дифузії запишеться як

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \text{const},$$

при цьому другий закон Фіка (10) набуває вигляду:

$$D = \frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \text{const} = \frac{C_0 - C^s}{\delta} \quad (22)$$

З цього рівняння випливає, що концентрація реагуючої на поверхні речовини змінюється всередині ефективного дифузійного шару лінійно з відстанню від поверхні твердого тіла.

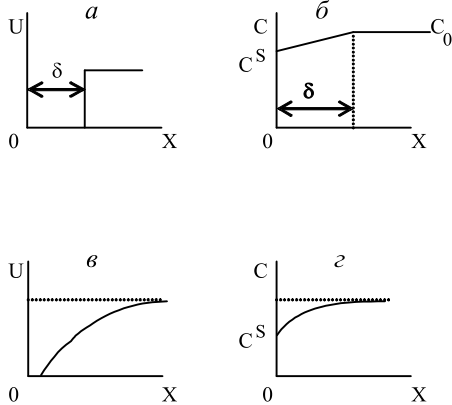


Рис. 2. Зміна швидкості потоку розчину (а, в), що тече вздовж поверхні, і концентрації реагента в розчині (б, г) з відстанню від реакційної поверхні твердого тіла при протіканні гетерогенної реакції, що лімітується процесом стаціонарної конвективної дифузії.

Підставляючи рівняння $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0 - C^s}{\delta}$ в рівняння $\frac{dm}{d\tau} = Ds \frac{dC}{dx}$, одержуємо рівняння для швидкості стаціонарного гетерогенного процесу, що лімітується процесом дифузії,

$$w = -\frac{1}{s} \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{x=0} = \beta (C_0 - C^s) \quad (23)$$

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \quad (24)$$

де s – площа поверхні твердого тіла, на якій відбувається гетерогенна реакція; β – коефіцієнт масопередачі; D – коефіцієнт дифузії.

Якщо реакція на поверхні відбувається дуже швидко, то можна прийняти $C^s = 0$, при цьому замість рівняння (23) одержують:

$$w = \beta C_0 \quad (25)$$

В даному випадку швидкість стаціонарного гетерогенного процесу лімітується дифузиею і підкоряється рівнянню реакцій першого порядку.

Підставляючи $w = -\frac{1}{s} \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{x=0}$ і $C_0 = \frac{n_0}{V}$ в рівняння (25), розділяючи змінні і інтегруючи в межах від m_0 до m_τ і від 0 до m_0 , одержують:

$$\ln \frac{m_\tau}{m_0} = -\beta' \tau \quad (26)$$

$$\beta' = \frac{s\beta}{V} = \frac{sD}{V\delta}, \quad (27)$$

де m_0 і m_τ – кількість речовини в розчині відповідно в початковий момент часу і через час τ перебігу стаціонарного гетерогенного процесу; V – об'єм розчину. За рівнянням (26) можна обчислити кількість речовини, що прореагувала на межі фаз за час τ :

$$\begin{aligned} \ln \frac{m_\tau}{m_0} &= -\beta'\tau \\ \frac{m_\tau}{m_0} &= e^{-\beta'\tau} \\ 1 - \frac{m_\tau}{m_0} &= 1 - e^{-\beta'\tau} \\ m_0 - m_\tau &= m_0(1 - e^{-\beta'\tau}) \end{aligned} \quad (28)$$

Товщина ефективного дифузійного шару δ обчислена за рівняннями (26) і (27) має значення від 0,1 до 0,01 мм.

При розчиненні твердого тіла в перемішуваному розчині біля поверхні твердого тіла підтримується концентрація C_n насиченого розчину, а всередині розчину концентрація дорівнює $C_0 < C_n$. При цьому для швидкості розчинення твердого тіла замість рівняння (23) $w = -\frac{1}{s} \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{x=0} = \beta(C_0 - C^s)$ одержується рівняння:

$$w = \beta(C_n - C_0) \quad (29)$$

При $C_0 = 0$ це рівняння має вигляд

$$w = \beta C_n \quad (30)$$

Цьому рівнянню підкоряється також стаціонарний процес розчинення газу в рідині, що перемішується, якщо доставка газу з газової фази до поверхні рідини не лімітує процес.

В дійсності, в перемішуваній рідині нерухомий шар відсутній і здійснюється процес конвективної дифузії (мал. 2 в, г). Тому для теоретичного розрахунку кількості речовини, що доставляється до реагуючої поверхні, треба враховувати не тільки дифузію, але і конвекцію. При цьому розрізняють ламінарний і турбулентний рух потоку рідини. При турбулентному русі потоку рідини в речовині з'являються завихрення. Закономірності конвективної дифузії при ламінарному і турбулентному режимах руху потоку рідини різні.

Математичні співвідношення конвективної дифузії, як правило, достатньо складні. Тільки в деяких випадках вдається одержати простіші вирази. Так, для швидкості гетерогенного процесу на поверхні обертового диску при конвективній дифузії і ламінарному потоці руху одержано вираз:

$$w = -\frac{1}{s} \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{x=0} = 3,9 \cdot 10^{-8} D^{2/3} \left(\frac{\rho}{\eta} \right)^{1/6} m^{1/2} C_0 \quad (31)$$

де s – поверхня, m^2 ; m – кількість речовини, моль; ρ – густина розчину, $г/м^3$; η – динамічна в'язкість розчину, $Па \cdot с$; m – число обертів диска, $с^{-1}$; D – коефіцієнт дифузії, $м^2/с$; C_0 – концентрація реагента в розчині, $моль/м^3$; $3,9 \cdot 10^{-8}$ – теоретичний коефіцієнт. Обертовий диск обертається навколо осі, що проходить через центр диска перпендикулярно до нього; одна сторона (верхня) диску ізолюється від зіткнення з розчином. Особливістю обертового диску є рівнодоступність його поверхні для дифузії речовини з розчину. Це означає, що кількість речовини, що доставляється дифузиею до будь-якої точки поверхні обертового диска протягом даного часу, однакова. З останнього рівняння можна вирахувати швидкість гетерогенного процесу на обертовому диску без

використання яких-небудь емпіричних констант на відміну від рівняння $w = \beta C_0$.

В теорії конвективної дифузії роз'яснюється зміст ефективної товщини дифузійного шару. Із порівняння рівнянь $w = 3,9 \cdot 10^{-8} D^{2/3} \left(\frac{\rho}{\eta}\right)^{1/6} m^{1/2} C_0$ і $w = \beta C_0 = \frac{D}{\delta} C_0$ одержують вираз для ефективної товщини дифузійного шару δ (м) на обертовому диску:

$$\begin{aligned} \frac{D}{\delta} C_0 &= 3,9 \cdot 10^{-8} D^{2/3} \left(\frac{\rho}{\eta}\right)^{1/6} m^{1/2} C_0 \\ \frac{D}{\delta} &= 3,9 \cdot 10^{-8} D^{2/3} \left(\frac{\rho}{\eta}\right)^{1/6} m^{1/2} \\ \delta &= \frac{D^{1/3}}{3,9 \cdot 10^{-8} m^{1/2}} \left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{1/6} \end{aligned} \quad (32)$$

Як видно, ефективна товщина дифузійного шару згідно з теорією конвективної дифузії являє собою комбінацію фізико-хімічних величин: D , m , η і ρ . Узгодження теорії стаціонарної дифузії Нернста з дослідом пояснюється тим, що швидкість гетерогенного процесу, як і в теорії конвективної дифузії, пропорційна концентрації речовини в розчині, а значення ефективної товщини дифузійного шару входить в теорію як емпіричний коефіцієнт. Зараз теоретичні вирази для швидкості стаціонарних гетерогенних процесів, що лімітуються конвективною дифузією, одержані також для струменя, що набігає на край тонкої пластинки, для потоку рідини всередині циліндричної трубки тощо.

При підвищенні температури лімітуюча стадія і відповідно механізм гетерогенного процесу можуть змінюватися; це пов'язано з різним характером залежності константи швидкості k хімічної реакції і коефіцієнта масопереносу β від температури, тобто від їх температурних коефіцієнтів. Константа швидкості хімічної реакції за рівнянням Арреніуса має вигляд:

$$\begin{aligned} k &= A_x e^{-E_x/RT} \text{ або} \\ \ln k &= \ln A_x - \frac{E_x}{R} \frac{1}{T}, \end{aligned} \quad (33)$$

де E_x – енергія активації гетерогенної реакції.

Залежність коефіцієнта масопереносу від температури визначається виразом

$$\begin{aligned} \beta &= A_D e^{-\frac{vE_D}{RT}} \text{ або} \\ \ln \beta &= \ln A_D - \frac{vE_D}{R} \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (34)$$

де v – показник степеня, з яким коефіцієнт дифузії входить у вираз для швидкості процесу дифузії; E_D – енергія активації процесу дифузії.

3. Топохімічні реакції

Реакції з участю твердих речовин лежать в основі багатьох процесів хімічної промисловості, металургії тощо. Можливості інтенсифікації цих

процесів в значній мірі визначаються станом кінетичних досліджень твердофазних реакцій.

Більшість твердофазних реакцій відносяться до складу топохімічних.

Розглянемо реакцію



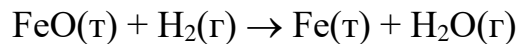
Втрата двох молекул води (у вигляді пари) при її протіканні супроводжується утворення твердого продукту реакції – тригідрату купрум сульфату. Але утворюється він не по всьому об'єму реагента, а у вигляді окремих островків, що називаються зародками або ядрами. Центри цих зародків розташовуються, як правило, на поверхні кристалічних частинок і пов'язані з якими-небудь дефектами структури, а самі зародки проростають в глибину кристалу, спочатку незалежно один від одного, а потім зливаються і утворюють загальний реакційний фронт.

Топохімічною реакцією називається гетерогенна реакція, в якій беруть участь по крайній мірі одна тверда вихідна речовина і один твердий продукт реакції. При цьому топохімічні реакції локалізовані в так званій зоні реакції на межі фаз між твердою вихідною речовиною і твердим продуктом хімічного перетворення. Швидкість топохімічної реакції буде визначатися як числом зародків, так і швидкістю їх росту, тобто сумарною протяжністю реакційної зони в усьому зразку в кожен момент часу.

Прикладом топохімічної реакції є також розклад кальцій карбонату



і відновлення ферум (II) оксиду воднем



Для зручності виведення математичних моделей кінетичних топохімічних реакцій використовують масові, а не молекулярні одиниці для виразу швидкості процесу. Швидкість топохімічної реакції визначають співвідношенням:

$$w = - dm / dt, \quad (35)$$

де dm – зміна маси вихідної твердої речовини.

Якщо мова йде про реакцію між двома або більше твердими речовинами, то під dm слід розуміти зміну маси того реагента, після повної витрати якого реакція зупиниться (тобто взятого в недостатній кількості проти стехіометрії) реакції.

В топохімічних реакціях втрачає зміст поняття концентрації. Про швидкість перебігу реакції судять за зміною ступеня перетворення α вихідної речовини (взятої з нестачею)

$$\alpha = (m_0 - m) / m_0 = 1 - m / m_0, \quad (36)$$

де m_0 – початкова маса вихідної речовини.

Звідси

$$m = m_0 * (1 - \alpha); \quad dm = - m_0 d\alpha. \quad (37)$$

Тоді з рівняння $w = - dm / dt$ одержимо:

$$w = m_0 * d\alpha / dt \quad \text{або} \quad w_\alpha = d\alpha / dt = - (1 / m_0) dm / dt = w / m_0, \quad (38)$$

де w_α – швидкість реакції, нормована на одиницю вихідної маси реагента.

Швидкість топохімічної реакції залежить від тиску газоподібних компонентів, температури і, крім того, є функцією часу або глибини перебігу реакції (ступеня перетворення):

$$w(t) = w(p, T, t); \quad w_\alpha = w(p, T, \alpha) \quad (39)$$

Одержання рівняння швидкості (w) в явному вигляді є кінцевою метою кінетичного дослідження. Для досягнення цієї мети потрібно знати залежність швидкості від температури і пояснити експериментальну залежність $w_\alpha = f(\alpha)$, при T і $p = \text{const}$. Залежність швидкості топохімічної реакції від тиску і можливі труднощі, пов'язані з доставкою газоподібних продуктів із зони реакції за рахунок дифузії через пори твердого продукту, надалі не будуть прийматися до уваги.

Топохімічні реакції характеризуються специфічними кінетичними закономірностями. На початку топохімічної реакції швидкість її мала (індукційний період), потім вона зростає, проходить через максимум і знижується практично до нуля. Ступінь перетворення про цьому звичайно змінюється по S-подібній кривій. Такий характер кінетичних закономірностей топохімічних реакцій пояснюють слідуєчим чином. По мірі того як утворюються зародки фази твердого продукту реакції з'являється реакційна поверхня розділу фаз, яка росте з часом як внаслідок росту наявних, так і в зв'язку з утворенням нових зародків. Відповідно до цього швидкість реакції на початку процесу мала, а потім зростає. По мірі розвитку поверхні розділу фаз зародки фази твердого продукту починають зливатися. Через відсутність вільної поверхні утворення нових зародків практично не відбувається; реакційна поверхня розділу твердих фаз і відповідно швидкість реакції проходять через максимум. Далі злиття окремих зародків призводить до зменшення реакційної поверхні розділу фаз і утворення суцільного шару твердих продуктів, границя якого поступово пересувається в глибину зерен вихідної твердої речовини. При цьому швидкість реакції поступово падає до нуля.

Для формування математичної моделі кінетики топохімічної реакції виходять із припущення, що швидкість реакції пропорційна об'єму реакційної зони. Щоб це припущення виконувалося, необхідна лише однорідність реакційної зони за температурою і тиском. Оскільки густина твердого тіла змінюється з температурою мало, можна записати:

$$w = - dm / dt = k\rho V, \quad (40)$$

де k – константа швидкості реакції; ρ – густина реагенту; V – об'єм реакційної зони, тобто частини зразка, якої торкнулася реакція в певний момент (об'єм змінюється в часі).

Для подальших перетворень необхідно звернутися до надійно встановленого експериментального факту, згідно з яким зона реакції локалізована в перехідному шарі між вихідною речовиною і продуктом на поверхні розділу фаз і мало змінюється по ходу реакції, тому

$$V(t) = \delta S(t), \quad (41)$$

де $S(t)$ – реакційна поверхня розділу.

Швидкість топохімічної реакції розглядається як лінійна швидкість просування зони реакції на межі двох твердих фаз. Величина δ мала порівняно з іншими розмірами, що визначають зону реакції, за винятком ранніх стадій реакції. Таким чином з врахуванням (41) співвідношення $w = k\rho V$ набуде вигляду

$$w = k\rho\delta S(t) \quad (42)$$

Величина $k\rho\delta S(t) = w_{num}$ називається питомою швидкістю реакції (при $S = 1$); вона залишається постійною в часі і для її визначення необхідно знати $S(t)$ [або $\sigma(t)$] для кремозародка, тобто зміну реакційної поверхні в часі при просуванні її крізь реагент з постійною швидкістю ω . Зміна маси вихідної речовини за час dt , очевидно, дорівнює $-dm = \rho S(t) \omega dt$. Звідси

$$w(t) = -dm/dt = \rho S(t) \omega \quad (43)$$

Якщо праві частини рівнянь (42) і (43) прирівняти

$$v(t) = k\rho\delta S(t) = \rho S(t) \omega,$$

то одержують

$$\omega = k\delta \text{ або } k = \omega / \delta \quad (44)$$

Константа швидкості k (с^{-1}) має очевидний фізичний зміст. Об'єм вихідної речовини в зоні реакції дорівнює $V = \omega t s$, де t – час перебування речовини в зоні реакції, враховуючи, що $V / s = \delta$ товщина реакційного шару, одержують $\omega / \delta = 1 / t$, тобто $k = 1 / t$. Таким чином константа швидкості топохімічної реакції – це величина, обернена часу перебування а в зоні реакції товщиною δ . Таким чином, для визначення k необхідно знати товщину зони і лінійну швидкість її просування з іншої сторони, якщо в експерименті визначається лінійна швидкість ω , то тим самими одержується інформація і про k . Ця інформація буде тим більш певною, чим достовірнішими є відомості про структуру реакційної зони. На сьогодні невідомі методи безпосереднього визначення величини k і максимум, що вдається досягнути, – це пряме визначення лінійної швидкості просування границі ω .

З рівняння $w(t) = \rho\omega S(t)$ видно, що для визначення швидкості реакції треба знати залежність реакційної поверхні розділу $S(t)$ від часу. Експериментальні методи визначення $S(t)$ відсутні, тому всі способи обчислення цієї величини ґрунтуються на так званих морфологічних моделях реакції. Ці моделі включають в себе уявлення про утворення і ріст зародків фази твердого продукту, що зберігають свою геометричну форму (тобто співвідношення розмірів) на протязі всієї реакції.

Суть методу розрахунку $S(t)$ ілюструють таким прикладом. Нехай на поверхні напівбезмежного твердого тіла в початковий момент реакції утворюються зародки з густиною $N_0 \text{ м}^{-2}$, причому кожен зародок має форму півсфери. При умові постійності лінійної швидкості просування границі розділу фаз радіус зародку дорівнює

$$r = \omega t. \quad (45)$$

Поверхня півсфери, що обмежує один зародок, дорівнює:

$$\sigma(t) = 2 \pi r^2 = 2 \pi \omega^2 t^2 \quad (46)$$

Оскільки за припущенням зародок напівбезмежний, всі розрахунки ведуть на одиницю поверхні вихідного зразка. Якщо припустити, що всі N_0 зародків на 1 м^2 поверхні утворюються в початковий момент, то з рівняння $w(t) = \rho\omega S(t)$ з врахуванням $S(t) = N_0\sigma(t)$ і $\sigma(t) = 2\pi\omega^2 t^2$ одержують:

$$w(t) = \rho\omega N_0\sigma(t) = \rho\omega N_0 2\pi\omega^2 t^2 \quad \text{або} \quad v(t) = 2\pi\rho N_0\omega^3 t^2 \quad (47)$$

Це рівняння справедливе тоді, коли сусідні зародки стануть перекриватися.

Друга складність полягає в тому, що зародки на обов'язково повинні починати свій ріст в один і той же момент часу. Найчастіше цей процес є розтягнутим в часі і якщо спробувати врахувати цей фактор в розглянутому вище прикладі, виникає потреба перераховувати зародки однакових розмірів, щоб знайти $S(t)$, крім того, зародки, як правило, утворюються на різного роду дефектах, які іменують потенціальними центрами зародкоутворення. Ці центри розподілені по зовнішній поверхні зародка і звичайно, можуть поглинатися в процесі росту зародків, не встигнувши активуватися в ростучий зародок.

Таким чином, в загальному випадку картина розвитку топохімічної реакції виявляється досить складною, тому розглядають спочатку найпростіший випадок зародкоутворення в об'ємі твердого реагента. Якщо зародки не перекриваються і утворюються в різні проміжки часу від початку реакції, то потрібно лише одне припущення: потенціальні центри розподілені по всьому об'єму статистично і імовірність перетворення в зародки однакова для будь-якого з них і не змінюється на протязі всієї реакції. Для спрощення вважають, що зародки сферичні і їх число змінюється в часі за законом $N = N(t)$.

Розглянемо більш детально перебіг топохімічної реакції. Для цього відкладають по осі ординат величину поверхні одного зародку $\sigma(t)$ моменту часу $t_0 = 0$ будемо вважати таким, що співпадає з появою в системі першого зародку. Слідуючі зародки з'являються в момент t_1, t_2, \dots в послідовності і з частотою, що визначається функцією $N(t)$. Сумарна поверхня всіх зародків до моменту часу t визначається як сума всіх σ_i

$$S(t) = \sum_{i=0}^n N_i\sigma_i(t) = N_0\sigma_0 + N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2 + \dots + N_n\sigma_n \quad (48)$$

Але оскільки всі зародки ростуть однаково, то

$$\sigma_i = \sigma(t - t_i) \quad (49)$$

$$S(t) = \sum N_i\sigma(t - t_i) = N_0\sigma + N_1\sigma(t - t_1) + N_2\sigma(t - t_2) + \dots + N_n\sigma(t - t_n); t_i \leq t \quad (50)$$

Вираз $\sigma(t - t_i)$ означає, що поверхня даного зародку є функцією різниці $t - t_i$, де t_i – момент часу появи i -го зародку. Якщо зародків утворюються багато, так що в інтервалі Δt_i біля t_i попадає в середньому $\frac{dN}{d\tau} |_{\tau = t_i} \Delta t_i$ зародків, то суму в рівнянні (50) можна замінити інтегруванням. В результаті одержимо (замінюючи t_i на τ):

$$S(t) = \int_0^t \frac{dN}{d\tau} |_{\tau = t_i} \sigma(t - \tau) d\tau, \quad (51)$$

дет – час появи даного зародку.

Ця формула є основою виведення більшості рівнянь формальної топокінетики. Щоб скористатися цією формулою, необхідно замість dN/dt і $\sigma(t)$ підставити їх явні вирази. Що стосується функції $\sigma(t)$, то її явний вигляд визначається формулою зародків і припущенням про постійність лінійної швидкості просування границі розділу. Якщо це припущення виконується, то

$$r = \omega(t - \tau) i \sigma(t) = 4\pi^2 = 4\pi\omega^2(t - \tau)^2 \quad (52)$$

Функція $N(t)$, а також dN/dt може бути визначена тільки з експерименту. Але якщо це неможливо зробити, то можна спробувати визначити цю залежність з теоретичних передумов. При кінетичних топохімічних розрахунках використовують два типи закорномірностей зародкоутворення. Перший тип – експоненціальний закон зародкоутворення, запропонований Авраамі емпіричною формулою

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-kt)] \quad (53)$$

Інший тип – степеневий закон зародкоутворення

$$N(t) = K_n t^n \quad (54)$$

Експоненціальний закон: вважається, що на поверхні або в об'ємі реагента існує N_0 потенційних центрів зародкоутворення, які мають рівну ймовірність перетворитися в ростучий зародок. При цих умовах за час dt утворюється число dN зародків, пропорційне числу потенційних центрів, що залишилися:

$$dN = k(N_0 - N)dt \quad (55)$$

Після розміщення змінних і інтегрування в межах від 0 до N від 0 до t одержують вираз (53). В граничних випадках, коли $k_1 t \ll 1$ або $k_1 t \gg 1$, експоненціальний закон вироджується або в лінійний

$$N(t) = N_0 k t \quad (56)$$

або в сталу $N(t) = N_0$. Останній випадок відповідає миттєвій активації всіх потенціальних центрів.

Степеневий закон зародкоутворення (54) обґрунтовується за допомогою моделі багатостадійного зародкоутворення, запропонованої Багдасаряном.

Вигляд кінетичних рівнянь для реакцій, які протікають за механізмом об'ємного зародкоутворення у випадку експоненціального закону:

для швидкості

$$w = \rho \omega s(t) = (8\pi\rho N_0 \omega^2 / k^2) [1 - kt + 1/2 (kt)^2 - e^{-kt}] \quad (57)$$

і для ступеня перетворення

$$\alpha(t) = (8\pi\rho N_0 \omega / k^3 m_0) [e^{-kt} - 1 + kt - (kt)^2 / 2 + (kt)^3 / 6] \quad (58)$$

Останнє рівняння (58) справедливе лише при малих значеннях α . Перекривання зародків приводить до того, що частина поверхні зародків виявляється в фазі продукту і в реакції не бере участі. Ступінь перетворення, обчислений за співвідношенням (58) для пізніших стадій буде значно перевищувати істинний ступінь перетворення. Щоб врахувати це, Авраамі припустив, що відношення приросту (за один і той же проміжок часу dt) істинного ступеня перетворення $d\alpha$ до приросту фіктивного ступеня перетворення $d\alpha_f$, обчисленого за рівнянням (58), пропорційне кількості речовини, що не прорегувала до даного моменту

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

Прийнявши це до уваги, Авраамі одержав рівняння:

$$- \ln(1 - \alpha) = (8\pi\rho N_0 \omega^2 / k^3 m_0) [e^{-kt} - 1 + kt - (kt)^2 / 2 + (kt)^3 / 6], \quad (59)$$

яке справедливе для високих значень α .

Вигляд рівнянь для випадку степеневого закону зародкоутворення запропонував Єрофеев: для швидкості

$$w = [8\pi K^n \omega^3 \rho / (n+1)(n+2)] t^{n+2} \quad (60)$$

і ступеня перетворення

$$\alpha = [8\pi\rho K_n \omega^3 / m_0(n+1)(n+2)(n+3)] t^{n+3} \quad (61)$$

Як і у випадку експоненціального зародкоутворення (58), так і для степеневого, рівняння (61) справедливе лише для малих значень ступеня перетворення. Рівняння, справедливе для високих значень α , має такий вигляд:

$$-\ln(1 - \alpha) = [8\pi\rho K_n \omega^3 / m_0(n+1)(n+2)(n+3)] t^{n+3}, \quad (62)$$

або
$$\alpha = 1 - \exp(-kt^r), \quad (63)$$

де $k = 8\pi\rho K^n \omega^3 / [m_0(n+1)(n+2)(n+3)]$; $r = n + 3$; ступінь $n \geq 3$.

Рівняння Авраамі і Єрофєєва застосовні тільки при умові статистичного розподілу зародків в об'ємі реагента, хоч при малих α ($\alpha \ll 1$) рівняння для малих α не залежить від просторового розподілу зародків, оскільки, за припущенням, їх взаємний ріст не впливає на загальну масу продукту реакції, який виділяється. Зародки ростуть ніби незалежно і це дає основу припускати, що ці рівняння будуть задовільно описувати кінетику початкових стадій топохімічних реакцій і в тому випадку, коли зародки утворюються на поверхні реагента.

Залежність повної швидкості топохімічної реакції від розміру частинок реагента у випадку утворення зародків на поверхні реагента, одержав Мампель. При подрібненні реагента швидкість реакції проходить через максимум при деякому розмірі зерен, що залежить від співвідношення швидкостей утворення і росту зародків. Це пов'язане із постійністю густини потенційних центрів зародкоутворення на поверхні зерен. Для великих частинок буде спостерігатися утворення шару продукту біля поверхні зерен вже на початку реакції і далі розвиток реакції визначається тільки ростом зародків. На частинках малого розміру ймовірність появи зародків значно нижча і швидкість всієї реакції визначається тільки частотою появи зародків, оскільки для проростання зерна малих розмірів зародку потрібно небагато часу. Оптимальний режим перебігу реакції, при якому швидкість максимальна, лежить посередині між цими двома крайніми випадками.

Опис кінетики реакції, в якій зародки утворюються тільки на поверхні, значно спрощується в деяких граничних ситуаціях:

1. Коли зародки утворюються повільно, так, що кожне зерно реагента встигає повністю перетворитися в продукт, перш ніж на його поверхні з'явиться інший зародок. Цей випадок описується рівнянням

$$\alpha = 1 - \exp(-kt), \quad (64)$$

де k – константа швидкості зародкоутворення, а $n=1$.

2. Коли зародки виникають зразу по всій поверхні і у великій кількості. Поверхні швидко покриваються шаром продукту і реакція поширюється в глибину за рахунок просування границі розділу. Для сферичного зерна це еквівалентно зменшенню з постійною швидкістю радіуса сфери, що обмежує непрореаговану речовину.

Для швидкості просування границі розділу до центру зерна використовують вираз для швидкості росту окремого зародку, якщо реакційну поверхню всередині зерна в момент часу t виразити як $S(t) = 4\pi r^2$. Тоді

$$w_\alpha = d\alpha/dt = \rho\omega 4\pi r^2/m_0. \quad (65)$$

Якщо зерно має сферичну форму, то

$$\alpha = 1 - m/m_0 = 1 - (4/3 \pi r^3 \rho)/(4/3 \pi R^3 \rho) = 1 - r^3/R^3$$

або $(1 - \alpha)^{1/3} = r/R,$ (66)

де R і r – радіус реакційної поверхні розділу (зерна) в початковий момент часу і в момент t від початку реакції.

Реакційна поверхня розділу фаз переміщується в зерні з постійною швидкістю ω , тому в момент часу t її радіус буде дорівнювати: $r = R - \omega t$.

З врахуванням цього одержують рівняння сфери, що стискається:

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \omega t/R \quad \text{або} \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \omega t/R \quad (67)$$

Це рівняння дозволяє обчислити швидкість просування границі розділу ω , якщо виконуються всі умови, за яких виведено це рівняння, і якщо всі зерна досліджуваного порошку мають однаковий радіус R . Останнє рівняння застосовується тоді, якщо всі зерна зразка вступають в реакцію одночасно. На практиці ця вимога часто не виконується.

В деяких випадках ростучі зародки можуть індукувати появу нових зародків поблизу тих, що утворилися раніше. Такий процес називається індукованим зародкоутворенням і його не можна вважати випадковим. При цьому ступінь перекривання зародків, розташованих на незначній відстані один від одного, буде більшим, ніж при статистичному їх розподілі по зразку. Процес такого типу є подібним до розгалуженої ланцюгової реакції. Рівняння швидкості топохімічної реакції в цьому випадку носить назву рівняння Праута – Томпкінса:

$$w_\alpha = d\alpha / dt = k_1 \alpha (1 - \alpha/2 \alpha_{max}), \quad (68)$$

де k_1 – імовірність розгалуження зародків; α_{max} – ступінь перетворення при максимальній швидкості реакції. В інтегральній формі це рівняння має наступний вигляд:

$$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] = k_1 t \quad \text{або} \quad \alpha = 1/(1 + e^{-k_1 t}) \quad (69)$$

Важко вирішити, якій моделі, а отже, якому рівнянню слід віддати перевагу при обговоренні одержаних експериментальних даних. Найбільш правильним шляхом вибору кінцевого рівняння є спеціальний аналіз моделі, закладеної в це кінетичне рівняння, і виявлення її застосовності до реакції, що вивчається.

Лекція № 8

Тема: Каталіз.

План лекції

1. Загальна характеристика.
 2. Найпростіша схема каталітичної реакції.
 3. Загальні закономірності каталізу.
 4. Основні механізми каталізу.
1. Загальна характеристика.

Каталіз – це зміна швидкості хімічної реакції під впливом речовин, які беруть участь в реакції, але не входять до складу продуктів. Ці речовини називаються каталізаторами. Каталізатор не знаходиться в стехіометричних відношеннях з продуктами і регенерується після кожного циклу перетворення реагентів в продукти. Розрізняють позитивний і негативний каталіз залежно від того, чи прискорює каталізатор реакцію, чи сповільнює її. Як правило, термін “каталіз” відносять до прискорення реакції. Речовини, які сповільнюють реакцію, називаються інгібіторами. Каталітичну дію на реакцію можуть проявляти проміжні речовини чи продукти, що утворюються в ході реакції. Це явище називається автокаталізом. Для каталізу характерно, що невеликі кількості каталізатора прискорюють перетворення великих кількостей реагуючих речовин.

Незмінність хімічного складу і структури каталізатора після закінчення процесу не може служити обов’язковою ознакою каталізу. Відомо, що хімічний склад каталізатора, вивантаженого з реактора, істотно інший, ніж у завантаженого; на склад і структуру каталізатора впливає склад реакційної суміші. Незмінність хімічного складу і структури каталізатора доцільно розглядати відносно тої із елементарних стадій складної каталітичної реакції, в якій безпосередньо бере участь каталізатор, але для цього необхідно надійно встановити механізм реакції, що не завжди можливо.

Термін “каталіз” був введений Берцеліусом в 1835р.

Каталіз поділяють на гомогенний і гетерогенний. При гомогенному каталізі каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одній фазі в молекулярно-дисперсному стані. При гетерогенному каталізі каталізатор утворює самостійну фазу, відділену границею розділу від фази, в якій знаходиться реагуючі речовини. Виділяють також гетерогенно-гомогенний каталіз, при якому реакція починається на поверхні твердого каталізатора, а потім продовжується в об’ємі. Міжфазовим каталізом прийнято називати каталіз на границі двох рідин, що не змішуються; при цьому роль каталізатора полягає в перенесенні реагентів між фазами.

Проміжне положення між гомогенним і гетерогенним каталізом займає мікрогетерогенний каталіз колоїдними частинками в рідкій фазі. Прискорення реакцій в присутності молекул ПАР називається міцелярним каталізом. Виключну роль в процесах в живих організмах відіграє ферментативний каталіз, зумовлений дією ферментів.

Важливими компонентами промислових каталізаторів є промотори – речовини, добавка яких до каталізатора в малих кількостях (проценти або долі процента) збільшує його активність, селективність або стійкість. Якщо

промотор додається до каталізатора в великих кількостях або сам по собі є каталітично активним, то каталізатор називається змішаним. Речовини, дія яких на каталізатор знижує його активність або повністю знищує його каталітичну дію, називаються каталітичними отрутами. Зустрічаються випадки, коли одна і та ж добавка до каталізатора при одних концентраціях і температурах є промотором, при інших – отрутою. В гетерогенному каталізі широко використовуються носії – речовини, які самі по собі є каталітично неактивними або малоактивними. Нанесення на них каталізатора зано підвищує його активність, головним чином внаслідок збільшення поверхні каталізатора або захисту його частинок від спікання.

2. Найпростіша схема каталітичної реакції.

В загальному випадку кінетику гомогенних каталітичних реакцій можна представити такими рівняннями:

I.	$A + K \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} AK$	– утворення проміжкового продукту;
II.	$AK + B \xrightarrow{k_3} (AB *)K$	– утворення активованого комплексу;
III.	$(AB *)K \xrightarrow{k_4} C + K$	– утворення кінцевих продуктів і регенерація каталізатора.

Для представленої схеми каталітичної реакції можна вивести рівняння, яке визначає швидкість її перебігу. Згідно з теорією активованого комплексу швидкість реакції визначається швидкістю розпаду активованого комплексу на кінцеві продукти:

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_4[(AB *)K], \quad (1)$$

Згідно з принципом квазістаціонарності для активованого комплексу можна записати:

$$\frac{d[(AB *)K]}{d\tau} = k_3[AK][B] - k_4[(AB *)K] = 0 \quad (2)$$

$$[(AB *)K] = \frac{k_3}{k_4}[AK][B] \quad (3)$$

Аналогічно можна записати для концентрації проміжкового продукту:

$$\frac{d[AK]}{d\tau} = k_1[A][K] - k_2[AK] - k_3[AK][B] = 0 \quad (4)$$

$$[AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_2 + k_3[B]} \quad (5)$$

Підставивши рівняння (5) в рівняння (3), а отриманий результат в рівняння (1) отримаємо:

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_1 k_3 \frac{[A][B]}{k_2 + k_3[B]} [K] \quad (6)$$

Із рівняння (6) можна зробити висновок про те, що швидкість каталітичної реакції прямо пропорційна концентрації каталізатора.

Розглянемо два граничних випадки.

1. Якщо константа швидкості розпаду проміжкового продукту на вихідні

речовини значно перевищує константу швидкості утворення активованого комплексу, тобто коли $k_2 \gg k_3$, то

$$\frac{d[C]}{d\tau} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][B][K] \quad (7)$$

Із рівняння (7) можна зробити висновок про те, що швидкість каталітичної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин і каталізатора. Проміжкова речовина при цьому називається “проміжковою речовиною Арреніуса”.

2. Якщо константа швидкості утворення активованого комплексу значно перевищує константу швидкості розпаду проміжкового комплексу, тобто коли $k_3 \gg k_2$, то

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_1 [A][K] \quad (8)$$

Із рівняння (8) можна зробити висновок про те, що швидкість каталітичної реакції прямо пропорційна добутку концентрації каталізатора і концентрації тієї, яка взаємодіючи із каталізатором, утворює проміжкову речовину. Проміжкова речовина при цьому називається “проміжковою речовиною Вант-Гоффа”.

3. Загальні закономірності каталізу.

Всі каталітичні реакції – самовільні процеси, тобто протікають в напрямку зменшення енергії Гіббса системи. Каталізатор не зміщує положення рівноваги хімічної реакції, якщо не враховувати його впливу на коефіцієнти активності реагуючих речовин в розчинах (або коефіцієнти леткості у випадку реакцій в газовій фазі при високих тисках). Поблизу стану рівноваги один і той же каталізатор прискорює пряму і зворотню реакції в одноковій мірі, далі від рівноваги цього може і не бути. Із декількох можливих реакцій каталізатор прискорює необов'язково термодинамічно більш вигідну, тобто ту, для якої зменшення енергії Гіббса максимальне.

Мірою селективності (вибірковості дії) каталізатора є відношення швидкості реакції, яка веде до накопичення і-го продукту до сумарної швидкості перетворення речовин в усіх можливих реакціях, тобто

$$\phi = w_i / \sum_{i=1}^n w_i.$$

Енергія активації E каталітичної реакції значно менша, ніж для тієї ж реакції без каталізатора. Наприклад, для некаталітичного розкладу аміаку ($2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) $E \approx 320$ кДж/моль, для того ж розкладу і в присутності каталізатора (Pt) $E \approx 150$ кДж/моль. Завдяки зниженню енергії забезпечується прискорення каталітичних реакцій порівняно з некаталітичними. Зниження енергії активації пояснюється тим, що при каталізі реакція відбувається за новим механізмом, що складається із елементарних реакцій з меншими енергіями активації, ніж некаталітична реакція. Є два механізми каталізу багатостадійний та одностадійний. При так званому багатостадійному механізмі каталізу реакція типу $A \rightarrow B$ з енергією активації E_1 (рис., крива 1) замінюється сукупністю стадій:

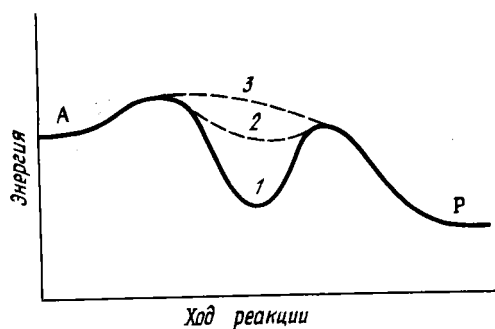


Рис. Перебіг каталітичної реакції. Крива 1 – утворення проміжної сполуки АК; 2 – між стадійна компенсація; 3 – одно стадійний каталіз.

$A + K \rightarrow AK; AK \rightarrow B + K,$
де K – каталізатор, AK – стійка проміжна сполука реагента з каталізатором.

За одностадійного механізму утворений активований комплекс містить каталізатор і реагенти і тому на реакційному шляху є лише один максимум (крива 3). Можливий і проміжний випадок, коли збільшується ступінь компенсації і зменшується енергія активації однієї стадії за рахунок використання енергії попередньої стадії (крива 2).

Велика швидкість каталітичної реакції може бути зумовлена не тільки зниженням енергії активації через перебіг реакції за новим механізмом, але і здійсненням під дією каталізатора ланцюгового механізму реакції. Наприклад, каталітична дія пари води на газофазне окиснення СО пояснюється утворенням реакційних ланцюгів з участю активних частинок $H \cdot$ і $OH \cdot$. В гетерогенно-гомогенному каталізі на поверхні утворюються активні частинки, які потім в газовій фазі продовжують ланцюг.

4. Основні механізми каталізу.

Каталітичні процеси, зумовлені переносом електрона (окиснення, відновлення, гідрування, дегідрування, розклад нестійких кисневмісних сполук) відносять до окисно-відновного каталізу. Типовими каталізаторами для них є перехідні метали або їх сполуки: прості оксиди (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3), шпінелі (Fe_3O_4 , $CuCr_2O_4$), сульфідні (MoS_2 , WS_2) і інші, для реакцій в розчинах – солі і комплексні сполуки перехідних металів. Висока каталітична активність цих речовин пояснюється тим, що атоми перехідних металів можуть існувати в різних ступенях окиснення, зміна яких не вимагає великих енергетичних затрат. В результаті перенесення електрона від реагента до каталізатора здійснюється легше, ніж у відсутності каталізатора від відновника до окисника.

При одноелектронному переході утворюються вільні радикали, які далі беруть участь в реакції. Наприклад, при переході одного електрона від активного центра молібденового каталізатора до кисню утворюється іон-радикал O_2^- , що бере участь далі в каталітичному окисненні

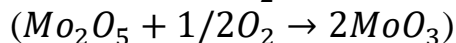
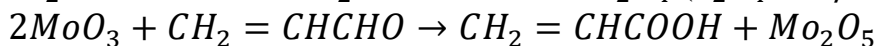
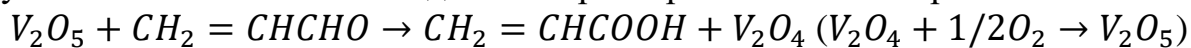
1. $Mo^{5+} + O_2 \rightarrow Mo^{6+} + O_2^-;$
2. $O_2^- + C_nH_m \rightarrow \text{продукт}.$

Існує окисно-відновний каталіз з багатоелектронним механізмом, при якому не утворюються вільні радикали як проміжні частинки. Багатоелектронні переходи між каталізатором і реагуючими молекулами можливі, якщо в активний центр каталізатора входять декілька атомів перехідного металу. Наприклад, при розкладі H_2O_2 активними є комплексні сполуки, що містять 2

іони Fe^{3+} , у відновленні молекулярного азоту до N_2H_4 - комплексні сполуки, які містять 2 або більше іонів V^{2+} .

До процесів кислотно-відновного каталізу відносяться каталітичний крекінг, гідратація, дегідратація, багато реакцій ізомеризації, конденсації органічних речовин. Типові каталізатори для цього класу процесів – речовини, здатні передавати або приймати протон від реагентів або ж здатні до гетеролітичної взаємодії з реагентами (без розділення пари електронів). Серед цих речовин – протонні (H_2SO_4 , CH_3COOH , HF) і апротонні (BF_3 , AlCl_3) кислоти, аморфні і кристалічні алюмосилікати, Al_2O_3 , фосфати, сульфати і ін. Активними центрами в них є протонний центр H^+ (центр Бренстеда) або акцептор електронної пари, наприклад, атом Al (центр Льюїса). Рідше застосовуються каталізатори основного характеру (розчинені основи, тверді CaO і інші).

У випадку так званих поліфункціональних каталізаторів окремі етапи складних каталітичних процесів – окисно-відновні і кислотно-основні – протікають на різних складових частинах багатокомпонентної багатофазної системи. Наприклад, при неповному окисненні ненасичених альдегідів в ненасичені кислоти в присутності оксидів Mo і V в елементарному акті відбуваються окислювально-відновні перетворення каталізатора:



Кінцева стадія реакції (десорбція кислоти) – відбувається на поверхнях V_2O_5 і MoO_3 , які володіють слабокислотними властивостями. В водних розчинах каталітична активність солей або комплексних сполук перехідних металів проявляється в певному інтервалі рН. Це пояснюється не тільки стійкістю комплексних сполук при певному рН, але і участю іонів H^+ та OH^- в елементарних стадіях каталізу.

Лекція № 9

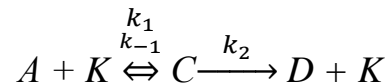
Тема: Гомогенний каталіз

План лекції

1. Найпростіша схема каталітичної реакції.
2. Гомогенний каталіз.
3. Кислотно-основний каталіз.
4. Приклади кислотно-основного каталізу.
5. Окисно-відновний каталіз та його приклади.

1. Найпростіша схема каталітичної реакції

Дуже часто перетворення A в D в присутності каталізатора K можна представити у вигляді схеми



1. Проміжна речовина за Арреніусом

$$k_1 \gg k_2$$

$$[C] \cong K[A][B],$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}},$$

$$v = k_2[C] = k_2 K[A][B] = k_2 K \frac{[A]_0[B]_0}{1 + K[A]_0}, \text{ якщо } [A]_0 \gg [B]_0.$$

2. Проміжна речовина за Вант-Гоффом:

Перетворення A і B у C лімітує процес 1,

$$k_2 \gg k_{-1}$$

$$V = k_1[A][B]$$

3. Загальний випадок, коли k_2 і k_{-1} співрозмірні,

$$[A]_0 \gg [B]_0$$

$$[B]_0 = [B] + [C]$$

$$\text{тоді: } v = k[C] = k_1 k_2 \frac{[A]_0 [B]_0}{K_1 [A]_0 + k_{-1} + k_2}$$

$$\frac{[B]_0}{v} = \frac{1}{k_2} + \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1 k_2 [A]_0}$$

$$\text{звідки } \frac{1}{k_2} = \lim \left(\frac{[B]_0}{v} \right) \text{ при } \frac{1}{[A]_0} \rightarrow 0$$

$$k_2 \frac{[B]_0}{v} = 1 + \frac{k_2 K}{[A]_0}$$

4. Випадок самогальмування реакції. Продукт реакції D утворює з каталізатором неактивний комплекс по оборотній реакції з константою рівноваги K' , $[A]_0 \gg [B]_0$, рівноваги встановлюється швидко

$$v = k_2[C] = k_2 K \frac{[A]_0 [B]_0}{1 + K[A]_0 + K'[D]},$$

$$\frac{[B]_0}{v} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K [A]_0} + \frac{K'[D]}{k_2 K [A]_0}, \text{ звідки}$$

$$\frac{K'}{k_2 [A]_0} = \frac{\Delta \left(\frac{[B]_0}{v} \right)}{\Delta \left(\frac{[D]}{[A]_0} \right)},$$

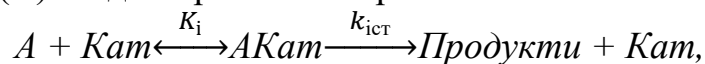
$$\frac{[A]_0 [B]_0}{[D]} = \frac{K'[D]}{k_2 K} + \frac{1 + K[A]}{k_2 K}.$$

2. Гомогенний каталіз – це прискорення хімічної реакції в присутності каталізатора, який знаходиться в одній фазі з вихідними реагентами (субстратами) в газовій фазі або в розчині.

Механізм гомогенно-каталітичних реакцій. Можна виділити порівняно невелику групу процесів, в яких участь каталізатора не пов'язана з утворенням певної хімічної сполуки із субстратом. До таких процесів відносяться, наприклад, каталіз парамагнітними частинками синглет-триплетного перетворення карбенів (змінюється електронний спін молекули) або орто- і пара-перетворення H_2 (змінюється ядерний спін). Формально до гомогенного каталізу можна віднести газофазні реакції рекомбінації атомів і найпростіших радикалів в присутності хімічно інертних частинок, які беруть участь в потрібному співударі і забезпечують відвід енергії, що виділяється при утворенні хімічного зв'язку. Однак у величезній більшості випадків механізм гомогенного каталізу включає більш чи менш складне хімічне перетворення каталізатора в реакціях.

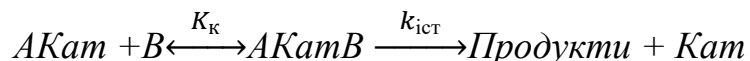
Кислотно-основний каталіз – прискорення хімічних реакцій у присутності кислот і основ. Як каталізатори використовують в гомогенному кислотному каталізі – протонні кислоти (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , $CH_3C_6H_4SO_2OH$ тощо) у воді і водно-органічних розчинниках, апротонні кислоти ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$ тощо) в неводних розчинах; в гетерогенному кислотному каталізі – природні глини, аморфні і кристалічні алюмосилікати, фосфатну і поліфосфатну кислоти, нанесені на носій, катіони; в гомогенному основному каталізі – оксиди лужних металів, аміни у воді, органічних і водно-органічних розчинниках; в гетерогенному основному каталізі оксиди металів (CaO , MgO тощо).

При кислотно-основному каталізі в більшості випадків із реагентів і каталізатора в рівноважних стадіях утворюються активні (а також неактивні) комплекси різного складу, які є іонізованою формою реагента. В лімітуючих стадіях комплекси перетворюються в продукти реакції. У випадку реакції з одним реагентом (А) стадії виражаються рівнянням:



де *Кат* – різні форми каталізатора, не дисоційовані кислоти або основи, іони або іонні пари, що утворюються при іонізації; *АКат* – комплекси; K_i – константа рівноваги утворення комплексів; k_{ict} – елементарна константа швидкості перетворення комплексів в продукти.

У випадку реакції з двома реагентами ($A+B \rightarrow Продукти$) реакційноздатний комплекс утворюється, як правило, з комплексу одного реагента з незв'язаним в комплекс іншим реагентом:



де K_K – константа рівноваги утворення комплексів *АкатВ*.

Константи рівноваги K_i та K_K виражаються рівняннями:

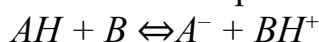
$$K_i = \frac{C_A}{C_{AK}} \cdot \frac{a_K f_A}{f_{AK}},$$

$$K_K = \frac{C_{AK}}{C_{AKB}} \cdot C_B \cdot \frac{f_{AK}f_B}{f_{AKB}}$$

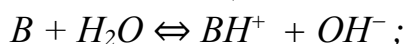
де a , C , f – термодинамічна активність, концентрація і коефіцієнти активності реагуючих частинок; $\frac{a_K f_A}{f_{AK}}$ функція, яка характеризує здатність середовища переводити реагенти в комплекси AK .

3. Кислотно-основний каталіз.

За Бренстедом, кислота – речовина, здатна віддавати протон (HCl , NH_4^+ , H_2O), а основа – речовина, здатна приєднувати протон (OH^- , NH_3 , RO^-). Кислота AH і основа B пов'язані кислотно-основною рівновагою



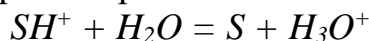
Звичайно, кислотність (за Бренстедом) оцінюється константою кислотної дисоціації в воді $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$: чим вища K_a , тим сильніша кислота. Сильні кислоти ($HClO_4$, H_2SO_4 , HCl) практично повністю дисоційовані на іони в розведених водних розчинах; слабкі кислоти (CH_3COOH) дисоційовані в незначній мірі ($pK_a = 4,76$). Основність оцінюється константою рівноваги



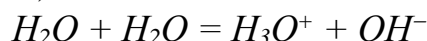
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Чим більша K_b , тим сильніша основа. Дисоціація кислот і основ залежить від розчинника, його діелектричної проникності, сольватуючої здатності і здатності виступати як кислота чи основа.

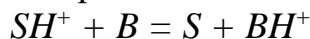
Протолітична реакція– перенос протона на молекулу води



Автопротоліз– здатність молекули розчинника передавати протон іншій такій же молекулі ($K_{авто} = K_a K_b$)



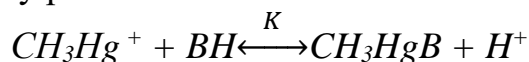
Прототропна реакція– перенос протона на основу B



Кислота Льюїса– речовина, здатна бути в реакції акцептором пари електронів, наприклад BF_3 , $AlCl_3$, H^+ .

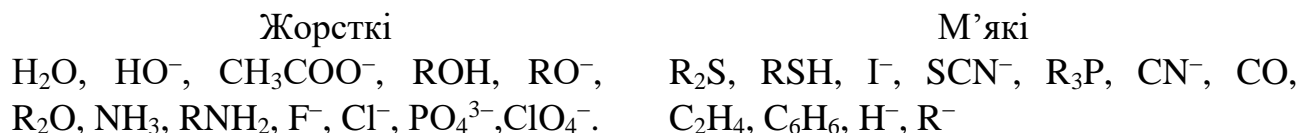
Основа Льюїса– речовина, здатна виступати в реакції донором пари електронів, наприклад R_3N , $C_2H_5OC_2H_5$, $C_6H_5CH_3$.

Кислоти і основи за Пірсоном ділять на жорсткі і м'які. Жорсткі кислоти утворюють більш стійкі сполуки з жорсткими основами (наприклад BH_3 з NH_3), а м'які кислоти утворюють більш міцні сполуки (комплекси) з м'якими основами (наприклад CNS^- з Cu^+). Ступінь жорсткості або м'якості визначають станом рівноваги в водному розчині:

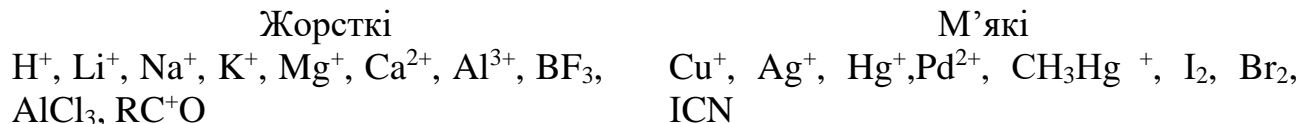


CH_3Hg^+ –м'яка кислота; H^+ – жорстка кислота. Якщо $K > 1$, то основа B м'яка, якщо $K < 1$, то основа жорстка.

Основи



Кислоти



Кислотно-основний каталіз можна розділити на специфічний кислотний (каталізатор H₃O⁺); загальний кислотний (будь-яка кислота HA, крім H₃O⁺); електрофільний (кислота Льюїса); специфічний основний (гідроксил-іон); загальний основний (будь-яка основа B, крім OH⁻); нуклеофільний (основа Льюїса); загальний кислотно-основний (каталізатор – пара HA і B); електрофільно-нуклеофільний (каталізатор – кислота і основа Льюїса); пушпульний механізм, коли на субстрат впливають одночасно кислота і основа.

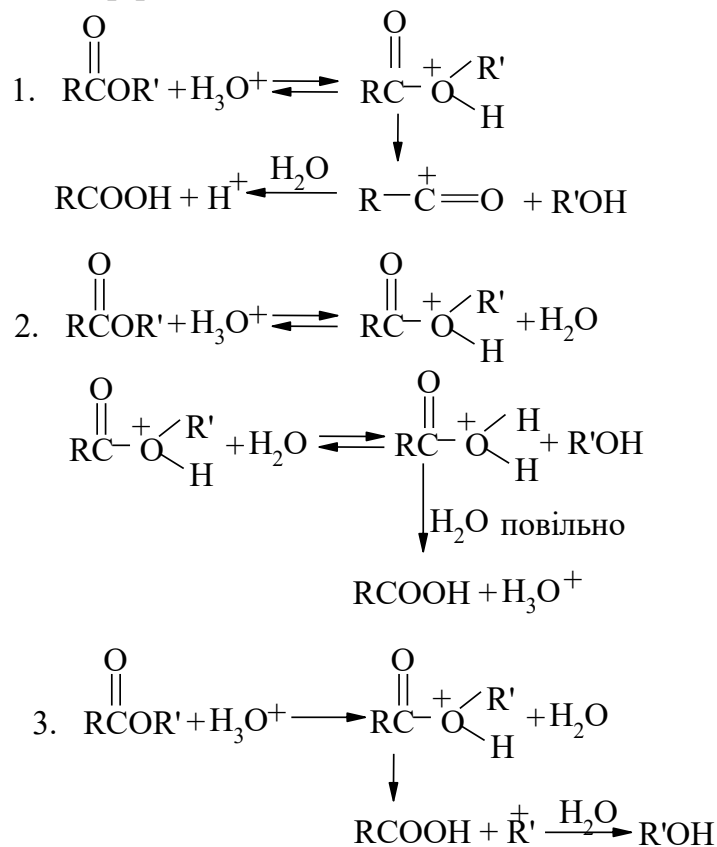
4. Приклади кислотно-основного каталізу

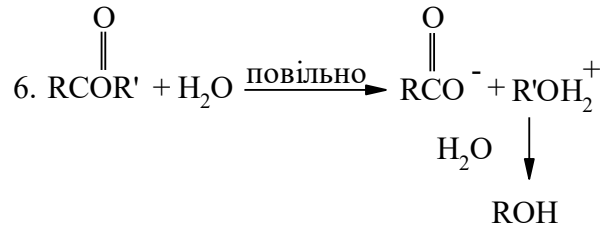
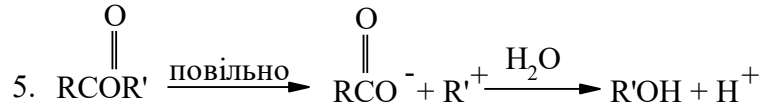
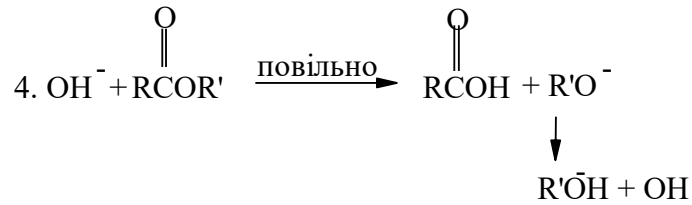
Лімітуюча стадія реакції – атака кислоти чи основи на субстрат.

Специфічний кислотний каталіз

$v = k_{H^+}[S][H_3O^+]$; $\Delta \lg \frac{v}{[S]} \sim pH$; $(k_{H^+})_{H_2O} > (k_{D^+})_{D_2O}$ кінетичний ізотопний ефект

Гідроліз складних ефірів

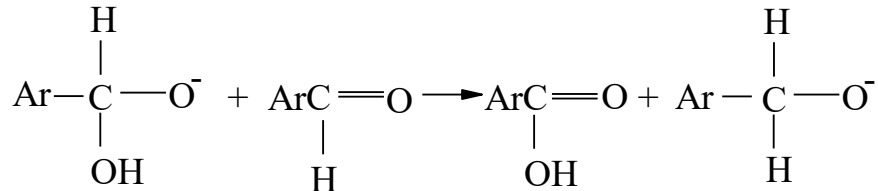
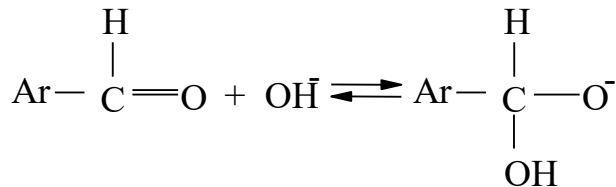




Специфічний основний каталіз (b)

$$v = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-][\text{S}]; \quad \Delta \lg \frac{v}{[\text{S}]} \sim \Delta \text{pH}$$

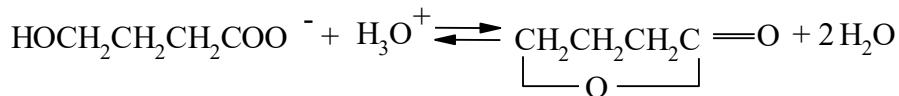
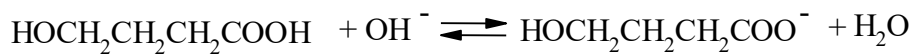
Реакція Каніцаро



Специфічний кислотно-основний каталіз (e)

$$v = (k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]) \cdot [\text{S}] = \left(k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \cdot [\text{S}]$$

Утворення γ -лактона:



Загальний кислотний каталіз

$$v = (k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{AH}}[\text{HA}] + k_0)[\text{S}]$$

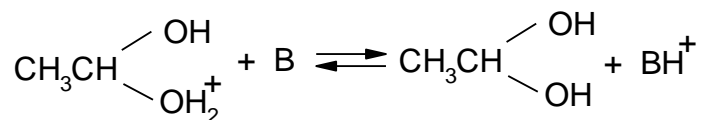
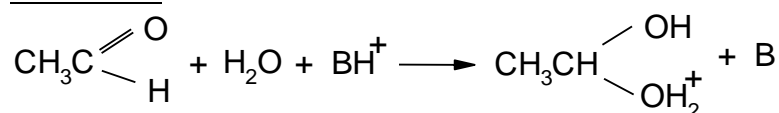
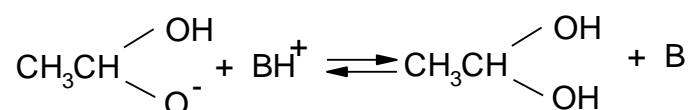
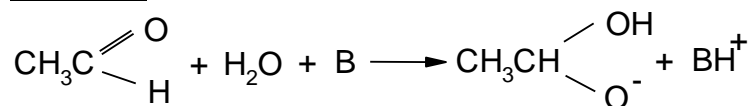
k_0 – відноситься до розчинника.

Загальний основний каталіз

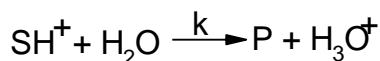
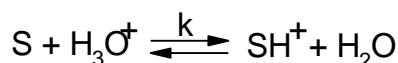
$$v = (k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_b[\text{B}] + k_0)[\text{S}]$$

Загальний кислотно-основний каталіз

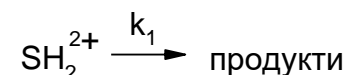
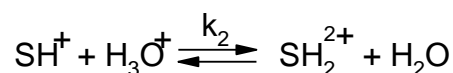
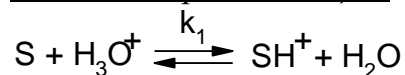
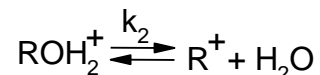
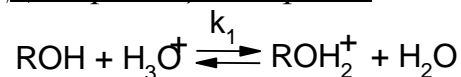
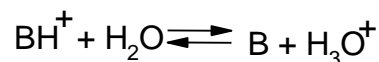
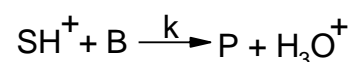
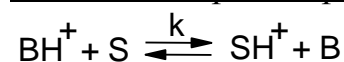
$$v = (k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{AH}}[\text{HA}] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-] + k_0)[\text{S}]$$

Гідратація ацетальдегідуКислотнаОсновна

Кислотний протолітичний каталіз. Лімітуюча стадія реакції – перетворення протонізованої форми субстрату в кислотному протолітичному каталізі:



$$v = k[\text{SH}^+] = kK \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}]_0}{1 + K[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

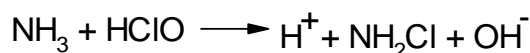
Подвійна протонізація:Дегідратація спиртів:Кислотний прототропний каталізСпільний кислоотно-основний каталіз:

Мутаротація тетраметилглюкози відбувається в бензольному розчині при одночасній дії кислоти (фенолу) і аміну (основи):

$$v = k[S][B][HA].$$

Амфотерна сполука 2-оксипіридин в концентрації 0,001 моль/л виявляється в 7000 раз активнішою за каталізатор, ніж еквімолекулярна суміш фенолу і аміну. Реакція відбувається через циклічний перехідний комплекс.

Реакція кислоти з основою. Коли кислота HA здатна реагувати з основою B не тільки шляхом переносу протона, а яким-небудь іншим способом і питома швидкість цієї реакції набагато менша, ніж швидкість переносу протона, то швидкість цієї реакції проходить через максимум залежно від рН. Приклад – утворення хлораміну з NH_3 і HClO :

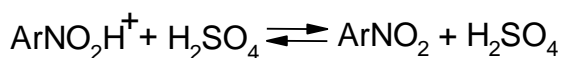
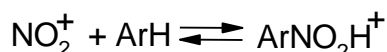
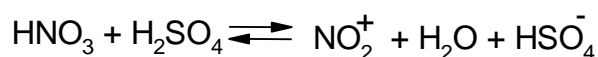


$$[\text{NH}_3]_{\Sigma} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_b}}$$

$$[\text{HClO}]_{\Sigma} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{HClO}]}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}}$$

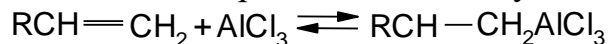
Електрофільний кислотний каталіз

Нітрування ароматичних сполук:



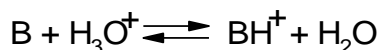
Каталіз кислотою Льюїса:

Алкілювання ароматичних сполук:



Функції кислотності

Швидкість кислотно-каталітичної реакції залежить від концентрації протонізованої форми субстрату SH^+ . Ця форма, як правило, знаходиться в рівновазі з кислотою, і її концентрація залежить від активності водневих іонів $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, яка кількісно характеризується тою чи іншою формою кислотності.



$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{B}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} K_a \gamma_{\text{BH}^+}} = \frac{h_0}{K_a}; \quad h_0 - \text{кислотність}$$

$$\text{Функція кислотності } H_0 = -\lg h_0 = pK_a + \lg \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

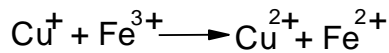
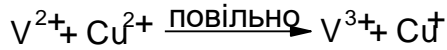
5. Окисно-відновний каталіз та його приклади.

Істинні окисно-відновні реакції.

Іон-каталізатор прискорює окисно-відновну реакцію, якщо у відновлювальній формі він реагує швидше з окислювачем, в окислювальній формі – з відновником порівняно з перебігом некаталітичної реакції.

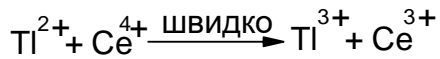
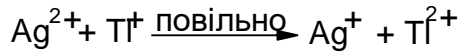
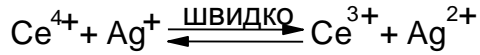
Приклади

1. Іони міді прискорюють реакцію $\text{V}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$.

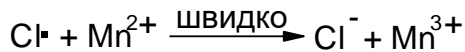
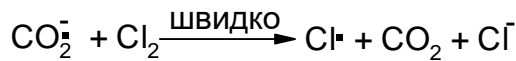
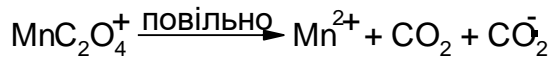
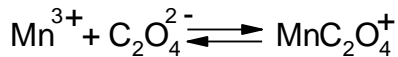


$$v = k[V^{2+}][Cu^{2+}]$$

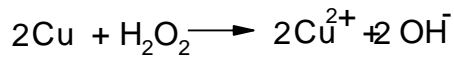
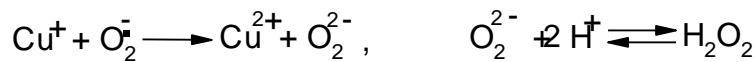
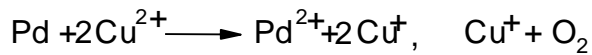
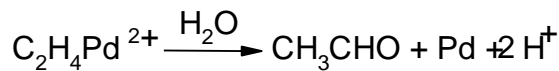
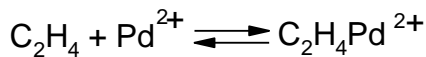
2. Іони срібла каталізують реакцію Ce^{4+} з Tl^{+} .



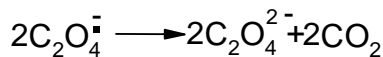
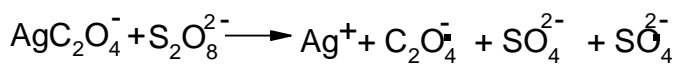
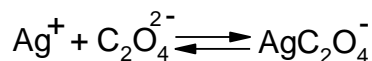
3. Каталіз іоном Mn^{2+} при окисненні оксалат-іона хлором:



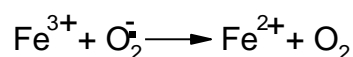
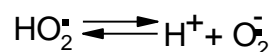
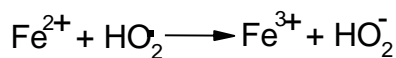
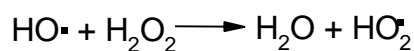
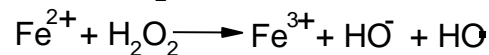
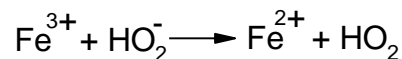
4. Каталіз іонами в реакції окислення етилену іонами Pd^{2+} .



5. Каталіз іонами срібла при окисленні $S_2O_8^{2-}$ іоном.

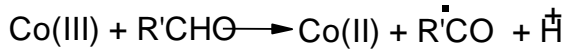
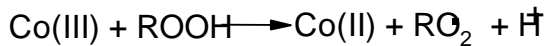
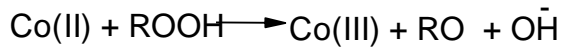


6. Розпад H_2O_2 , каталізований іонами заліза.

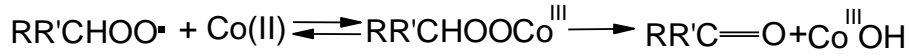


7. Каталіз іонами металів в реакціях автоокислення.

Іони металів прискорюють окислення, руйнуючи гідропероксид на вільні радикали:

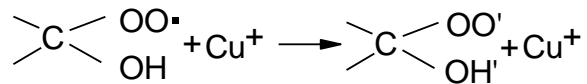
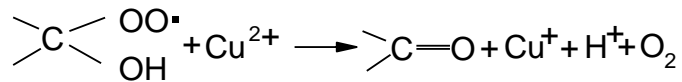


Іони металів реагують з пероксидними радикалами в умовах окислення:



Якщо Co^{III} при цьому не відновлюється швидко з утворенням радикалів, то така реакція приводить до обриву ланцюгів окислення.

При окисленні спиртів і амінів іони металів виступають як інгібітори, обриваючи ланцюги як в стані нижчої так і вищої валентності.



Лекція № 10

Тема: Ферментативні реакції.

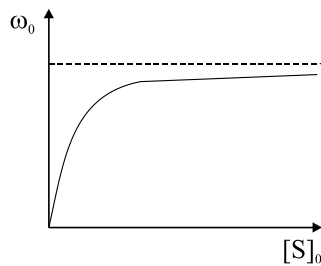
План лекції

1. Кінетика ферментативних реакцій із одним субстратом.
2. Кінетика ферментативних реакцій із двома субстратами.
3. Ферментативні реакції за участю інгібіторів.

1. Кінетика ферментативних реакцій із одним субстратом.

Ферменти – це біологічні каталізатори білкової природи, які прискорюють хімічні реакції, які необхідні для життєдіяльності організмів. Для ферментативного каталізу характерними є специфічність і селективність по відношенню до певних зв'язків субстрату. Більшість ферментів активні в інтервалі рН (4 - 9) і температурі 0 – 50 °С.

Швидкість ферментативної реакції із одним субстратом прямо пропорційна концентрації ферменту в першому степені.



Характерним для такого типу реакцій є те, що при заданій концентрації введеного ферменту швидкість реакції спочатку лінійно зростає із концентрацією субстрату, а потім стає незалежною від концентрації субстрату.

Реакції за участю одного субстрату протікають в дві стадії:

Реакції за участю одного субстрату протікають в дві стадії



де ES – перехідний комплекс; P – продукт.

Застосувавши квазістаціонарне наближення до схем (а) і (б), отримаємо:

$$k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0 \quad (1)$$

Загальна початкова концентрація ферменту $[E]_0$ дорівнює сумі концентрацій вільного ферменту $[E]$ і перехідного комплексу:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (2 a)$$

$$[E] = [E]_0 - [ES] \quad (2 б)$$

Підставивши рівняння (2 б) в (1) отримаємо:

$$\begin{aligned} k_1[S]([E]_0 - [ES]) - k_2[ES] - k_3[ES] &= 0 \\ k_1[S][E]_0 - k_1[S][ES] - k_2[ES] - k_3[ES] &= 0 \\ k_1[S][ES] + k_2[ES] + k_3[ES] &= k_1[S][E]_0 \\ [ES](k_1[S] + k_2 + k_3) &= k_1[S][E]_0 \end{aligned}$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} \quad (3)$$

Швидкість утворення кінцевого продукту згідно схем (а) і (б) рівна:

$$\omega = k_3[ES] \quad (4)$$

Підставивши рівняння (3) в (4) отримаємо:

$$\omega = \frac{k_1 k_3 [E]_0 [S]}{k_2 + k_3 + k_1 [S]}$$

$$\omega = \frac{k_3[E]_0[S]}{k_m + [S]}, \quad k_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} - \text{константа Міхаеліса} \quad (5)$$

Із рівняння (5) слідує:

1. якщо $[S] \ll k_m$, то

$$\omega = \frac{k_3[E]_0[S]}{k_m + [S]} = \frac{k_3[E]_0[S]}{k_m} = \text{const} \cdot [S] \quad (6)$$

тобто ми будемо мати реакцію першого порядку.

2. якщо $[S] \gg k_m$, то

$$\omega = \frac{k_3[E]_0[S]}{k_m + [S]} = \frac{k_3[E]_0[S]}{[S]} = k_3[E]_0 = \text{const}, \text{ або} \quad (7a)$$

реакція буде мати нульовий порядок а швидкість реакції набуває певного граничного значення.

$$\omega = k_3[E]_0 = \omega_{gp} \quad (7b)$$

Величина k_3 у рівнянні (7) має розмірність τ^{-1} . Цю константу називають іноді числом оборотів. Вона показує число молекул субстрату, які перетворюються в продукт одним активним центром фермента за одиницю часу.

Рівняння (5) для початкової швидкості ω_0 , коли $[S] = [S]_0$ набуває вигляду:

$$\omega_0 = \frac{k_3[E]_0}{\frac{k_m}{[S]_0} + 1} \quad (8)$$

Якщо $[S] = k_m$, то

$$\omega_0 = \frac{k_3[E]_0}{2} = \frac{\omega_{gp}}{2} \quad (9)$$

Тобто константа Міхаеліса k_m чисельно дорівнює концентрації субстрату, коли початкова швидкість ферментативної реакції дорівнює половині граничної швидкості.

Експериментально величину k_m і граничну швидкість знаходять привівши рівняння (8) до лінійного виду:

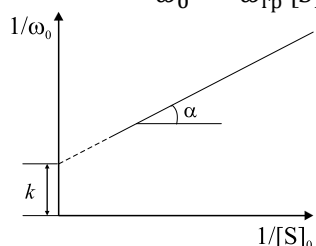
$$\left(\frac{k_m}{[S]_0} + 1\right) \omega_0 = k_3[E]_0$$

$$\frac{k_m}{[S]_0} \omega_0 + \omega_0 = \omega_{gp}$$

Ділимо останнє рівняння на величину $\omega_0 \cdot \omega_{gp}$. Отримуємо:

$$\frac{k_m}{[S]_0} \frac{1}{\omega_{gp}} + \frac{1}{\omega_{gp}} = \frac{1}{\omega_0}$$

$$\frac{1}{\omega_0} = \frac{k_m}{\omega_{gp}} \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{\omega_{gp}} \quad (y = kx + b) \quad (10)$$

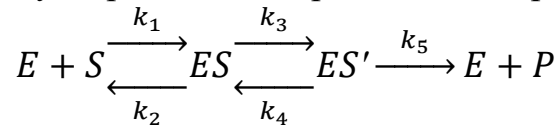


Побудувавши графік залежності $\frac{1}{\omega_0}$ від $\frac{1}{[S]_0}$ отримаємо пряму.

$$k = \tau g \alpha = \frac{k_m}{\omega_{gp}}, \quad b = \frac{1}{\omega_{gp}}$$

Досить часто зустрічаються реакції в яких процес за участю ферментів

проходить через утворення двох проміжкових продуктів.



Тоді можна записати:

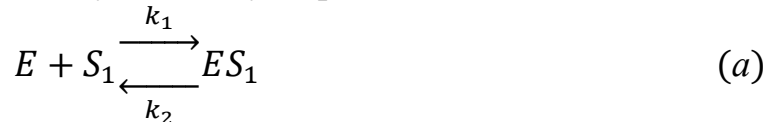
$$\omega_0 = \frac{\omega_{ef}[S]_0}{k_{m,ef} + [S]_0}, \quad (11)$$

де

$$\omega_{ef} = \frac{k_3 k_5 [E]_0}{k_3 + k_4 + k_5}, \quad k_{m,ef} = \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 (k_3 + k_4 + k_5)}$$

2. Кінетика ферментативних реакцій із двома субстратами.

Велика кількість ферментативних реакцій відбувається з участю двох субстратів. В найпростішому випадку фермент, утворюючи із субстратом S_1 проміжковий комплекс, активує лише субстрат S_1 .



Продукт реакції утворюється в результаті взаємодії утвореного комплексу ES_1 з другим субстратом:



Для цієї кінетичної схеми характерним є те, що процес розпаду проміжкового комплексу є бімолекулярною реакцією.

Застосувавши умову квазістаціонарності, отримаємо рівняння для швидкості ферментативної реакції.

$$k_1 \cdot [E] \cdot [S_1] - k_2 \cdot [ES_1] - k_3 \cdot [ES_1] \cdot [S_2] = 0 \quad (12)$$

Загальна початкова концентрація ферменту $[E]_0$ дорівнює сумі концентрацій вільного ферменту $[E]$ і перехідного комплексу:

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] \quad (13 a)$$

$$[E] = [E]_0 - [ES_1] \quad (13 б)$$

Підставивши рівняння (13 б) в рівняння (12) отримаємо:

$$k_1 \cdot [S_1] \cdot \{[E]_0 - [ES_1]\} - k_2 \cdot [ES_1] - k_3 \cdot [ES_1] \cdot [S_2] = 0$$

$$k_1 \cdot [S_1] \cdot [E]_0 - k_1 \cdot [S_1] \cdot [ES_1] - k_2 \cdot [ES_1] - k_3 \cdot [ES_1] \cdot [S_2] = 0$$

$$k_1 \cdot [S_1] \cdot [ES_1] + k_2 \cdot [ES_1] + k_3 \cdot [ES_1] \cdot [S_2] = k_1 \cdot [S_1] \cdot [E]_0$$

$$[ES_1] \cdot \{k_1 \cdot [S_1] + k_2 + k_3 \cdot [S_2]\} = k_1 \cdot [S_1] \cdot [E]_0$$

$$[ES_1] = \frac{k_1 \cdot [S_1] \cdot [E]_0}{k_1 \cdot [S_1] + k_2 + k_3 \cdot [S_2]} \quad (14)$$

Швидкість утворення кінцевого продукту згідно зі схемами (а) і (б) рівна:

$$w = k_3 \cdot [ES_1] \cdot [S_2] \quad (15)$$

Підставивши рівняння (14) в (15) отримаємо:

$$w = \frac{k_1 k_3 \cdot [S_1] \cdot [S_2] \cdot [E]_0}{k_1 \cdot [S_1] + k_2 + k_3 \cdot [S_2]} \quad (16)$$

Початкова швидкість реакції буде рівна:

$$w_0 = \frac{k_1 k_3 \cdot [S_1]_0 \cdot [S_2]_0 \cdot [E]_0}{k_1 \cdot [S_1]_0 + k_2 + k_3 \cdot [S_2]_0} \quad (16 a)$$

При вивченні кінетики ферментативних реакцій за участю двох субстратів найчастіше вивчають залежність початкової швидкості ферментативної реакції від початкової концентрації кожного із субстратів за умови постійної концентрації другого учасника реакції (субстрату).

Якщо прийняти $[S_2]_0 = C_2 = const$, то рівняння (16 б) набуде вигляду:

$$w_0 = \frac{k_1 k_3 \cdot [S_1]_0 \cdot C_2 \cdot [E]_0}{k_1 \cdot [S_1]_0 + k_2 + k_3 \cdot C_2} \quad (17)$$

Розділимо чисельник і знаменник останнього рівняння на величину k_1 :

$$w_0 = \frac{k_3 \cdot [S_1]_0 \cdot C_2 \cdot [E]_0}{[S_1]_0 + \frac{k_2 + k_3 \cdot C_2}{k_1}} \quad (18 a)$$

$$w_0 = \frac{w_{ef} \cdot [S_1]_0}{[S_1]_0 + k_{m,ef}} \quad (18 б)$$

де

$$w_{ef} = k_3 \cdot C_2 \cdot [E]_0 \quad \text{– ефективна швидкість ферментативної реакції;}$$

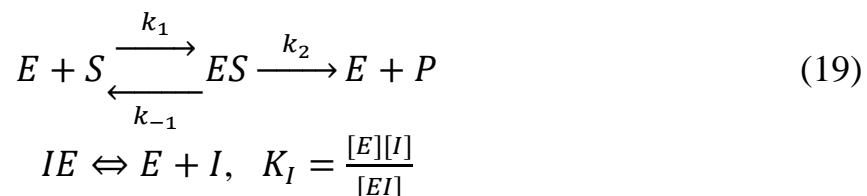
$$k_{m,ef} = \frac{k_2 + k_3 \cdot C_2}{k_1} = k_s + \frac{k_3}{k_1} \cdot C_2 \quad \text{– ефективна константа Міхаеліса;}$$

$$k_{s1} = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{– субстратна константа.}$$

3. Ферментативні реакції за участю інгібіторів.

Іноді перебіг ферментативної реакції ускладнюється присутністю *інгібіторів* – речовин, здатних утворювати комплекси з ферментом чи фермент-субстратним комплексом. Розрізняють *конкурентне*, *неконкурентне* і *змішане інгібування*.

При *конкурентному механізмі* інгібітор (I) конкурує із субстратом за активні ділянки ферменту. Найпростіша кінетична схема даного процесу має вигляд:



Величину K_I , що являє собою константу дисоціації комплексу ферменту з інгібітором, називають *константою інгібування*.

Застосувавши квазістаціонарне наближення до комплексу $[ES]$ і квазірівноважне наближення до комплексу $[EI]$ можна записати вираз для швидкості даної реакції:

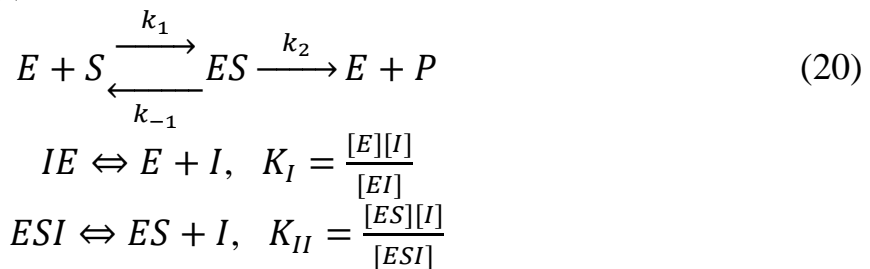
$$w = \frac{w_{max}}{K_{M_{eff}} + [S]} \quad (18)$$

де ефективна константа Міхаеліса зв'язана з вихідною концентрацією інгібітору:

$$K_{M_{eff}} = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) = K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) \quad (19)$$

Таким чином, при конкурентному інгібуванні збільшується константа Міхаеліса, а максимальна швидкість ферментативної реакції залишається незмінною.

При **неконкурентному механізмі** інгібітор оборотно зв'язує проміжний комплекс ферменту із субстратом. Найпростіша кінетична схема даного процесу має вигляд:



Застосувавши квазістаціонарне наближення до комплексу $[ES]$ і квазірівноважне наближення до комплексів $[EI]$ і $[ESI]$ можна отримати рівняння для швидкості даної реакції:

$$w = \frac{w_{max_{eff}} [S]}{K_M + [S]}, \quad (21)$$

де ефективна максимальна швидкість зв'язана з початковою концентрацією інгібітору виразом:

$$w_{max_{eff}} = \frac{w_{max}}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_{II}}\right)} \quad (22)$$

При неконкурентному інгібуванні максимальна швидкість реакції зменшується, а константа Міхаеліса залишається незмінною.

Змішане інгібування описується складнішими кінетичними схемами. При змішаному інгібуванні змінюються і константа Міхаеліса, і максимальна швидкість ферментативної реакції.

Лекція № 11

Тема: Кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій.

План лекції

1. Гетерогенний каталіз.
2. Області перебігу гетерогенно-каталітичних процесів. Дифузія.
3. Адсорбція, каталітичне перетворення на поверхні та десорбція.
4. Кінетика процесів в яких продукти реакції не гальмують процес.
5. Кінетика процесів продукти реакції гальмують процес.
6. Теорії гетерогенного каталізу.

1. Гетерогенний каталіз.

В гетерогенному каталізі каталізатор є твердим тілом, а реагенти можуть знаходитися в газовій фазі або в розчині. Відмінність гетерогенного каталізу від гомогенного полягає в тому, що окрім хімічного механізму утворення активованих комплексів на поверхні розділення фаз, за якого зменшується енергія активації та реакція пришвидшується в тому чи іншому термодинамічно можливому напрямку, ефективність гетерогенного каталізу залежить ще і від транспорту реагентів до активних частинок і відведенням продуктів реакції.

Гетерогенний каталіз (контактний каталіз) – зміна швидкості хімічної реакції при дії каталізаторів, що утворюють самостійну фазу і відділені від реагуючих речовин границею розділу. Найпоширеніший випадок, коли твердий каталізатор прискорює реакцію між газоподібними реагентами або реакцію в розчині. Каталітична реакція відбувається звичайно на поверхні твердого каталізатора і зумовлена активністю молекул реагентів при взаємодії з поверхнею. Тому для здійснення гетерогенного каталізу необхідна адсорбція компонентів реакції суміші з об'ємної фази на поверхні каталізатора.

Абсолютний вихід гетерогенної каталітичної реакції пропорційний площі поверхні межі розділу фаз. Тому, каталізатори часто наносять на поверхні твердих тіл з розвинутою поверхнею – носіїв. Прикладами носіїв є деревне вугілля, силікагель, алюмогель, азбест, пемза, фарфор. Носій здатний впливати на активність і селективність каталізатора, проявляючи певний промотуючий ефект, а також здатний різко підвищувати стійкість нанесених каталізаторів до спікання під час нагрівання та до отруєння. Спіканням називається зменшення питомої (істинної) поверхні каталізатора. Питоною поверхнею є відношення загальної поверхні межі розділу фаз до маси каталізатора.

В технології гетерогенного каталізу здатність каталізатора прискорювати реакцію звичайно визначають як вихід продукту за одиницю часу, віднесений до одиниці об'єму або маси каталізатора. В теоретичних дослідженнях швидкість V гетерогенно-каталітичних реакцій відносять до одиниці поверхні каталізатора і називають питомою каталітичною активністю; її розмірність – моль/с·м². Якщо всі активні центри поверхні однорідні і рівнодоступні молекулам реагуючих речовин, V пропорційна поверхні S :

$$V = k S f(C_a, C_b, \dots),$$

де f – функція концентрації C_a, C_b, \dots реактивів і продуктів реакції в об'ємній фазі, k – константа швидкості, віднесена до одиниці поверхні каталізатора.

Якщо гетерогенно-каталітична реакція ускладнена дифузією реагуючих молекул, у випадку неоднорідної поверхні тощо рівняння ускладнюються.

Розвиток експериментальної техніки зробив можливим в ряді випадків відносити швидкість гетерогенно-каталітичної реакції до одиничного активного центру поверхні. Застосування надвисокого вакууму ($\sim 10^{-8}$ Па) дозволило одержати атомарно чисті поверхні металів (вільні від адсорбованих частинок), на яких всі атоми (їх число $N \sim 10^{19} \text{ м}^{-2}$) є активними центрами. Число молекул, що перетворюються на одному активному центрі за секунду, називається числом обертів реакції t_n . Швидкість реакції пов'язана з t_n визначається співвідношенням:

$$V = N_c \cdot t_n$$

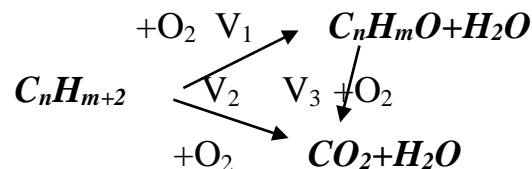
Для багатьох реакцій t_n складає від 10^{-2} до 10^2 с^{-1} , однак можливі як суттєво менші, так і суттєво більші значення. У випадку окиснення NH_3 на промисловому каталізаторі t_n досягає $5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, а на монокристалічній Pt за низького тиску 10^{-6} с^{-1} , число активних центрів на каталізаторах – оксидах металів оцінити важче. Спектральні методи (оптична і ІЧ-спектроскопія, ЕПР і ін.) дозволяють слідкувати за зміною структури поверхні цих речовин в умовах гетерогенного каталізу і відносити ці зміни зі змінами швидкості реакції; звідси можна оцінити поверхневу концентрацію активних центрів. Виявилось, що для більшості оксидних каталізаторів число активних центрів менше, ніж для металів, і складає 10^{14} - 10^{18} м^{-2} .

Константи швидкості каталітичної реакції змінюються з температурою T у відповідності з рівнянням Арреніуса:

$$K = k_0 \exp(-E/RT),$$

де k_0 – передекспоненціальний множник, E – енергія активації, R – газова стала. Величина передекспоненти може бути розрахована методами теорії активованого комплексу, однак співставлення розрахункових значень з експериментальними можливе лише тоді, коли точно відоме число активних центрів на поверхні реального каталізатора. Значення E визначається з експериментальної залежності k від T ($10 \div 150 \text{ кДж/моль}$).

Каталізатори гетерогенного каталізу володіють високою селективністю, тобто відносною здатністю прискорювати одну з декількох реакцій, що одночасно протікають. Часто на одному і тому ж каталізаторі можуть відбуватися одночасно декілька послідовних і паралельних реакцій. Наприклад, каталітичне окиснення вуглеводнів відбувається послідовно – спочатку до одержання цінних кисневмісних сполук, потім до повного їх окиснення до CO_2 і H_2O . Поряд з цим може відбуватися і паралельне окиснення вихідної речовини безпосередньо до CO_2 і H_2O , без виходу цінних проміжних продуктів м'якого окислення в газову фазу. В найпростішому випадку м'якого окислення вуглеводню C_nH_{m+2} до продукту C_nH_mO процес може бути описаний схематично:



Селективність S каталізатора визначається як відношення швидкості накопичення цільового продукту до суми швидкостей всіх реакцій, що відбуваються з участю вихідних речовин:

$$S = \frac{v_1 - v_3}{v_1 + v_2}$$

2. Області перебігу гетерогенно-каталітичних процесів. Дифузія.

Складна гетерогенно-каталітична реакція відбувається через послідовність стадій, котрі традиційно вважались елементарними: підвід реагентів з об'ємної фази до поверхні каталізатора (дифузія), адсорбція, хімічне перетворення на поверхні (власне каталіз), десорбція продуктів, їх відвід від поверхні каталізатора (дифузія). Вихідними речовинами, які реагують в елементарних реакціях, за визначенням, є проміжні речовини, які утворюються в попередніх стадіях і не можуть бути виділені разом з реагуючими речовинами або продуктами реакції. Вважалося, що в гетерогенному каталізі такими речовинами є поверхневі сполуки каталізатора з реагентами, а стадії, в яких ці сполуки утворюються або розпадаються – елементарні. Розвиток експериментальних методів дослідження дозволив встановити, що з деяких із стадій, що раніше вважалися за елементарні, можна виділити свої елементарні процеси, в яких поміжні речовини не утворюються, а зміна стану частинки (атома, молекули) пов'язана з долаттям одного потенціального бар'єру.

Розрізняють п'ять основних кінетичних областей роботи гетерогенного каталізатора:

I. Зовнішньокінетична – швидкість процесу лімітується хімічною реакцією на зовнішній поверхні зерна каталізатора.

II. Адсорбційна область – швидкість процесу лімітується процесом адсорбції вихідних речовин або процесом десорбції продуктів реакції.

III. Зовнішньодифузійна – швидкість процесу лімітується швидкістю дифузії вихідних речовин із потоку до зовнішньої поверхні каталізатора або швидкістю дифузії продуктів реакції від останньої у потік.

IV. Внутрішньодифузійна – швидкість процесу лімітується дифузиею вихідних речовин від зовнішньої поверхні зерна каталізатора до його внутрішньої або дифузиею продуктів реакції у зворотньому напрямі.

V. Внутрішньокінетична – швидкість процесу лімітується швидкістю хімічної реакції, яка відбувається на поверхні пор зерна каталізатора, тобто на його внутрішній поверхні.

Строгій границі між цими областями роботи каталізатора не існує; вони перекриваються проміжковими областями, у яких поєднуються закономірності різних областей.

Розглянемо вплив кожної із стадій на кінетичні закономірності гетерогенного каталізу.

Дифузія. Якщо каталізатор являє собою прості частинки (зерна), в загальному випадку можуть мати місце дифузійні процеси: 1) перенесення реагуючих речовин з об'єму газової і рідкої фази до зовнішньої поверхні зерна каталізатора (зовнішня дифузія); 2) перенесення частинок в порах всередині

зерна (внутрішня дифузія); 3) і 4) оборотні процеси перенесення частинок продукту реакції із середини пор до зовнішньої поверхні зерен і відвід їх від зовнішньої поверхні зерен в простір між ними (відповідно внутрішня і зовнішня дифузія). Всі ці процеси зумовлені градієнтом концентрацій компонентів реакційної суміші в межах однієї фази або біля границі розділу фаз. В залежності від умов здійснення процесу (температури, тиску, властивостей каталізатора) розрізняють кінетичну область перебігу гетерогенного каталізу, в якій всі дифузійні процеси відбуваються значно швидше, ніж хімічні реакції, і дифузійні області (відповідно зовнішньо- і внутрішньо-дифузійна), в яких сумарний процес гальмується більш повільніше, ніж хімічна реакція, перенесенням частинок. Оскільки з ростом температури і концентрації реагентів швидкість хімічної реакції збільшується швидше, ніж дифузія, дифузійне гальмування в гетерогенному каталізі відбувається за високих температур і тисків, а також на високодисперсних каталізаторах.



Якщо рівняння реакції в кінетичній області має вид:

$$V = k C^n$$

де n – порядок реакції, C – концентрація реагуючої речовини в об'ємній фазі, то з підвищенням температури і переходом у внутрішньо-дифузійну область швидкість реакції описується рівнянням:

$$V = S^* \sqrt{D^* k} \cdot C^{\frac{n+1}{2}}$$

де S^* – зовнішня поверхня зерна каталізатора, D^* – ефективний коефіцієнт дифузії в простому середовищі. Оскільки в рівняння входить константа швидкості k в степені $1/2$, вимірювана енергія активації реакції у внутрішньо-дифузійній області зменшується вдвоє порівняно з її значенням в кінетичній області, а порядок реакції за реагентом, дифузія якого лімітує сумарну швидкість процесу, змінюється до значення $\frac{n+1}{2}$. За ще вищих температур, коли процес переходить в зовнішньо-дифузійну область, температурна залежність уявної константи швидкості визначається температурною залежністю коефіцієнта дифузії.

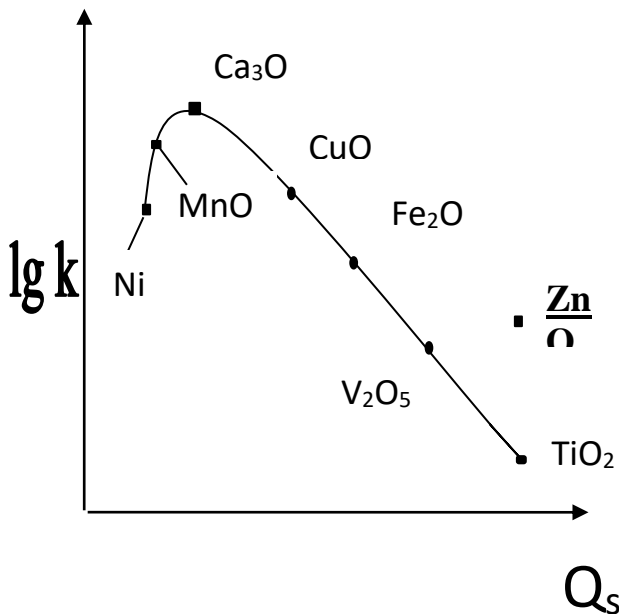
3. Адсорбція, каталітичне перетворення на поверхні та десорбція.

Адсорбція. Згідно із загально прийнятими уявленнями, основне значення в гетерогенному каталізі має хемосорбція, при якій адсорбовані частинки хімічно зв'язані з поверхневими атомами твердого тіла.

Для участі в наступних каталітичних перетвореннях хемосорбована частинка (атом, молекула) повинна бути активною, тобто має бути переведена в більш реакційно здатний (порівняно з вихідним) стан. Цей процес може вимагати затрати енергії (долання енергетичного бар'єра), відбуватися повільно і виявитися лімітуючою стадією гетерогенного каталізу. Часто повільну хемосорбцію в гетерогенному каталізі називають активованою адсорбцією. Прикладом процесу, котрий лімітується активованою адсорбцією, є синтез амоніаку на залізному каталізаторі, швидкість якого визначається адсорбцією N_2 на поверхні Fe .

Енергія зв'язку хемоадсорбованої частинки з поверхнею каталізатора не повинна бути занадто великою, ні занадто малою. Так зміна швидкості окиснення водню на поверхні різних оксидів металів має максимум, що відповідає оптимальній для каталізу теплоті адсорбції O_2 кисню.

Слабкий зв'язок (наприклад, при фізичній адсорбції) не призводить до



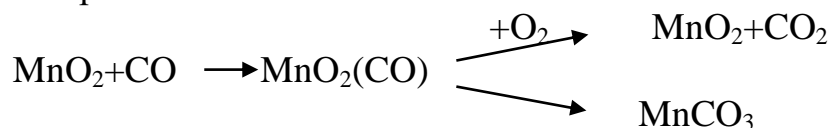
активації адсорбованої частинки і утворення більш реакційно здатного стану, а надто міцніший зв'язок утруднює подальше перетворення (підвищує енергію активації останньої стадії).

Причини активованої адсорбції можуть бути різними. Великих енергетичних затрат може вимагати перебудова поверхневої структури каталізатора, наприклад, при адсорбції H_2 або CO на грані (100) кубічного монокристалу Pt гексагональна структура перебудовується в квадратну.

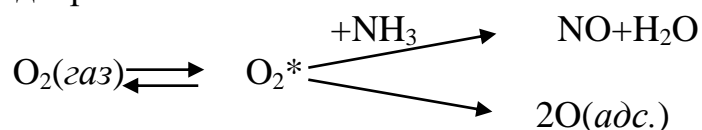
Елементарними процесами активації може бути також перенос електрона від каталізатора до хемосорбованих молекул з утворенням іонів або вільних радикалів, підвід енергії до адсорбованої частинки з утворенням коливально-або електронно-збуджених молекул, взаємна орієнтація атомів або атомних груп хемосорбованих молекул, сприятлива для наступного утворення реакційно здатних комплексів, наприклад, π -алільних комплексів при адсорбції олефінів тощо.

В багатьох процесах гетерогенного каталізу адсорбція реагуючих речовин на поверхні каталізатора відбувається через утворення так званого передсорбційного стану або прекурсора, який далі або бере участь в каталізі, або перешкоджає йому.

Так, при окисненні CO на MnO_2 утворюється передсорбційний стан $MnO_2(CO)$, який далі може утворювати продукт CO_2 або веде до міцної хемосорбції з утворенням поверхневого карбонату $MnCO_3$ який отруєє каталізатор:



Інший приклад – утворення на поверхні слабо зв'язаного курсора O_2^* , що дифундує до різних активних центрів, на яких він може або перейти в міцно адсорбований атомарний оксиген, або взаємодіяти, наприклад, з молекулою NH_3 , адсорбованою на Pt :



Встановлено, що число місць на поверхні для адсорбції O_2 в виді прекурсора значно більше від числа активних центрів каталітичного перетворення. Припускається, що прекурсором може бути коливально- або електронно-збуджена молекула.

Каталітичне перетворення на поверхні. Вважається, що каталіз відбувається за двома основними механізмами.

1. У випадку механізму Ленгмюра-Хіншельвуда в реакції беруть участь тільки адсорбовані частинки, а швидкість реакції пропорційна заповненню θ поверхні (долями поверхні, зайнятими адсорбованими частинками). Для реакції типу $A+B \rightarrow \text{продукти}$ швидкість перетворення виражається співвідношенням:

$$v = kS\theta_A\theta_B$$

де θ_A і θ_B – заповнення поверхні молекулами A і B відповідно, що визначаються у випадку однорідної поверхні і оборотної адсорбції ізотермою Ленгмюра.

2. При механізмі Ріділа-Ілі (ударному механізмі) частинка A з газової фази стикається з адсорбованою на поверхні частинкою B , утворюються продукти реакції. В цьому випадку

$$v = k p_A \theta_B$$

де p_A – парціальний тиск реагента A .

Однак встановлено, що міцно адсорбовані молекули можуть безпосередньо взаємодіяти між собою, менше якщо вони займають сусідні активні центри (сусідні атоми поверхні каталізатора). Що в більшості випадків мало ймовірно. Як правило, для гетерогенного каталізатора необхідно, щоб одна з частинок (наприклад, A) перейшла в стан слабкої адсорбції і продифундувала до іншої частинки (B). Елементарною стадією каталізу при цьому виявиться саме поверхнева дифузія. Дослідження методом молекулярних пучків показали, що ударний механізм гетерогенного каталізу в чистому вигляді практично не спостерігається. При впуску молекул A на каталізатор з адсорбованими на ньому молекулами B (наприклад при впуску H_2 на Pt , покриту D_2) продукт (HD) у відбитому пучку появляється не зразу, а

через деякий час, необхідний для дифузії молекул до активних центрів каталізатора. Рівняння

$$v = k p_A \theta_B$$

при цьому справджується.

Десорбція. Проста десорбція відбувається через розрив зв'язку молекули продукту з поверхнею. Міцність хімічного зв'язку складає 200-400 кДж/моль і істотно перевищує енергію активації каталітичної реакції. В умовах гетерогенного каталізу часто відбувається не проста десорбція, а десорбція через асоціативний комплекс, майже така, що не потребує затрат енергії. Наприклад, гідроксильна група на поверхні Al_2O_3 переходить в газову фазу при взаємодії з водяною парою за бімолекулярним механізмом:



Якщо група OR поверхні розкладається далі на групу OH і молекулу олефіну, відбувається каталітична дегідратація спирту.

4. Кінетика процесів, в яких продукти реакції не гальмують процес.

Розглянемо гетерогенні каталітичні реакції, коли каталізатором є тверда речовина, а реагуючі речовини і продукти реакції є газоподібними. Спочатку обмежимося випадком, коли реагує лише одна речовина. Прикладом таких реакцій може бути реакція розкладу аміаку (NH_3) на платині, метану (CH_4) на вугіллі і ін.

В типовому гетерогенному процесі в реакцію вступають лише ті речовини, які адсорбовані на поверхні каталізатора. Швидкість гетерогенної хімічної реакції буде визначатись, як кількість речовини, яка реагує за одиницю часу на одиниці площі поверхні каталізатора, тобто:

$$w = \frac{1}{S} \frac{dx}{d\tau} \quad (1)$$

де S – загальна площа поверхні каталізатора; x – кількість реагуючої речовини в момент часу τ .

Швидкість гетерогенного процесу, згідно з основним постулатом хімічної кінетики, прямо пропорційна поверхневій концентрації реагуючої речовини. Поверхнева концентрація прямо пропорційна частці поверхні, яка зайнята молекулами реагуючої речовини на одиниці площі поверхні каталізатора. Тому можна записати слідуєчу рівність:

$$\frac{1}{S} \frac{dx}{d\tau} = k' \sigma \quad (2)$$

де σ – частка від загальної площі поверхні каталізатора, яка зайнята молекулами реагуючої речовини. Оскільки площа поверхні каталізатора є величина постійна (*const*), то її величину можна ввести в величину константи швидкості процесу, тобто:

$$k'S = k \quad (3)$$

Тоді рівняння (1) набуде вигляду:

$$\frac{dx}{d\tau} = k\sigma \quad (4)$$

Площу, зайняту молекулами реагуючої речовини на одиниці площі поверхні каталізатора можна знайти, використовуючи теорію Ленгмюра. Для цього скористаємось деякими спрощеннями: 1) між адсорбованими молекулами відсутні сили притягання і відштовхування; 2) процес адсорбції закінчується тоді, коли всі адсорбційні центри на поверхні твердого тіла виявляються зайнятими; 3) властивості всіх адсорбційних центрів є однаковими.

Тепер можна вважати, що швидкість процесу адсорбції буде прямо пропорційна тиску газу і вільній площі поверхні каталізатора:

$$w_1 = k_1 p(1 - \sigma), \quad (5)$$

де k_1 – константа, яка характеризує швидкість процесу адсорбції.

Швидкість зворотнього процесу, або десорбції, буде прямо пропорційна площі поверхні каталізатора, зайнятій молекулами реагуючої речовини:

$$w_2 = k_2 \sigma, \quad (6)$$

де k_2 – константа, яка характеризує швидкість процесу десорбції. В момент рівноваги ($w_1 = w_2$), тому прирівнявши ліві частини рівнянь (5) та (6) знаходимо:

$$k_1 p(1 - \sigma) = k_2 \sigma \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{bp}{1+bp}, \quad b = \frac{k_1}{k_2} \quad (9)$$

де b – адсорбційний коефіцієнт. Із рівняння (9) слідує, що якщо $pb \ll 1$

$$\sigma = bp \quad (10)$$

тобто за малих тисків поверхня, зайнята адсорбованою речовиною, прямо пропорційна тиску.

Підставивши рівняння (10) в рівняння (4) отримаємо:

$$\frac{dx}{d\tau} = kbp = k^* p, \quad (11)$$

де k^* – уявна константа швидкості. Отже, реакція має перший порядок.

У випадку великих тисків, коли $pb \gg 1$ отримаємо:

$$\sigma = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} = 1 \quad (12)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k \quad (13)$$

Отже, реакція має нульовий порядок.

5. Кінетика процесів, коли продукти реакції гальмують процес.

Такі процеси проходять в тому випадку, коли продукти реакції адсорбуються на поверхні каталізатора і тим самим зменшують площу поверхні каталізатора, яка зайнята вихідною реагуючою речовиною.

Згідно з теорією Ленгмюра, якщо адсорбується дві речовини (вихідна речовина і продукт реакції), то вираз для швидкості адсорбції вихідної речовини матиме вигляд:

$$w_1 = k_1 p_A(1 - \sigma_A - \sigma_B), \quad (1)$$

де k_1 – константа, яка характеризує швидкість адсорбції речовини A ; p_A – парціальний тиск речовини A ; σ_A – частка від площі поверхні каталізатора, яка зайнята речовиною A ; σ_B – частка від площі поверхні каталізатора, яка зайнята речовиною B . Для швидкості десорбції речовини A можна записати:

$$w_2 = k_2 \sigma_A, \quad (2)$$

де k_2 – константа, яка характеризує швидкість десорбції речовини A .

В момент рівноваги $w_1 = w_2$ отримаємо:

$$k_1 p_A (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k_2 \sigma_A \quad (3)$$

Для другої речовини (продукту реакції) аналогічно можна записати:

$$k'_1 p_B (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k'_2 \sigma_B \quad (4)$$

де k'_1 – константа, яка характеризує швидкість адсорбції речовини B ;

k'_2 – константа, яка характеризує швидкість десорбції речовини B ;

p_B – парціальний тиск речовини B .

Розв'язавши ці рівняння, отримаємо:

$$\sigma_A = \frac{b p_A}{1 + b p_A + b' p_B} \quad (5)$$

$$\sigma_B = \frac{b' p_B}{1 + b p_A + b' p_B}, \quad (6)$$

де $b = k_1/k_2$ – адсорбційний коефіцієнт речовини A ;

$b' = k'_1/k'_2$ – адсорбційний коефіцієнт речовини B .

Якщо реагує лише одна речовина і реакція на поверхні відповідає реакції першого порядку, то рівняння кінетики хімічного процесу можна записати у вигляді:

$$\frac{dx}{d\tau} = k \sigma_A \quad (7)$$

Вираз (5) дозволяє розрахувати величину поверхні, яка зайнята реагуючою речовиною, а потім за рівнянням (7) можна розрахувати кінетику хімічного процесу.

Розглянемо кілька випадків такого розрахунку.

I. Газ-реагент адсорбується слабо, а продукт реакції не дуже сильно.

В цьому випадку $b p_A \ll 1$ і рівняння (5) набуде вигляду:

$$\sigma_A = \frac{b p_A}{1 + b' p_B} \quad (8)$$

Підставивши (8) в рівняння (7) отримаємо:

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{b p_A}{1 + b' p_B} = k^* \frac{p_A}{1 + b' p_B}, \quad (9)$$

де k^* – уявна константа швидкості гетерогенної каталітичної реакції. Прикладом такої реакції є розклад $N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ на платині. Процес розкладу гальмується киснем.

II. Газ-реагент адсорбується слабо, а продукт реакції дуже сильно.

В цьому випадку $b p_A \ll 1$, $b' p_B \gg 1$ і рівняння (5) набуде вигляду:

$$\sigma_A = \frac{b p_A}{1 + b p_A + b' p_B} = \frac{b p_A}{b' p_B} \quad (10)$$

Підставивши (10) в рівняння (7) отримаємо:

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{bp_A}{b'p_B} = k^* \frac{p_A}{b'p_B}, \quad (11)$$

де k^* – уявна константа швидкості гетерогенної каталітичної реакції. Прикладом такої реакції є розклад $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ на платині. Процес розкладу гальмується воднем.

III. Газ-реагент і продукт реакції сильно адсорбуються.

В цьому випадку $bp_A \gg 1$, $b'p_B \gg 1$ і рівнянні (5) можна знехтувати одиницею:

$$\sigma_A = \frac{bp_A}{bp_A + b'p_B} \quad (12)$$

Підставивши (12) в рівняння (7) отримаємо:

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{bp_A}{bp_A + b'p_B} = k^* \frac{p_A}{bp_A + b'p_B} \quad (13)$$

де k^* – уявна константа швидкості гетерогенної каталітичної реакції. Прикладом такої реакції є дегідратація спирту на оксиді алюмінію. Процес дегідратації гальмується водою.

Таким же чином можна розв'язувати задачу, коли в реакцію вступає дві речовини. Якщо речовини адсорбуються на однакових адсорбційних центрах і істинний порядок реакції дорівнює двом, то загальне рівняння кінетики процесу буде мати вигляд:

$$\frac{dx}{d\tau} = k\sigma_A\sigma_B. \quad (14)$$

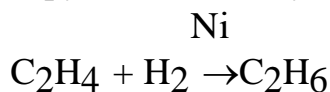
6. Теорії гетерогенного каталізу.

Теорія активних центрів Тейлора (1925-26). Ідея полягає в тому, що на поверхні каталізатора існують активні центри, поблизу яких відбувається реакція. Правильний ретельно огранений і відполірований монокристал каталізатора працює гірше, ніж шматок того ж кристала, відбитий молотком і зачищений напилком. Різним ступеням валентної ненасиченості поверхневих атомів каталізатора відповідає різний рівень каталітичної активності. Найбільшою активністю, за Тейлором, відзначаються найменш валентно насичені атоми, а найменш каталітично активні валентно насичені атоми, які є в площині кристалічної грані. Тейлор вперше помітив, що активними є тільки ті ділянки поверхні каталізатора, які знаходяться в особливому енергетичному стані, а не всі поверхневі атоми.

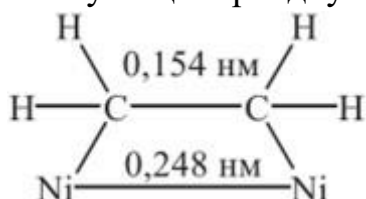
Теорія активних комплексів, вона ж мультиплетна теорія Баландіна (1927). Ідея її в тому, що в утворенні поверхневої сполуки (мультиплетного комплексу) беруть участь групи активних атомів поверхні – мультиплети (дуплети триплети, квадруплети й т.п.), що володіють певними геометричними й енергетичними властивостями. У мультиплетній теорії розглядаються принципи геометричної й енергетичної відповідності.

Відповідно до принципу геометричної відповідності тверде тіло може бути гетерогенним каталізатором, якщо розташування активних місць на його поверхні перебуває в геометричній відповідності з розташуванням атомів у

молекулах реагуючих речовин. Крім того, відстань між атомами в мультиплеті повинна відповідати відстані (довжині хімічного зв'язку) між атомами в молекулах реагуючих речовин, що утворюють на поверхні каталізатора мультиплетний комплекс. Необхідність геометричної відповідності можна пояснити на прикладі реакції гідрування етилену на нікелі:



При утворенні мультиплетного комплексу подвійний зв'язок в молекулі етилену переходить в одинарний і вільними валентностями обидва атоми вуглецю приєднуються до двох атомів дублета на поверхні нікелю.



Кути між одинарними зв'язками карбону складають 120° і довжина одинарного зв'язку C–C дорівнює 0,154 нм.

Принцип геометричної відповідності, як видно зі схеми, вимагає, щоб відстань між атомами дублету була більше відстані між атомами C–C і при утворенні мультиплетного комплексу не було великого спотворення кутів між зв'язками. Поверхня нікелю задовольняє цій умові.

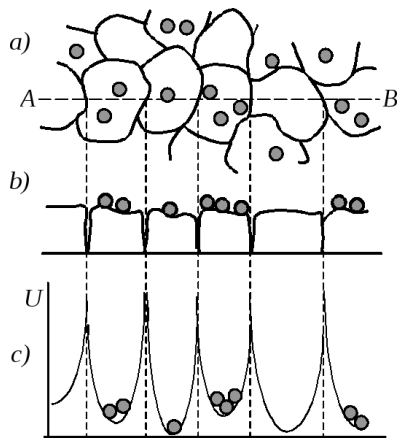
Однак, принципу геометричної відповідності недостатньо для здійснення каталітичної активності каталізатора, необхідно ще й певна відповідність між енергіями зв'язку атомів в молекулах реагуючих речовин і в мультиплетному комплексі - принцип енергетичної відповідності.

Принцип енергетичної відповідності стверджує, що крім геометричної відповідності повинна бути також певна відповідність між енергіями зв'язку атомів у молекулах реагуючих речовин і в мультиплетному комплексі, щоб дане тверде тіло могло бути каталізатором розглянутої реакції. Енергетичний рівень мультиплетного комплексу повинен бути розташований приблизно посередині між енергетичними рівнями вихідних молекул і продуктів реакції, а енергії активації його утворення й розпаду повинні бути мінімальними. Експериментальні дані показали, що в мультиплетній теорії є яесь раціональне зерно, однак значення принципу геометричної відповідності швидше за все перебільшене, оскільки існують каталітичні реакції, де очевидно немає ніякої геометричної відповідності.

Теорія активних ансамблів. (М. І. Кобозев, 1939). Ідея – активними центрами служать атоми, безладно розташовані на поверхні кристалічного тіла. Теорія застосовна, якщо на поверхні перебуває невелика кількість атомів металу, менш 1% кількості, необхідного для заповнення всієї поверхні мономолекулярним шаром матеріалу.

Припустимо на поверхню носія нанесена невелика кількість каталізатора (платина на силікагелі). Відповідно до сучасних поглядів носій (кристалічне тіло) складається з великої кількості мікроскопічних ділянок – областей міграції, розділених геометричними й енергетичними бар'єрами.

При нанесенні на носій невеликого числа атомів металу на кожен область міграції попадає кілька атомів металу.



Атоми можуть переміщуватися усередині цих областей міграції під впливом теплового руху, але перехід з однієї області міграції в іншу – утруднений через наявні геометричні і енергетичні бар'єри.

Кілька атомів металу-каталізатора усередині області міграції називаються ансамблем. У різних областях міграції може перебувати різне число атомів, але каталітичну дію проявляють тільки ансамблі з певним числом атомів, що одержали назву активних ансамблів.

Частина атомів на поверхні кристалів перебуває в аморфному стані – не входить до складу кристалічної ґратки й, відповідно до теорії активних ансамблів, саме вони є каталітично активними. Але, як виявилось, до кристалічних каталізаторів теорія погано застосовна, розрахована на її основі активність каталізатора набагато менше експериментального значення. Схоже, у випадку кристалічних каталізаторів активними центрами є в основному атоми кристалічної решітки, а не аморфна фаза.

Електронна теорія каталізу. Квантово-хімічна теорія каталізу. Ланцюгова теорія каталізу. Ці теорії каталізу, що претендують на універсальність, останнім часом втратили актуальність, тому що з розвитком техніки експерименту з'являються принципово нові дані про стан поверхні гетерогенних каталізаторів – інформація на основі фізичних методів дослідження: термодесорбції, електронного парамагнітного резонансу, ІК- і Оже- спектроскопії, дифракції повільних електронів, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії тощо. Широке застосування фізичних методів визначає сучасний етап науки про поверхні, зокрема про поверхні гетерогенних каталізаторів. Можна сподіватися, що у недалекому майбутньому з'явиться теорія, що узагальнить експериментальні дані й дасть глибше розуміння механізму гетерогенно-каталітичних реакцій залежно від природи каталізаторів та реагентів.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Mcquarrie D. A., Simon J. D. Problems and Solutions to Accompany Mcquarrie and Simon, Physical Chemistry: A Molecular Approach. 1st Edition. University Science Books. 1997. 956 p.
2. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. Eleventh edition. Oxford University Press. 2018. 940 p.
3. Kapoor K. L. A Textbook of Physical Chemistry. States of Matter and Ions in Solution. Fifth Edition. New Delhi: McGraw Hill Education (India) Private Limited. 2015. Vol. I. 521 p.
4. Kapoor K. L. A Textbook of Physical Chemistry. Thermodynamics and Chemical Equilibrium. Fifth Edition. New Delhi: McGraw Hill Education (India) Private Limited. 2015. Vol. II. 483 p.
5. Kapoor K. L. A Textbook of Physical Chemistry. Applications of Thermodynamics. Fourth Edition. New Delhi: McGraw Hill Education (India) Private Limited. 2015. Vol. III. 589 p.
6. Kapoor K. L. A Textbook of Physical Chemistry. Dynamics of Chemical Reactions, Statistical Thermodynamics, Macromolecules and Irreversible Processes. Third Edition. New Delhi: McGraw Hill Education (India) Private Limited. Vol. V. 559 p.
7. Gupta R. K. A Textbook of Physical Chemistry for JEE Main & Advanced. ARIHANT PRAKASHAN (Series), MEERUT. 2018. 1159 p.
8. Физическая химия: Учебное пособие для хим.-тех. спец. вузов / Годнев И.Н., Краснов К. С., Воробьев Н. К. и др.; Под ред. К. С. Краснова. М.: Высшая школа, 1982. Т. 1. 512 с. Т. 2. 319 с.
9. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. Львів: ВЦ ЛНУ ім. І. Франка, 2008. 800 с.
10. Яцимирський В. К. Фізична хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. К.: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. 512 с.
11. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия: Учеб. для хим.-тех. спец. вузов / Под ред. А. Г. Стромберга. М.: Высшая школа, 2001. 527 с.

Навчально-методичне видання

Янчук Олександр Миколайович
Марчук Олег Васильович

ФІЗИЧНА ХІМІЯ
ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА КАТАЛІЗ

Курс лекцій для студентів факультету хімії, екології та фармації

Друкується в авторській
редакції
Верстка О.М. Янчука

Підписано до друку 16.02.2023. Формат 60x84 1/16
Ум. друк. арк. 3,48. Зам. № xxx. Тираж 50 прим.
Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman. Друк офсетний

Друк ПП Іванюк В. П. 43021, м. Луцьк, вул. Винниченка, 63
Свідоцтво Держкомінформу
ВЛН№ 31 від 04.02.2004 р.