

*Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации*

*Московский физико-технический институт
(Государственный университет)*

ФАКУЛЬТЕТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

КАФЕДРА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

А. П. Пурмаль, В. Н. Простов

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
(ЗАДАЧИ•ПРИМЕРЫ•ЗАДАНИЯ)**

Москва
1999

УДК 541.1 (075)

А. П. Пурмаль, В. Н. Простов.
Химическая кинетика (задачи•примеры•задания). МФТИ, М., 1999, 160 с.

Сборник содержит 152 задачи и варианты домашних заданий по химической кинетике, рассчитанных на изучение эмпирической или формальной кинетики, теории одностадийных реакций и кинетики сложных химических реакций. Каждый из 12 разделов содержит краткую теоретическую часть и примеры решения типичных задач. Сборник соответствует программе лекционного курса по химической кинетике, читаемого на III курсе, но может быть использован студентами старших курсов и аспирантами при изучении специальных разделов кинетики химических реакций.

Утверждено в качестве учебного пособия
на заседании кафедры молекулярной физики

4 декабря 1998 г.

© А. П. Пурмаль, В. Н. Простов, 1999 г.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие.....	4
1.Эмпирическая или формальная кинетика	
1.1. Основные понятия химической кинетики. Определение кинетических характеристик односторонних реакций.....	5
1.2. Односторонние реакции в открытых системах.....	16
1.3. Обратимые реакции. Релаксация к равновесию.....	23
1.4. Параллельные реакции. Метод конкурирующих реакций.....	32
1.5. Последовательные реакции. Методы квазиравновесных и квазистационарных концентраций.....	40
2.Теория одностадийных реакций	
2.1. Типы химических частиц и их характерные реакции.....	52
2.2. Теория активных соударений. Кинетика реакций в газовой фазе и в растворах.....	65
2.3. Теория переходного состояния.....	77
2.4. Влияние среды на скорость химических реакций.....	87
3.Кинетика сложных химических реакций	
3.1. Гомогенные и гетерогенные каталитические реакции.....	95
3.2. Неразветвленные цепные реакции.....	106
3.3. Самоускоряющиеся химические реакции. Разветвленно-цепные, вырожденно-разветвленные и автокаталитические реакции.....	121
4.Приложения	
4.1. Домашние задания.....	137
4.2. Физико-химические константы и полезные соотношения.....	139
4.3. Интегралы, встречающиеся в химической кинетике.....	140
4.4. Английские синонимы наиболее употребительных русскоязычных кинетических терминов, рекомендованные комиссией Международного союза чистой и прикладной химии (ЮПАК).....	143
4.5. Энергетические характеристики и молекулярные постоянные частиц.....	147
4.6. Литература по химической кинетике.....	160

ПРЕДИСЛОВИЕ

Этот задачник составлен в соответствии с программой курса химической кинетики для студентов III-го курса МФТИ. В него включены многие из задач, фигурирующих в учебных пособиях:

1) Химическая кинетика (Задачи, упражнения, примеры).

Я. С. Лебедев | А. П. Пурмаль, С. Г. Энтелис., МФТИ, 1969.

2) Химическая кинетика. А. П. Пурмаль., МФТИ, 1993.

3) Простая кинетика сложных реакций. А. П. Пурмаль., МФТИ, 1998.

Некоторые задачи и вопросы включены из материалов письменных экзаменов по химической кинетике. Ряд задач составлен авторами в процессе подготовки задачника. Подобно учебному пособию "Химическая термодинамика" (авт. И. В. Захаров, А. Т. Никитаев, В. Н. Простов, А. П. Пурмаль., 1992) каждый раздел содержит краткую теоретическую часть, согласованную с лекционным курсом "Введение в химическую кинетику", и примеры решения типовых задач. Число задач в каждом разделе достаточно для проведения не только семинарских занятий, но и контрольных работ и домашних заданий. Форма и содержание задачника делают возможной самостоятельную проработку учебного материала для студентов, не имевших возможности участвовать в семинарских занятиях. Хотя отсутствие ответов на задачи делает такую работу менее эффективной.

Значительную часть объёма задачника составляет "Приложения", включающие домашние задания студентам, справочные данные необходимые для их выполнения, таблицы наиболее употребительных интегралов и др. Авторам представляется полезным и словарь английских терминов (в соответствии с рекомендациями Международного Союза по чистой и прикладной химии) эквивалентных кинетическим терминам русскоязычной литературы.

Авторы полагают, что задачник окажется полезным не только для студентов МФТИ, но и для студентов других вузов, в первую очередь для студентов химических факультетов университетов.

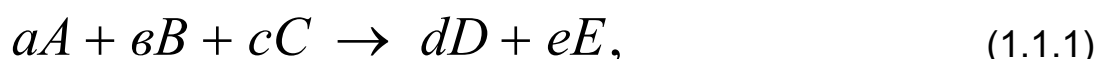
Все критические замечания тех, кто заинтересуется этим задачником или будет использовать его в учебной работе будут приняты авторами с благодарностью. Авторы надеются, что благодаря этому может стать справедливым высказывание: "Что может быть лучше хорошего учебника!? Только хороший задачник".

А.П. Пурмаль, В. Н. Простов

1. Эмпирическая или формальная кинетика

1.1 Основные понятия химической кинетики. Определение кинетических характеристик односторонних реакций

Все химические реакции протекают либо в одной фазе (гомогенные реакции), либо на поверхности раздела фаз (гетерогенные реакции). Скорость W гомогенной реакции можно определить как количество вещества, реагирующего в единице объема за единицу времени. Так, для реакции



протекающей при постоянном объеме V системы,

$$W = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = +\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt}, \quad (1.1.2)$$

где a, b, c, d, e - стехиометрические коэффициенты участвующих в реакции веществ.

Для гетерогенных реакций скорость определяется как количество вещества, реагирующего на единице поверхности за единицу времени.

Из закона действующих масс скорость обобщенной реакции (1.1.1) запишется как

$$W = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma, \quad (1.1.3)$$

где α, β, γ - частные порядки реакции по каждому из реагентов.

Величина $P = \alpha + \beta + \gamma$ называется общим порядком реакции. Для коэффициента k был введен термин «константа скорости реакции». Это число, характеризующее скорость реакции при единичных концентрациях реагентов. Концентрации реагентов обычно выражают в *моль/л* (M), *моль/см³* или числом частиц в 1 см^3 , т.е. в единицах см^{-3} .

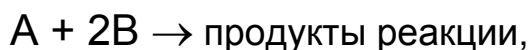
Для газовой фазы реже используют также единицы «*торр*» и «*атм.*». При переходе от одной размерности концентрации к другой можно использовать формулы:

$$\begin{aligned} C[\text{см}^{-3}] &= 10^{-6} C[M^{-3}] = 10^{-3} N_A C[\text{моль/л}] = N_A C[\text{моль/см}^{-3}], \\ C[\text{см}^{-3}] &= 0,97 \cdot 10^{19} \cdot T^{-1} \cdot P(\text{торр}), \end{aligned}$$

$$C [\text{моль/л}] = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot T^{-1} \cdot P(\text{торр}).$$

Переход от одной размерности концентрации к другой будет приводить к изменению значения констант скорости реакции всех порядков, кроме первого.

Определить порядок реакции и константу скорости можно по известным начальным скоростям W_0 . Для взаимодействия, стехиометрию которого отражает уравнение



$$W = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta.$$

В ходе реакции в смеси с $[A]_0 \gg [B]_0$, $[B]$ меняется от $[B]_0$ до нуля, а $[A] \approx [A]_0$. Измеряя начальную скорость убыли $[B]$, получим

$$W_0 = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \kappa \cdot [B]_0^\beta, \text{ где } \kappa = k[A]_0^\alpha = \text{const},$$

или в логарифмической форме:

$$\ln W_0 = \ln \kappa + \beta \cdot \ln [B]_0.$$

Измеряя W_0 для различных $[B]_0$ при одной и той же $[A]_0$, определяют " β ". Тем же способом в условиях $[B]_0 \gg [A]_0$ определяют " α " и константу скорости как $k = W_0 / [A]_0^\alpha [B]_0^\beta$.

Значения порядков реакции для химических процессов могут быть целочисленными, дробными, нулевыми, отрицательными. **Связи между стехиометрическими коэффициентами реакции и ее частными и общим порядками, как правило, не существует. Порядок определяется только механизмом процесса.**

Уравнения, связывающие переменные «время» и «концентрация», называются **кинетическими**, а графики изменения концентраций со временем - **кинетическими кривыми**.

Одностадийные реакции непосредственного перехода реагентов в продукты без образования каких-либо промежуточных веществ (простые, элементарные) имеют строго целочисленный порядок,

который может быть 1, 2 или 3-м. Они называются соответственно моно-, би- и тримолекулярными реакциями.

Для большинства реакций константа скорости сильно зависит от температуры. Вант-Гофф предложил приближенное правило температурного коэффициента: **с ростом температуры на десять градусов скорость реакций возрастает в 2 – 4 раза.**

С. Аррениус предложил записывать температурную зависимость константы скорости в виде

$$k = A \exp[-E_A/RT]. \quad (1.1.4)$$

Энергия активации E_A - это та избыточная по сравнению со средней энергия, которой должны обладать частицы реагентов, чтобы их столкновения сопровождались химической реакцией. **Скорость реакции пропорциональна не общим концентрациям частиц, а концентрациям частиц с энергией, большей некоторого порогового значения.** Если в результате реакции скорость убыви таких частиц меньше скорости их образования в результате энергообмена при соударениях, то соблюдается пропорциональность между концентрациями реакционноспособных частиц и всех частиц. Равновесное распределение частиц по энергиям лежит в основе так называемой «равновесной» кинетики.

Химическая реакция нарушает равновесное распределение частиц по энергиям в случае быстрых реакций в условиях разреженного газа и очень высоких температур. К таким системам закон действующих масс в канонической форме неприменим. Вместо общих концентраций в этом случае необходимо пользоваться заселенностями уровней, т.е. концентрациями частиц C_i на i -м уровне возбуждения, соответствующем значению пороговой энергии E_A . Величина C_i связана с полной концентрацией C :

$$C_i = C \cdot \frac{g_i}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (1.1.5)$$

где g_i , E_i - статистический вес и энергия i -го уровня, Z - молекулярная статистическая сумма.

Иногда можно пренебречь скоростью обратной реакции до больших глубин превращения. Такие превращения можно описать кинетическим уравнением односторонних реакций. Для реакции (1.1.1) оно имеет вид

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma, \quad (1.1.6)$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$ - концентрации реагентов к моменту времени t после начала реакции или так называемые текущие концентрации. Уравнение (1.1.6) можно представить в форме уравнения с двумя переменными t и x , где x - концентрация A , превратившегося в продукт реакции к моменту t , то есть $x = [A]_0 - [A]$:

$$W = k \left\{ [A]_0 - x \right\}^\alpha \cdot \left\{ [B]_0 - \frac{b}{a} \cdot x \right\}^\beta \left\{ [C]_0 - \frac{c}{a} \cdot x \right\}^\gamma. \quad (1.1.7)$$

Интегрирование (1.1.7) несложно при ($a=b=c=1$) и равенстве начальных концентраций реагентов. Тогда

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot \left\{ [A]_0 - x \right\}^p, \quad (1.1.8)$$

где $p = \alpha + \beta + \gamma$. Если концентрация одного из реагентов (при единичном стехиометрическом коэффициенте) на порядок выше, чем остальных, изменением его концентрации в ходе реакции можно пренебречь. Тогда общий порядок кинетического уравнения снижается на единицу. Реакции, протекающие в таких условиях, называют реакциями псевдо - ($p - 1$)-го порядка.

Реакции псевдопервого порядка, как и реакции первого порядка, описываются простыми кинетическими уравнениями:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \text{ или } k \cdot t = \ln([A]_0/[A]). \quad (1.1.9)$$

Кроме константы скорости, как кинетическую характеристику используют характеристическое время реакции - время, за которое концентрация реагента уменьшается в "е" или в 2 раза. Время уменьшения концентрации реагента вдвое называют периодом полупревращения. Для реакции первого порядка из (1.1.9) следует:

$$\tau = 1/k \quad \text{и} \quad t_{0,5} = \ln 2/k = 0,693/k. \quad (1.1.10)$$

Для реакции любого порядка из (1.1.8) следует:

$$k = \frac{1}{t(p-1)} \left[\frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right]; \quad (1.1.11)$$

$$t_{0,5} = \frac{2^{p-1} - 1}{k[A]_0^{p-1}(p-1)}. \quad (1.1.12)$$

Если условия равенства начальных концентраций реагентов и стехиометрических коэффициентов не соблюдаются, переход от дифференциального кинетического уравнения к его аналитической форме требует решения конкретной математической задачи.

Примеры решения задач

Задача 1. В твёрдом γ - облучённом полистироле $(C_8H_8)_n$ число дефектов (свободных радикалов) равно $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Плотность полимера $2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а средняя молекулярная масса $M_{cp} = 10^5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Определить среднее число дефектов на макромолекулу.

Решение. Определим число макромолекул, содержащихся в 1 см^3 ;

$$\left[(C_8H_8)_n \right] = \frac{\rho \cdot N_A}{M_{cp}} = \frac{2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{10^5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} \cong 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Таким образом, один дефект приходится на 10^4 макромолекул.

Задача 2. Давление насыщенного пара над бромбензолом при 130°C равно 400 торр . Оцените по порядку величины скорость распада $C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5^\bullet + Br^\bullet$ в жидкой и газовой фазе, если энергия активации распада равна 300 кДж/моль , плотность жидкого бромбензола - $1,5 \text{ г/см}^3$.

Решение. Скорость распада бромбензола равна $W = k \cdot [C_6H_5Br]$. Константа скорости распада k одинакова для жидкой и газовой фазы. Её можно оценить по формуле:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) = 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-300000}{8,3 \cdot 403}\right) = 5,5 \cdot 10^{-26} \text{ c}^{-1}.$$

Величина k_0 по смыслу «частота попыток» или средняя частота колебаний атомов в молекуле и лежит в диапазоне $10^{12} \div 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Концентрация бромбензола в жидкой и газовой фазе будет разная:

$$[C_6H_5Br]_r = 0,97 \cdot 10^{19} \cdot T^{-1} \cdot P = 0,97 \cdot 10^{19} \cdot 403^{-1} \cdot 400 = 0,97 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3},$$

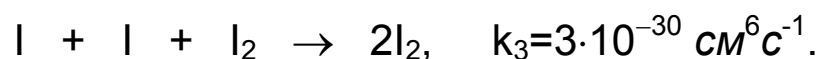
$$[C_6H_5Br]_{ж} = \frac{\rho \cdot N_A}{\mu_{C_6H_5Br}} = \frac{1,52 / \text{см}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{1572 / \text{моль}} = 5,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}.$$

Скорости распада бромбензола в обеих фазах будут тоже разными:

$$W_r = 5,5 \cdot 10^{-26} \text{ c}^{-1} \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-3} \text{ c}^{-1},$$

$$W_{ж} = 5,5 \cdot 10^{-26} \text{ c}^{-1} \cdot 5,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-3} \text{ c}^{-1}.$$

Задача 3. Пары I_2 при 300K и $P=100 \text{ торр}$ облучаются импульсным светом, вызывающим фотодиссоциацию I_2 . Скважность (время между импульсами) равна 10^{-5} с . Продолжительность импульса много меньше скважности. Каждый импульс приводит к созданию 10^{16} атомов иода в 1 см^3 . Рекомбинация атомов иода происходит в результате реакции



Чему равна концентрация атомов иода в начале скважности и через $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ после окончания импульса в установившемся (стационарном) режиме импульсного фотолиза?

Через какое время после начала импульсного облучения установится стационарный режим?

Решение. Определим концентрацию молекулярного иода:

$$[I_2] = 0,97 \cdot 10^{19} \cdot 100 \text{ торр} \cdot (300\text{K})^{-1} = 3,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Эта величина на два порядка больше $[I]_0$ после импульса. Практическая неизменность $[I_2]$ позволяет рассматривать тримолекулярную реакцию рекомбинации атомов иода как реакцию псевдо-второго порядка, характеризующуюся эффективной константой скорости

$$k_2 = k_3 \cdot [I_2] = 3 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1} \cdot 3,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} = 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

После каждого импульса начальная $[I]$ равна 10^{16} см^{-3} плюс $[I]$, не успевшего рекомбинировать за время скважности, т. е. $[I]_0 = 10^{16} + X$. Величину «X» находим из кинетического уравнения для реакций второго порядка:

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0}; \quad t \rightarrow 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} \cdot 10^{-5} \text{ с} = \frac{1}{X} - \frac{1}{10^{16} \text{ см}^{-3} + X},$$

откуда $X = 0,62 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $[I]_0 = 1,62 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Эти цифры характеризуют $[I]$ в начале и в конце скважности в установившемся стационарном режиме. Используя это же кинетическое уравнение и подставляя $t = 5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ и $[I]_0 = 1,62 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, получим для момента времени, соответствующего середине скважности, значение $[I] = 0,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Стационарный режим установится тогда, когда в конце каждой скважности $[I] = \text{const}$. Для первой скважности следует в качестве A_0 использовать величину 10^{16} см^{-3} . Расчетная величина $[I]$ к концу первой скважности будет $0,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Используя величину $[I]_0 = (10^{16} + 0,5 \cdot 10^{16}) \text{ см}^{-3}$, получим к концу второй скважности $[I] = 0,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Аналогичный расчет даёт к концу третьей скважности $[I] = 0,615 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, можно считать, что стационарный режим устанавливается с четвертого импульса, т. е. через $4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ после начала импульсного облучения.

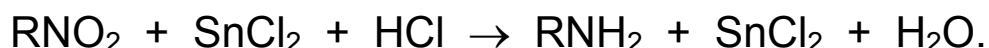
ЗАДАЧИ

1.1.1. Сколько протонов содержится в 1 л водного раствора при $\text{pH} = 4,5$, если плотность раствора $0,95 \text{ г/см}^3$.

1.1.2. Определите заселённость первого колебательного уровня двухатомной молекулы в газовой фазе при 500 К , если колебательная температура равна 1000 К , давление 10 торр .

1.1.3. При 20°C давление насыщенных паров воды $17,5 \text{ торр}$. Концентрация O_2 в воде, контактирующей с воздухом, в $31,2$ раза меньше, чем в воздухе. Какова $[\text{O}_2]$ в воде в единицах см^{-3} , M ? Чему равно отношение $[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ в воде и в воздухе над поверхностью воды?

1.1.4. В растворе HCl проводится восстановление нитросоединения RNO_2 солью Sn(II) в аминсоединение RNH_2 :



$[\text{HCl}]_0 = 5M$, а через 10 минут $[\text{HCl}] = 0,95[\text{HCl}]_0$. Определить среднюю скорость восстановления в единицах $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

1.1.5. При взаимодействии веществ A и B образуется окрашенный продукт. Начальные скорости роста оптической плотности были измерены для растворов: 1. $[\text{A}]_0 = 10^{-3}M$, $[\text{B}]_0 = 10^{-1}M$;
2. $[\text{A}]_0 = 10^{-3}M$, $[\text{B}]_0 = 5 \cdot 10^{-2}M$; 3. $[\text{A}]_0 = 10^{-1}M$, $[\text{B}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}M$ и соотносятся как $2,8:1:0,32$.

Определить порядки реакции по реагентам.

1.1.6. Оценить масштаб ошибки определения константы скорости реакции, когда непостоянство температуры опыта составляет $\pm 1^\circ \text{C}$.

1.1.7. Какому диапазону значений энергии активации соответствует правило температурного коэффициента Вант-Гоффа?

1.1.8. Реакцию (1) характеризует энергия активации 40 , а реакцию (2) – 120 кДж/моль . При 350 К скорость реакции (1) в 100 раз больше, чем

реакции (2). При какой температуре их скорости станут равны, и при какой скорости реакции (2) станет в 100 раз больше, чем реакции (1)?

1.1.9. Для реакций 0; $\frac{1}{2}$; 1; 2 и 3-го порядков:

а) укажите размерности констант скорости, используя как единицу времени секунду, а единицу концентрации *МОЛЬ/Л*;

б) приняв численное значение констант скорости в приведённой размерности за единицу, рассчитайте величины этих констант, используя как единицу времени секунду, а единицу концентрации *СМ⁻³*;

в) найдите отношение начальных скоростей реакций к скорости в момент полупревращения (времени полуреакции), если все эти реакции следуют уравнению (1.1.8).

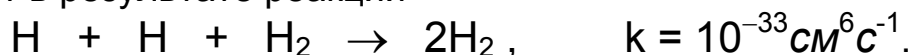
1.1.10. Для урана-235 период полураспада равен $7,13 \cdot 10^8$ лет. За сколько лет содержание урана-235 в образце уменьшится на $10^{-2}\%$?

1.1.11. Могут ли в процессах жизнедеятельности играть роль реакции 2-го порядка с $k \leq 10^{-10} \text{М}^1 \text{с}^{-1}$?

1.1.12. В растворе протекает реакция термического распада диазосоединения $\text{R-N=N-R} \rightarrow \text{R}_2 + \text{N}_2$. Через 1 минуту после начала реакции из раствора выделилось $0,5 \text{см}^3$ азота, а при полном протекании реакции – 1250см^3 . Определите величину константы скорости реакции 1-го порядка.

1.1.13. Начальная скорость превращения вещества "А" $W_0 = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{Мс}^{-1}$. За 700 с $[\text{А}]$ уменьшилась вдвое и в 4 раза за 1690 с. Определить константу скорости реакции.

1.1.14. Рекомбинация атомов Н в частично диссоциированном водороде происходит в результате реакции



Определить характеристическое время жизни атомов Н при давлении H_2 , равном 1атм , комнатной температуре и степени диссоциации H_2 , равной 1% .

1.1.15. В присутствии катализатора в реакторе постоянного объёма происходит окисление СО диоксидом азота. Продукты – CO_2 и N_2 . В равно молярной смеси СО и NO_2 давление за 30с уменьшается от 400

до 360 *torr*. Определить для этой реакции 2-го порядка $W_{0,5}$ – скорость реакции в момент полупревращения и $t_{0,5}$.

1.1.16. Зависимость скорости реакции от времени описывается уравнением $\lg W(\text{Mс}^{-1}) = -1,68 - 0,09t(\text{с})$.

Какова будет скорость реакции в момент времени полупревращения?

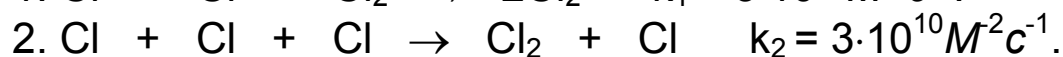
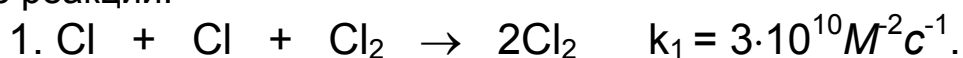
1.1.17. В растворе с неизвестной концентрацией реагирующего вещества была измерена начальная скорость реакции $W_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{Mс}^{-1}$. Уменьшение скорости реакции вдвое произошло за 800 секунд, а в четыре раза за 1960 секунд. Определить константу скорости реакции.

1.1.18. Начальная скорость образования карбонил-дихлорида по реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ при $P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}} = 10 \text{ torr}$ равна $10^{-2} \text{ torr} \cdot \text{с}^{-1}$, а $t_{0,5} = 820 \text{ с}$. Для смеси состава $P_{\text{CO}} = 2$, $P_{\text{Cl}} = 50 \text{ torr}$ значение $t_{0,5} = 36 \text{ с}$. Определить константу скорости и порядок реакции по реагентам.

1.1.19. Для реакции половинного порядка $\text{A} \rightarrow \text{P}$, $t_{0,5} = 10^2 \text{ с}$ при $[\text{A}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$. Определить $[\text{A}]$ в моменты времени $t = 50 \text{ с}$ и $t = 500 \text{ с}$.

1.1.20. Вещество А по реакции 3-го порядка превращается в тример A_3 , а вещество В по реакции 2-го порядка – в димер B_2 . Для получения смешанной формы A_2B в реактор была введена смесь А и В состава 2:1. Через некоторое время реакция была прервана. Анализ смеси показал, что в ней содержатся лишь вещества А, В, B_2 , A_3 , т.е. A_2B не образуется. К моменту остановки реакции $[\text{A}] = 0,25 \cdot [\text{A}]_0$ и $[\text{B}] = 0,5 \cdot [\text{B}]_0$. Определить отношение скоростей реакции ди- и тримеризации в момент остановки реакции.

1.1.21. Поглощение мощного светового импульса хлором при $[\text{Cl}_2] = 10^{-2} \text{ M}$ вызывает фотодиссоциацию Cl_2 на атомарный хлор. В первом опыте, при менее мощной вспышке, фотодиссоциация прошла на 5%, а во втором на 90%. Рекомбинация атомов хлора происходит в результате реакций:



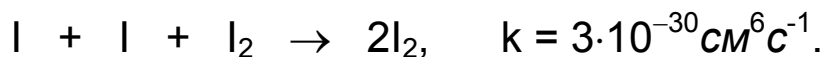
Рассчитать $[Cl]$ через 10^{-6} секунд после вспышки в первом и во втором случае.

1.1.22. Разрыв С-С связи в полиэтилене характеризуется константой скорости

$$k = 10^{13} \exp\left(-\frac{50000 \text{ кал / моль}}{RT}\right) \text{ с}^{-1}.$$

Если число разрывов не превышает $10^{-2}\%$ от общего числа молекул, то можно считать полиэтилен не потерявшим свои технические свойства. Оценить долговечность изделия из полиэтилена с молекулярной массой 40000 и 400000 при 400К, если плотность $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

1.1.23. Пары $[I_2]$ при 300К и $P = 100 \text{ торр}$ импульсно облучаются светом, вызывающим фотодиссоциацию I_2 . Время импульса 10^{-8} с , а скважность (время между двумя импульсами) может изменяться, оставаясь много больше 10^{-8} с . Каждый импульс приводит к образованию 10^{16} атомов в 1 см^3 . Их рекомбинация происходит в результате реакции



Чему окажется равной $[I]$ в реакционном сосуде по результатам спектральных измерений при времени измерения 0,1с и частотах импульсного облучения 10^4 с^{-1} и 10^6 с^{-1} ?

1.2.Односторонние реакции в открытых системах

В открытой системе происходит непрерывный материальный обмен с окружающей средой. Кинетическое описание реакций в таких системах проводят введением в дифференциальные уравнения дополнительных членов: скорости введения реагентов в реактор и скорости удаления продуктов и оставшихся реагентов из реактора. В реакторе поддерживаются постоянными температура и давление. Постоянство давления обеспечивается равенством объёмных скоростей подвода реагентов и отвода смеси продуктов и не прореагировавших веществ. В зависимости от скорости подачи реагентов, объёма, конфигурации реактора и других характеристик осуществляется тот или иной гидродинамический режим потока – ламинарный или турбулентный.

При ламинарном режиме в каждом сечении реактора в случае установившегося подвода реагентов и отвода смеси продуктов из реактора характерной будет неизменность концентраций реагентов и продуктов. Кинетическое описание процессов в подобном реакторе идеального вытеснения практически не отличается от такового для замкнутых систем. Концентрационную характеристику в выбранном сечении реактора относят к времени "t", выраженному как "L/u", где "L"- длина от начала реактора, "u"- линейная скорость движения фронта потока вдоль реактора.

При турбулентном режиме в результате интенсивного перемешивания реакционный объём концентрационно однороден. В установившемся режиме концентрации реагентов и продуктов реакции одни и те же в каждом элементе объёма реактора и не изменяются во времени. Такие неизменные во времени, термодинамически неравновесные концентрации называются **стационарными**.

В случае несжимаемого потока газа или жидкости через реактор в кинетическое уравнение вводится скорость массообмена, приведённая к объёмным концентрациям:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{W}{V} (C_i^0 - C_i), \quad (1.2.1)$$

где W – объёмная скорость потока через реактор,
 C_i^0 – концентрация частиц i -го сорта в исходной смеси,
 C_i – концентрация внутри реактора,
 V – объём реактора.

Если массообмен происходит вследствие диффузии реагентов через стенки реактора, то объёмная скорость потока i -го компонента через стенку реактора равна

$$W_i = D_i \cdot \frac{S}{\delta}, \quad (1.2.2)$$

где D_i – коэффициент диффузии частиц i -го сорта,
 S – общая площадь пронизываемой поверхности реактора,
 δ – толщина стенки.

Рассмотрим простейший случай реакций первого порядка, проводимых в условиях реактора идеального смешения. Пусть в реактор поступает одно вещество "А" с объёмной скоростью W_1 ($\text{см}^3 \text{с}^{-1}$), превращающееся с константой скорости k в продукт "Р". Постоянство стационарной концентрации $[A]_{cm}$ в реакторе объёма V означает постоянство числа молей N_A вещества А в реакторе, т.е.

$$\frac{dN_A}{dt} = 0 = W_1 \cdot [A]_0 - W_2 \cdot [A]_{cm} - k \cdot [A]_{cm} \cdot V, \quad (1.2.3)$$

где W_2 – объёмная скорость вывода смеси А и Р из реактора. Для $[A]_{cm}$ получим выражение

$$[A]_{cm} = \frac{W_1 \cdot [A]_0}{W_2 + k \cdot V} = [A]_0 - [P]_{cm}. \quad (1.2.4)$$

Показатель глубины протекания реакции – степень превращения "А" в "Р" – будет равен

$$\alpha = \frac{[P]_{cm}}{[A]_0} = \frac{[A]_0 - [A]_{cm}}{[A]_0} = 1 - \frac{W_1}{W_2 + k \cdot V}. \quad (1.2.5)$$

Для реакции $A \rightarrow P$, идущей без изменения числа газовых молей, или для реакций в растворе стационарный режим работы проточной системы определяет равенство $W_1 = W_2$, т.е.

$$\alpha = \frac{k \cdot V}{W + k \cdot V} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{W}{k \cdot V}. \quad (1.2.6)$$

Как и кинетические уравнения для реакций в реакторе идеального вытеснения, уравнения (1.2.5) и (1.2.6) не включают фактор "t" в явном виде. Увеличение объёма реактора до разумных пределов будет увеличивать α , а увеличение скорости потока – уменьшать. Необходимая для расчётов величина k определяется по наклону линейного графика $1/\alpha = f(W)$. Для определения α пригодны любые методы, включая химический анализ смеси с его большой постоянной времени.

Метод открытой проточной системы обычно используют для определения констант скоростей быстрых реакций. Например, в реактор по отдельным магистралям поступают вещества "А" с объёмной скоростью W_1 и "В" со скоростью W_2 . За время порядка нескольких миллисекунд происходит смешение реагентов, а затем в реакторе устанавливаются стационарные концентрации $[A]_{cm}$, $[B]_{cm}$, $[P]_{cm}$. Их значения зависят от константы скорости и скорости потока веществ через реактор. Число молей "Р", выходящих из реактора за 1 секунду равно $W_3[P]_{cm}$. Скорость образования "Р" в тех же единицах "моль·с⁻¹" для реакций второго порядка равна $k \cdot [A]_{cm} \cdot [B]_{cm} \cdot V$. Сама стационарность процесса определяется равенством

$$k \cdot [A]_{cm} \cdot [B]_{cm} \cdot V = W_3 \cdot [P]_{cm}, \quad \text{т.е.} \quad k = \frac{W_3 \cdot [P]_{cm}}{V \cdot [A]_{cm} \cdot [B]_{cm}}. \quad (1.2.7)$$

Очевидно, что для реакций в растворах и для газовых реакций без изменения числа молей $W_3 = W_1 + W_2$. Уравнениями материального баланса будут:

$$[A]_{cm} \cdot W_3 = [A]_0 \cdot W_1 - [P]_{cm} \cdot W_3 \quad \text{и} \quad [B]_{cm} \cdot W_3 = [B]_0 \cdot W_2 - [P]_{cm} \cdot W_3. \quad (1.2.8)$$

Из формул (1.2.7) и (1.2.8) следует:

$$k = \frac{(W_{cm})^3 \cdot [P]_{cm}}{([A]_0 \cdot W_1 - [P]_{cm} \cdot W_3)([B]_0 \cdot W_2 - [P]_{cm} \cdot W_3)}. \quad (1.2.9)$$

Измерение $[P]_{cm}$ в реакторе при заданных значениях W_1, W_2, W_3 , $[A]_0, [B]_0$ может быть проведено обычными методами с большой постоянной времени.

Пример решения задачи

Задача 1. Через сосуд объёмом 0,1 л со скоростью 0,3 л/с прокачивается газовая смесь, содержащая 1 торр водорода и 10 торр этилена при температуре 298 К. С помощью микроволнового разряда в сосуде генерируются атомы водорода. Константа скорости распада молекулы водорода $k_1 = 10^{-4} \text{с}^{-1}$. Атомы водорода вступают в реакцию $\text{H}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ с константой скорости $k_2 = 10^{-14} \text{см}^3 \text{с}^{-1}$. За какое время в системе установятся стационарные концентрации? Каковы будут стационарные концентрации H_2 , H^\bullet и $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ на выходе из реактора?

Решение. Запишем концентрации реагентов во входящем потоке:
 $[\text{H}_2]_0 = 0,97 \cdot 10^{19} \cdot \text{P} \cdot \text{T}^{-1} = 0,97 \cdot 10^{19} \cdot 1 \text{ торр} \cdot 1/298 \text{ K} = 3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.
 $[\text{H}]_0 = [\text{C}_2\text{H}_5]_0 = 0$, $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.
 Кинетические уравнения с учётом массообмена могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{W}{V} ([\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]) - k_1 [\text{H}_2], \quad (1)$$

$$\frac{d[\dot{\text{H}}]}{dt} = 2k_1 [\text{H}_2] - k_2 [\text{C}_2\text{H}_4] [\dot{\text{H}}] - \frac{W}{V} [\dot{\text{H}}], \quad (2)$$

$$\frac{d[\dot{\text{C}}_2\text{H}_5]}{dt} = k_2 [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\dot{\text{H}}] - \frac{W}{V} [\dot{\text{C}}_2\text{H}_5]. \quad (3)$$

Поскольку этилен имеется в избытке, его концентрацию можно считать постоянной, и все уравнения становятся линейными. Время выхода на стационарность определяется корнями секулярного уравнения системы. Они представляют собою комбинацию эффективных констант $K_{\text{эфф}}$ в виде коэффициентов, с которыми входят переменные концентрации в соответствующие уравнения:

$$\begin{aligned} \text{для } H_2 \quad k_{\text{эфф}} &= k_1 + W/V = 10^{-4} c^{-1} + 0,3 \text{ л} \cdot c^{-1} / 0,1 \text{ л} = 3 c^{-1}, \\ \text{для } H^\bullet \quad k_{\text{эфф}} &= k_2 \cdot [C_2H_4]_0 + W/V = 10^{-14} \text{ см}^3 c^{-1} \cdot 3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} + 3 c^{-1} = \\ &= 3,3 \cdot 10^3 c^{-1}, \\ \text{для } C_2H_5^\bullet \quad k_{\text{эфф}} &= W/V = 3 c^{-1}. \end{aligned}$$

Для оценки можно принять, что время выхода на стационарность $t \approx k_{\text{эфф.мин.}}^{-1}$, где $k_{\text{эфф.мин.}}$ – минимальная из эффективных констант, в данном случае $\approx 3 c^{-1}$. Тогда условие установления стационарности

$$t > k_{\text{эфф.мин.}}^{-1} \text{ или } t > 0,3 \text{ с.}$$

В стационарных условиях правые части (1), (2), (3) приравниваются нулю, и решается получившаяся система алгебраических уравнений. В данном случае уравнения решаются просто. Из (1) имеем

$$[H_2] = \frac{[H_2]_0}{1 + k_1 \frac{V}{W}} = \frac{3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}}{1 + 10^{-4} c^{-1} \cdot \frac{0,1 \text{ л}}{0,3 \text{ л} \cdot c^{-1}}} \cong 3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Таким образом, степень диссоциации водорода невелика и концентрация его в реакторе совпадает с исходной. Из уравнения (2):

$$[\dot{H}] = \frac{2k_1[H_2]}{k_2[C_2H_4] + \frac{W}{V}} = \frac{2 \cdot 10^{-4} c^{-1} \cdot 3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}}{10^{-14} \text{ см}^3 c^{-1} \cdot 3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} + \frac{0,3 \text{ л} \cdot c^{-1}}{0,1 \text{ л}}} = 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}.$$

Поскольку $k_2[C_2H_4] \gg W/V$, весь атомарный водород уходит на образование этильных радикалов $C_2H_5^\bullet$. Из уравнения (3) получаем:

$$[\dot{C}_2H_5] = k_2 \cdot \frac{V}{W} \cdot [C_2H_4] \cdot [\dot{H}],$$

или, подставляя численные значения величин,

$$[C_2H_5] = 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} \cdot \frac{0,1 \text{ л}}{0,3 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}} \cdot 3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} = 2,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}.$$

ЗАДАЧИ

1.2.1. Стехиометрическая смесь CO и N₂O пропускается через цилиндрический реактор идеального вытеснения длиной 25 см со скоростью 5 см·с⁻¹. Начальные концентрации CO и N₂O равны 10⁻³ M, а константа скорости реакции CO + N₂O → CO₂ + N₂ равна 0,46 M^{0,5} с⁻¹. Реакция происходит только в реакторе. Сколько раз надо пропустить смесь CO с N₂O, а затем смесь CO, N₂O, CO₂ и N₂ через реактор, для того чтобы концентрации всех компонент стали одинаковыми?

1.2.2. В реакторе идеального смешения объёмом 0,1 л при постоянных P и T происходит мономолекулярная реакция разложения C₂H₅Cl на C₂H₄ и HCl. При скорости подачи C₂H₅Cl 40 см³ с⁻¹ степень его превращения в продукты равна 0,5. Какой будет степень превращения при увеличении скорости подачи вдвое?

1.2.3. В струевой установке, представляющей собой реактор идеального смешения объёмом 1 см³, скорость потока жидкого раствора составляет 100 см³/с. В исходном растворе содержатся молекулы "А" в концентрации 10⁻⁵ M. В реакторе под действием света происходит фотоизомеризация А → В с константой скорости 100 с⁻¹, обратную темновую реакцию характеризует константа скорости 10 с⁻¹. Найдите стационарные концентрации частиц "А" и "В". Каковы будут характеристические времена установления стационарности при включении света и возврата к исходным концентрациям при выключении света?

1.2.4. В условиях открытой системы проводится реакция первого порядка А → Р. При равенстве времён пребывания в реакторе

идеального смешения $t_{см} = \frac{W_{л} \cdot \text{с}^{-1}}{V_{л}}$ и в реакторе идеального

вытеснения $t_{выт} = \frac{U_{см} \cdot \text{с}^{-1}}{l_{см}}$ провести анализ соотношения степеней

превращения $\alpha_{см}$ и $\alpha_{выт}$ в том и другом реакторе.

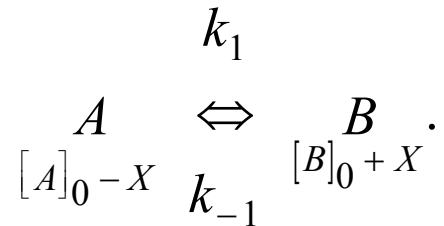
1.2.5. При 20°C и $P = 0,1 \text{ атм}$ через реактор идеального смешения $V = 5 \text{ см}^3$ прокачивается поток гелия, содержащий диазометан CH_2N_2 в концентрации 10^{-4} М при объёмной скорости потока $W = 0,125 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Степень превращения диазометана равна $0,4$. Под действием ультрафиолетового излучения CH_2N_2 разлагается на N_2 и C_2H_4 . Через какое время после начала облучения установится стационарная концентрация диазометана?

1.2.6. В камеру идеального смешения объёмом $0,1 \text{ л}$ с равными скоростями $10 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ поступают растворы, содержащие ионы A^{3+} ($6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) и B^{2+} ($4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$). Происходит бимолекулярная реакция электронного переноса с образованием A^{2+} и B^{3+} . Стационарная концентрация A^{3+} в камере была определена равной $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Определить константу скорости реакции.

1.2.7. В сферической мицелле объёмом 10^{-3} см^3 протекает реакция второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ с константой скорости $10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Коэффициенты диффузии A и B через оболочку мицеллы одинаковы и равны $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Толщина оболочки $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Мицеллы находятся в растворе, объём которого много больше суммарного объёма мицелл. В растворе $[\text{A}] = [\text{B}] = 10^{-4} \text{ М}$, и реакция A с B не происходит. Коэффициент диффузии P через оболочку равен $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Какой будет стационарная концентрация веществ A , B и P внутри мицеллы?

1.3. Обратимые реакции. Релаксация к равновесию

В кинетических уравнениях обратимых реакций учитывают изменение концентраций за счёт прямой и обратной реакции. Простейшими обратимыми реакциями типа $A \rightleftharpoons B$ являются разнообразные изомерные превращения. Если в исходной системе имеются $[A]_0$ и $[B]_0$, а за время t изменение концентрации составило X , то можно записать



Кинетическое уравнение будет иметь вид

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot ([A]_0 - X) - k_{-1} \cdot ([B]_0 + X). \quad (1.3.1)$$

После интегрирования получаем

$$(k_1 + k_{-1}) \cdot t = \ln \frac{\beta}{\beta - X}, \quad (1.3.2)$$

где

$$\beta = \frac{k_1 \cdot [A]_0 - k_{-1} \cdot [B]_0}{k_1 + k_{-1}}. \quad (1.3.3)$$

Уравнение (1.3.2) можно преобразовать к виду

$$X = \beta \cdot \left[1 - \exp\left\{ -(k_1 + k_{-1}) \cdot t \right\} \right]. \quad (1.3.4)$$

Из (1.3.4) видно, что при $t \rightarrow \infty$ $X_\infty \rightarrow \beta$. С учётом этого, преобразуя уравнение (1.3.3), получим

$$\frac{[B]_0 + X_\infty}{[A]_0 - X_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (1.3.5)$$

После бесконечно большого промежутка времени концентрации станут равными $[A]_e = [A]_0 - X_\infty$ и $[B]_e = [B]_0 + X_\infty$. Это и есть равновесные концентрации веществ A и B , которые не зависят от времени, так что

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K. \quad (1.3.6)$$

Формула (1.3.6) называется **уравнением Вант-Гоффа**, которое справедливо для любого химического превращения, протекающего в **состоянии равновесия** с равными скоростями в прямом и в обратном направлениях. Для сложных реакций, протекающих в отличных от равновесных условиях, обращение к уравнению Вант-Гоффа некорректно. Из (1.3.5) можно получить величину степени превращения α_∞ при переходе от неравновесного состояния к равновесному:

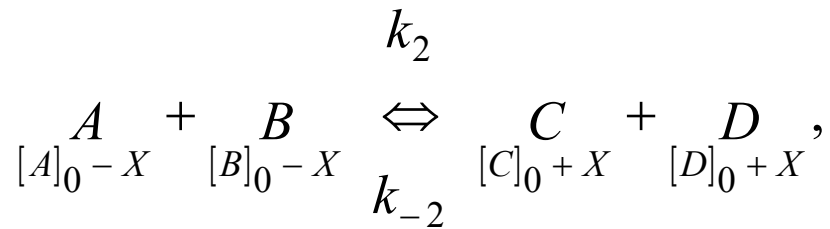
$$\alpha_\infty = \frac{X_\infty}{[A]_0} = \frac{K - \frac{[A]_0}{[B]_0}}{K + 1}. \quad (1.3.7)$$

В частном случае, когда в исходной системе $[B]_0 = 0$, формула (1.3.7) приводится к виду

$$\alpha_\infty = \frac{K}{K + 1}. \quad (1.3.8)$$

Прямая реакция может почти до конца, если $K \gg 1$. Если $k_1 = k_{-1}$, то константа равновесия $K = 1$ и $\alpha_\infty = 0,5$, т.е. $[A]_\infty = [B]_\infty$. Для обратимых реакций **временем полупревращения** будет характеризоваться не 50%-й переход реагентов в продукты, а **переход реагентов в продукты на 50% от теоретически возможного процента превращения, определяемого величиной константы равновесия и начальными концентрационными условиями.**

В общем случае, когда прямая и обратная реакции являются бимолекулярными, решение усложняется. Кинетическая схема такого превращения имеет вид



где X – концентрация A , перешедшего в форму продуктов реакции C и D к моменту t . Кинетическое дифференциальное уравнение с четырьмя переменными

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-2} \cdot [C] \cdot [D]$$

с помощью уравнений материального баланса можно свести к двухпараметрическому дифференциальному уравнению с одной переменной вида

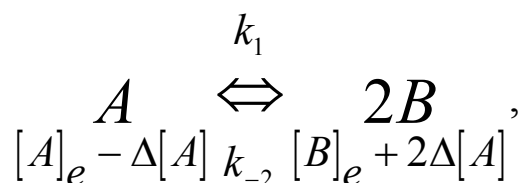
$$-\frac{dA}{dt} = \frac{dX}{dt} = \lambda \cdot X^2 - \delta \cdot X + \gamma, \tag{1.3.9}$$

где $\lambda = k_2 - k_{-2}$, $\delta = k_2 \cdot \{[A]_0 + [B]_0\} + k_{-2} \cdot \{[C]_0 + [D]_0\}$,
 $\gamma = k_2 \cdot [A]_0 [B]_0 - k_{-2} \cdot [C]_0 [D]_0$.

К тому же виду сводятся и дифференциальные уравнения для широкого класса обратимых реакций $A \rightleftharpoons 2B$ или $AB \rightleftharpoons A+B$. Общее решение уравнения (1.3.9) зависит от соотношения коэффициентов λ , δ и γ . В качестве примера приведём решение для случая, когда начальные концентрации C и D равны нулю, а $[A]_0 = [B]_0$:

$$\alpha = \frac{X}{[A]_0} = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{-2}}{k_2}} \cdot \operatorname{cth} \left(t \cdot [A]_0 \cdot \sqrt{k_2 \cdot k_{-2}} \right) \right]^{-1}. \tag{1.3.10}$$

Более простыми по форме аналитического выражения являются уравнения, описывающие кинетику релаксации химической системы к равновесию при малых отклонениях от состояния равновесия. Такие отклонения возникают при кратком воздействии на систему того или иного энергетического фактора – поглощения светового импульса, быстрого повышения температуры, быстрого ударного сжатия или разрежения равновесной газовой смеси (если изменение числа газовых молей $\Delta n \neq 0$). Например, световой импульс, поглощённый равновесной системой $A \rightleftharpoons 2B$, вызвал диссоциацию вещества А. Равновесная концентрация $[A]_e$ уменьшилась на $\Delta[A]$, причём $\Delta[A] \ll [A]_e$. Тогда



и возвращение этой системы к положению равновесия будет описывать уравнение

$$\frac{d\Delta[A]}{dt} = k_1[A]_e - k_1\Delta[A] - k_{-2}[B]_e^2 - 4k_{-2}[B]_e\Delta[A] - 4k_{-2}(\Delta[A])^2.$$

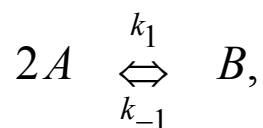
Если учесть, что $k_1[A]_e = k_{-2}[B]_e^2$, и пренебречь членом, содержащим $(\Delta[A])^2$, то получим

$$\frac{d\Delta[A]}{dt} \cong -k_1\Delta[A] - 4k_{-2}[B]_e\Delta[A], \text{ или } \ln \frac{\Delta[A]_0}{\Delta[A]} = (k_1 + 4k_{-2}[B]_e) \cdot t,$$

т.е. уравнение реакции первого порядка относительно $\Delta[A]$. Время $\tau = (k_1 + 4k_{-2}[B]_e)^{-1}$, за которое величина $\Delta[A]$ уменьшается в "е" раз называется **эффективным временем релаксации**. Из линейного графика в системе координат $\ln \Delta[A] — t$ можно определить значение $(k_1 + 4k_{-2}[B]_e)$. Если значения $[B]_e$ и K известны, то легко найти k_1 и k_{-2} . Пренебрежение членами высшего порядка по $\Delta[A]$ справедливо и для более сложных обратимых реакций при малом отклонении их от равновесия. Поэтому метод релаксации возбуждённой системы к равновесию стал одним из эффективных методов кинетического исследования.

Примеры решения задач

Задача 1. При $[A]_0 = 0,1M$ через 1 минуту образовалось $0,015M$ вещества В по реакции



а при $t = \infty$ $[B]_{\infty} = 0,036M$. Определить величины k_1 , k_{-1} и время полуреакции.

Решение. Из уравнения материального баланса определим $[A]_{\infty} = [A]_0 - 2[B]_{\infty} = 0,1 - 2 \cdot 0,036 = 0,028M$ и далее константу равновесия

$$K_c = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0,036M}{(0,028M)^2} = 46M^{-1}.$$

Временем полуреакции будет время уменьшения $[A]$ от $0,1$ до $0,064M$ или время увеличения $[B]$ от $[B] = 0$ до $[B] = 0,018M$. Обозначим $[B] = X$ и соответственно $[A] = [A]_0 - 2[B] = 0,1 - 2X$. Запишем дифференциальное кинетическое уравнение в виде

$$\frac{dX}{dt} = k_1(0,1 - 2X)^2 - k_{-1}X = 4k_1X^2 - (k_{-1} + 0,4k_1)X + 0,01k_1. \quad (1)$$

Уравнение (1) можно представить как

$$\frac{dX}{dt} = \alpha \cdot (\beta - X) \cdot (\gamma - X),$$

где $\alpha = 4k_1$, $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma = 4\beta\gamma k_1 = 0,01k_1$, или $4\beta\gamma = 0,01$.

При достижении равновесия значение $X = 0,036M$, а $dX/dt = 0$. Это значит, что одна из величин β или γ должна быть равна $0,036$. Пусть $\beta = 0,036$, тогда $\gamma = 0,01/4\beta = 0,0695$ и

$$\frac{dX}{(0,036 - X) \cdot (0,0695 - X)} = 4k_1 dt. \quad (2)$$

Табличный интеграл

$$\int \frac{dX}{(aX+b) \cdot (fX+c)} = \frac{1}{D} \cdot \ln \frac{fX+c}{aX+b},$$

где $D = bf - ac \neq 0$. В (2) $a = -1$, $b = 0,036$, $f = -1$, $c = 0,0695$, а $D = -0,036 + 0,0695 = 0,0335$. Результат интегрирования (2) запишется в виде

$$\frac{1}{0,0335} \cdot \ln \frac{-X+0,0695}{-X+0,036} + C = 4k_1 t,$$

где константа интегрирования C находится из условия: при $t = 0$ $X = 0$. Величина $C = -19,7$.

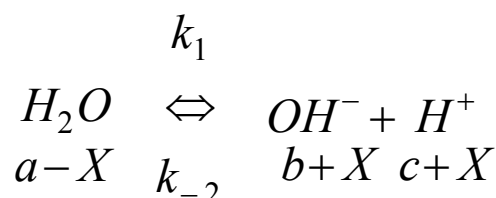
Подставляя величины $X = 0,015M$ и $t = 1 \text{ мин}$ в уравнение

$$4k_1 t = \frac{1}{0,0335} \ln \frac{0,0695 - X}{0,036 - X} - 19,7,$$

получим $k_1 = 2,2 M^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Используя величину $K = 46 M^{-1}$, найдём $k_{-1} = 0,049 \text{ мин}^{-1}$. Время полупревращения находится из последнего кинетического уравнения подстановкой в него величины k_1 и $X=0,018M$. Оно равно $t_{0,5} = 1,3 \text{ мин}$.

Задача 2. Для реакции в жидкой фазе $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ при $298K$ эффективное время релаксации составляет $4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$. Определить константы скорости прямой и обратной реакций.

Решение. Обозначим равновесные концентрации $[H_2O]_e = a$, $[OH^-]_e = b$, $[H^+]_e = c$, а малое отклонение от равновесной концентрации H_2O через X . Тогда реакция запишется



Кинетическое уравнение релаксации к прежнему равновесному состоянию представим в виде

$$-\frac{d(a-X)}{dt} = \frac{dX}{dt} = k_1(a-X) - k_{-2}(b+X)(c+X) = -k_1X - k_2X(b+c),$$

или $\frac{dX}{X} = -\frac{dt}{\tau}$, где эффективное время релаксации

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-2} \cdot (b+c)} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$$

Используя уравнение Вант-Гоффа, для константы равновесия получим

$$K_c = \frac{b \cdot c}{a} = \frac{k_1}{k_{-2}}.$$

Известно, что при 298K $K_w = b \cdot c = 10^{-7} \text{ M} \cdot 10^{-7} \text{ M} = 10^{-14} \text{ M}^2$, а величина

$$a = \frac{1000 \text{ г / л}}{18 \text{ г / моль}} = 55,6 \frac{\text{моль}}{\text{л}},$$

тогда имеем два уравнения:

$$\frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{10^{-14} \text{ M}^2}{55,6 \text{ M}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$

и

$$\frac{1}{k_1 + 2 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot k_{-2}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$$

Из этих уравнений находим:

$$k_{-2} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-5} \text{ с} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}} = 1,25 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

$$k_1 = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ M} \cdot 1,25 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1} = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

ЗАДАЧИ

1.3.1. Установление равновесия цис-изомер \rightleftharpoons трансизомер характеризуется величинами k_1 и k_{-1} . Вывести выражение для времени полуреакции, если начальная концентрация трансизомера равняется нулю.

1.3.2. В газе Br_2 при 700K , $P = 1\text{атм}$ равновесная концентрация атомарного брома $[\text{Br}]_e = 1,3 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$, а при 300K $[\text{Br}]_e \cong 10^3 \text{см}^{-3}$. За какое время $[\text{Br}]$ достигнет значения $0,5[\text{Br}]_e$, если температура газа скачком изменилась от 300K до 700K и $P = 0,23 \text{атм}$? Рекомбинация атомов брома осуществляется в результате реакции $\text{Br} + \text{Br} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$ с константой скорости $k = 6,3 \cdot 10^9 \text{M}^2 \text{с}^{-1}$.

1.3.3. При 700K для газовой молекулярной реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}^1 \text{с}^{-1}$, а константа равновесия $K = 56$. Представьте дифференциальное уравнение с числовыми коэффициентами для образования HI , если $[\text{H}_2]_0 = [\text{I}_2]_0 = [\text{HI}]_0 = 10^{-2} \text{M}$.

1.3.4. Для реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ при 25°C $k = 1,4 \cdot 10^{11} \text{M}^1 \text{с}^{-1}$, а $\Delta_r H_{298}^0 = 56,8 \text{кДж/моль}$. Оценить среднее время жизни протона в составе молекул H_2O при 90°C .

1.3.5. Превращение цис-стильбена (1,2 дифенилэтен) в трансформу при 600K идёт с $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$, а время полупревращения составляет 330с . За какое время произойдёт переход 10% трансстильбена в цис-форму?

1.3.6. В проточный реактор поступает газовая смесь CO ($0,5\text{атм}$) и H_2O (1атм). Для равновесия $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при температуре реактора $K = 10$, а $k_1 = 10^{-2} \text{атм}^{-1} \text{с}^{-1}$. На сколько процентов от предельного, термодинамически равновесного превращения произойдёт переход CO и H_2O в продукты за 100с нахождения в реакторе?

1.3.7. При поглощении импульса энергии температура воды возрастает до 25°C . При этой температуре $[\text{H}_3\text{O}^+]_e$ вдвое больше, чем в исходной воде. Для реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ величина $k = 4 \cdot 10^{11} \text{M}^1 \text{с}^{-1}$. Какой будет относительная ошибка определения характеристического

времени релаксации возбуждённой системы к равновесию при 25°C , если точность регистрации составляет $\pm 1\mu\text{c}$?

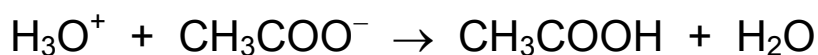
1.3.8. Равновесная степень термической диссоциации N_2F_4 на 2NF_2 при $P=1\text{торр}$ и 25°C составляет $0,09\%$. При небольшом повышении температуры равновесная степень диссоциации N_2F_4 составляет $0,11\%$. Переход от $\alpha = 0,09\%$ к $\alpha = 0,11\%$ происходит за 70c . Определить значения k_1 и k_{-1} .

1.3.9. Время релаксации системы $A + B \rightleftharpoons AB$, измеренное методом температурного скачка при разных исходных равновесных составах, следует уравнению

$$1/\tau = 3 \cdot 10^2 + 2,5 \cdot 10^7 \cdot ([A]_e + [B]_e).$$

Определить константы скоростей прямой и обратной реакций.

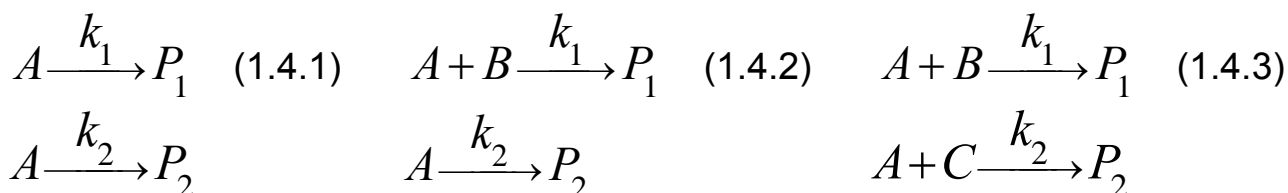
1.3.10. Разряд конденсатора через раствор CH_3COOH с концентрацией 10^{-2}M при 20°C повышает его температуру до 22°C . При 20°C для электролитической диссоциации CH_3COOH $K_c = 1,8 \cdot 10^{-5}\text{M}$, а $\Delta H_{298}^0 = 4 \text{кДж/моль}$. Каким будет характеристическое время релаксации, если для реакции



константа скорости $k = 4,3 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$?

1.4. Параллельные реакции. Метод конкурирующих реакций

Реакции превращения исходного вещества по двум или более независимым путям называются параллельными. В исследовательской практике режим параллельного превращения веществ используется для определения констант скорости методом конкурирующих реакций. Простейшие параллельные реакции (двухмаршрутные) можно представить схемами (1.4.1-1.4.3):



Информация о значении соотношения k_1/k_2 следует из данных о концентрациях продуктов или реагентов по завершении реакций.

Для параллельных реакций первого порядка (1.4.1):

$$\frac{d[P_1]}{dt} = k_1 \cdot [A]; \quad \frac{d[P_2]}{dt} = k_2 \cdot [A] \quad \text{и} \quad \frac{[P_1]_t}{[P_2]_t} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[P_1]_\infty}{[P_2]_\infty}. \quad (1.4.4)$$

В случае схемы (1.4.2) выражения для отношения констант скорости сложнее:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[A]}{dt} &= k_1 \cdot [A][B] + k_2 \cdot [A]; & -\frac{d[B]}{dt} &= k_1 \cdot [A][B] \quad \text{и} \\
 \frac{d[A]}{d[B]} &= 1 + \frac{k_2}{k_1[B]}.
 \end{aligned}$$

Интегрируя последнее выражение при условии, что при $t = 0$ $[A] = [A]_0$, $[B] = [B]_0$, а при $t \rightarrow \infty$ $[B] = [B]_\infty$, $[A] \rightarrow 0$, получим

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[B]_0 - [B]_\infty - [A]_0}{\ln([B]_\infty/[B]_0)}. \quad (1.4.5)$$

Наиболее часто к методу конкурирующих реакций обращаются в варианте схемы (1.4.3):

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A][B], \quad -\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [A][C] \quad \text{и} \quad \frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1[B]}{k_2[C]}.$$

После интегрирования получим $\left\{ \frac{[B]_{\infty}}{[B]_0} \right\}^{k_2} = \left\{ \frac{[C]_{\infty}}{[C]_0} \right\}^{k_1}$, или окончательно

$$\frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{[B]_{\infty}}{[B]_0} / \ln \frac{[C]_{\infty}}{[C]_0}. \quad (1.4.6)$$

Если продукты реакции обладают лучшими аналитическими свойствами, чем реагенты "В" и "С", вместо (1.4.6) можно пользоваться эквивалентным выражением:

$$\frac{k_1}{k_2} = \ln \left\{ 1 - \frac{[P_1]_{\infty}}{[B]_0} \right\} / \ln \left\{ 1 - \frac{[P_2]_{\infty}}{[C]_0} \right\}. \quad (1.4.7)$$

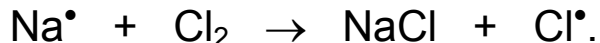
В случае возможности регистрации малых концентраций P_1 , P_2 и при выполнении условия $[A]_0 \ll [B]_0, [C]_0$ уравнение (1.4.7) упрощается до

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[P_1]_{\infty} \cdot [C]_0}{[P_2]_{\infty} \cdot [B]_0} \quad \text{при} \quad \frac{[P_1]_{\infty}}{[B]_0} \ll 1, \frac{[P_2]_{\infty}}{[C]_0} \ll 1.$$

Отношение k_1/k_2 , определённое простым методом конкурирующих реакций, для одного и того же "В" и различных "С" характеризует различие реакционной способности веществ "С"- ряда с веществом "А" и представляет самостоятельную ценность. Если же величина k_1 была измерена, то просто находятся абсолютные значения констант скорости реакций $A + C_i \rightarrow P_i$.

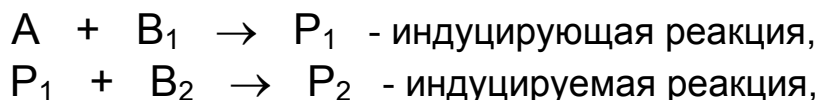
Метод конкурирующих реакций представляет особую ценность для характеристики быстрых реакций, исследование которых прямыми методами требует специальной дорогостоящей аппаратуры. Однако его использование ограничено реакциями с характеристическим временем большим, чем время смешения реагентов. При оптимальном смешении оно составляет около 10^{-3} с. Это ограничение снимается при изучении быстрых реакций частиц, образующихся в объёме при энергетическом воздействии на систему.

Особый тип параллельных реакций представляют **сопряжённые реакции**. Так называют те параллельные реакции, одна из которых сама по себе не происходит, а протекает лишь под влиянием второй реакции. Это явление получило название **химической индукции**. Так, например, в газовой смеси Na, H₂ и Cl₂ при 150-250⁰С реакция Na с Cl₂ индуцирует реакцию H₂ с Cl₂. При этом на каждую молекулу NaCl образуется до 10^4 молекул HCl. В отсутствие же в смеси паров натрия взаимодействия H₂ с Cl₂ практически не происходит. В основе явления сопряжения или химической индукции лежит образование активных промежуточных веществ, возникающих в индуцирующей реакции. В реакции натрия с молекулой хлора таким промежуточным веществом является атом хлора:



С активным атомом хлора и взаимодействует молекула H₂.

В общем случае, когда нельзя использовать различные приближения, кинетическое описание сопряжённых реакций достаточно сложно. Для простейшего случая сопряжённых реакций:

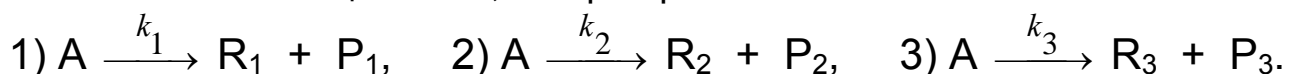


получим систему нелинейных дифференциальных уравнений, не имеющую решения в аналитическом виде.

Важность сопряжённых реакций определяется тем, что за счёт термодинамически выгодной индуцирующей реакции удаётся осуществить термодинамически невыгодную индуцируемую реакцию при $(\Delta_r G^0_1 + \Delta_r G^0_2) < 0$. Использование свободной энергии одного процесса для осуществления сопряжённого с ним термодинамически невыгодного процесса особенно характерно для биологических систем.

Пример решения задачи

Задача. Газовая фаза в начальный момент времени содержит только 1 моль/л вещества А, которое разлагается по схеме



Измеренные через 10с концентрации продуктов оказались равны: $[R_1]=0,15M$, $[R_2]=0,2M$, $[R_3]=0,03M$. Определить константы скоростей реакций разложения.

Решение. Кинетическое уравнение, описывающее убыль вещества А, будет иметь вид:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3) \cdot [A].$$

После интегрирования получим

$$(k_1 + k_2 + k_3) = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]}.$$

К моменту времени $t = 10с$ концентрацию А можно найти из уравнения материального баланса,

$$[A] = [A]_0 - [R_1] - [R_2] - [R_3] = 1M - 0,15M - 0,2M - 0,03M = 0,62M.$$

Тогда сумма констант $(k_1 + k_2 + k_3) = 0,1 \cdot \ln 1/0,62 = 0,0476с^{-1}$.

Необходимы ещё два уравнения, которые можно получить из кинетических уравнений для продуктов реакции

$$1) \frac{d[R_1]}{dt} = k_1 \cdot [A], \quad 2) \frac{d[R_2]}{dt} = k_2 \cdot [A], \quad 3) \frac{d[R_3]}{dt} = k_3 \cdot [A].$$

Разделив первое уравнение на второе, а второе на третье, получим:

$$\frac{d[R_1]}{d[R_2]} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{d[R_2]}{d[R_3]} = \frac{k_2}{k_3}.$$

Учитывая, что при $t = 0$ $[R_1] = [R_2] = [R_3] = 0$, после интегрирования к моменту времени $t = 10\text{с}$ последние два равенства преобразуются к виду:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0,15M}{0,2M} = 0,75, \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{0,2M}{0,03M} = 6,67.$$

Выражая k_1 и k_3 через k_2 и подставляя в формулу для суммы констант, можно вычислить k_2 :

$$0,75k_2 + k_2 + 0,15k_2 = 0,0476\text{с}^{-1} \rightarrow k_2 = 0,025\text{с}^{-1}.$$

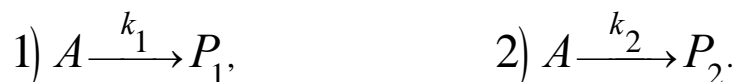
Тогда получаем

$$k_1 = 0,75 \cdot 0,025\text{с}^{-1} = 0,019\text{с}^{-1},$$

$$k_3 = 0,15 \cdot 0,025\text{с}^{-1} = 0,00375\text{с}^{-1}.$$

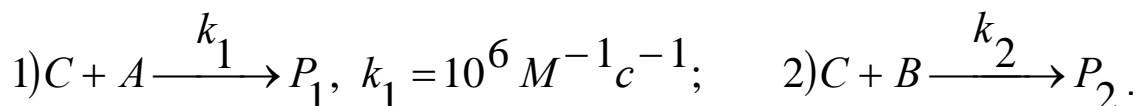
ЗАДАЧИ

1.4.1. Вещество "А" расходуется по двум параллельным реакциям



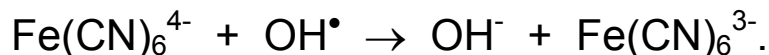
Докажите, что для случая $k_1 \neq k_2$ время, за которое образуется половина количества "P₁" (по сравнению с его количеством при $t = \infty$), и время, за которое образуется половина количества "P₂", одинаково.

1.4.2. В смеси веществ "А", "В" и "С" протекают реакции:



Для исходных условий $[A]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[B]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[C]_0 = 10^{-5} \text{ M}$. По завершении реакции $[P_1]_\infty = 8,33 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Определить значение k_2 .

1.4.3. Интенсивно окрашенный пара-нитрозодиметиланилин (НА) обесцвечивается при взаимодействии с OH^\bullet . Константа скорости этой реакции $1,25 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Генерация OH^\bullet с постоянной скоростью в растворе с $[\text{НА}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ приводит к его обесцвечиванию с практически постоянной скоростью. При введении в раствор "НА" ферроцианида в концентрации $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ скорость обесцвечивания "НА" уменьшается в три раза. Определить константу скорости реакции

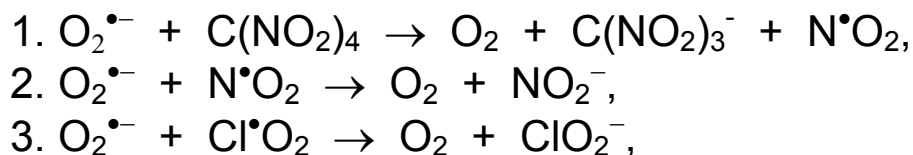


1.4.4. В смеси веществ "А" и "В" протекают параллельные реакции:



По завершении реакции $[P_1] = 0,9[B]_0$, а $[P_2] = 0,023 \text{ M}$. Определить величину отношения констант скоростей реакций 1) и 2).

1.4.5. В водный раствор, содержащий в равных концентрациях $10^{-4}M$ тетранитрометан $C(NO_2)_4$ и диоксид хлора ClO_2 , вбрасывают малый, по сравнению с общим, объём диметилсульфоксида, содержащий $K^{\bullet}O_2$ ($K^{\bullet}O_2 \rightleftharpoons K^+ + O_2^{\bullet-}$). Начальная концентрация $O_2^{\bullet-}$ составляет также $10^{-4}M$. По завершении быстрых реакций $O_2^{\bullet-}$ с компонентами раствора:



Сигнал спектра ЭПР уменьшился на 45% по сравнению с сигналом, измеренным до смешения реагентов. Определить значение k_1/k_3 .

1.4.6. Озон быстро присоединяется по двойной связи непредельных соединений. Время полупревращения, измеренное по убыли O_3 для его реакций со смесью $C_2F_4(1)$ и $C_4F_8(2)$ состава 1:1, равно 7,5с. Это время удваивается с изменением состава смеси до $[1]:[2] = 1:4$ при постоянстве общей концентрации C_nF_{2n} , равной $2 \cdot 10^{-5}M$. Определить значения констант скорости реакций O_3 с (1) и (2) в условиях опытов $[1],[2] \gg [O_3]_0$.

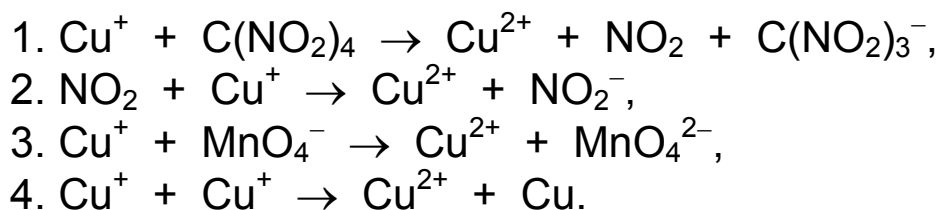
1.4.7. В смеси веществ "А", "В", "С" при $[A]_0 \gg [B]_0$, $[C]_0$ происходят реакции:



К моменту полупревращения "В" концентрация вещества "С" уменьшилась в 5 раз. Величина $k_1=0,5M^{-1}s^{-1}$. Определить значение k_2 .

1.4.8. Гидратированный электрон \bar{e}_h , образующийся при импульсном γ -облучении воды, исчезает, реагируя с H^+ ($k_1 = 2,3 \cdot 10^{10}M^{-1}s^{-1}$) и с растворённым в воде кислородом ($k_2 = 2 \cdot 10^{10}M^{-1}s^{-1}$). При введении в раствор с $pH=5$ и $[O_2]=3,5 \cdot 10^{-5}M$ ионов Zn^{2+} в концентрации $6,2 \cdot 10^{-4}M$, $t_{0,5}$ для исчезновения \bar{e}_h уменьшается в 2 раза. Найти значение "k" для реакции \bar{e}_h с Zn^{2+} при условии $[\bar{e}_h]_0 \ll [H^+], [O_2], [Zn^{2+}]$.

1.4.9. В раствор, содержащий $5 \cdot 10^{-4} M$ тетранитрометана $C(NO_2)_4$, $10^{-5} M$ $KMnO_4$, вводится $10^{-4} M$ ионов Cu^+ . В растворе протекают реакции электронного переноса:



По окончании реакции в растворе были измерены $[MnO_4^-] = 2 \cdot 10^{-6} M$ и $C(NO_2)_3^- = 0,7 \cdot 10^{-4} M$. Найти значение K_3 .

1.4.10. Под действием светового импульса в смеси веществ "А" и "В" образуется 10^{13} см^{-3} электронно-возбуждённых частиц A^* . Гибель A^* происходит по излучательному и безизлучательному путям:



После прекращения высвечивания, т.е. после исчезновения всех A^* , на систему подаётся 2-й, 3-й, 4-й... импульсы света. После 10^4 импульсов в смеси, содержащей $10^{-3} M$ вещества "В", образовалось $10^{-5} M$ вещества "С". Определить отношение констант скоростей реакций 1 и 2.

1.5. Последовательные реакции. Методы квазиравновесных и квазистационарных концентраций

Реакции, при протекании которых образованию продукта предшествует образование промежуточного вещества-интермедиата X, называют последовательными. В большей части последовательных реакций промежуточными веществами являются свободные радикалы или атомы и комплексы. Чем выше реакционная способность интермедиата, тем меньше время его жизни и концентрация в реагирующей системе. Распространённость последовательных реакций столь велика, что можно утверждать: **подавляющее большинство химических превращений происходит последовательно.**

В простейших случаях признаками последовательного характера реакции служат различие скоростей расходования реагентов и образования продуктов и так называемый S-образный вид кинетической кривой накопления продуктов. Для последовательной простейшей реакции 1-го порядка:



$[A] = [A]_0 - [X] - [C]$ и $-d[A]/dt \neq d[C]/dt$, если $[X]$ составляет заметную долю $[A]$. Образование продукта реакции "С" в начальный период накопления "X" будет происходить со скоростью, пропорциональной растущей концентрации "X", т.е. с ускорением, а затем при уменьшении $[X]$ по мере расходования "А" с замедлением, что и определяет S-образность кривой накопления продукта реакции. Такой кинетический способ установления последовательного характера реакции возможен лишь в случае соизмеримости значений $[X]$ и $[A]$. Если же $[X] \ll [A]$, последовательная реакция будет имитировать простую одностадийную.

В случае (1.5.1) выражения для $[X]$ и $[C]=f(t)$ можно получить аналитически. Введём безразмерные параметры:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \alpha, \quad \frac{[X]}{[A]_0} = \beta, \quad k_1 \cdot t = \tau, \quad \frac{k_2}{k_1} = \kappa.$$

Уравнения связи текущих концентраций со временем

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \text{и} \quad \frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[X]$$

преобразуются в более краткую форму:

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = \alpha, \quad \alpha = \exp(-\tau), \quad \frac{d\beta}{dt} = \alpha - \kappa \cdot \beta = \exp(-\tau) - \kappa \cdot \beta. \quad (1.5.2)$$

Решение (1.5.2) проводят методом вариации постоянных с учётом начальных условий: при $\tau = 0$, $\beta = 0$, $\alpha = 1$. Конечным результатом решения является уравнение

$$\beta = \frac{1}{\kappa - 1} \left(e^{-\tau} - e^{-\kappa\tau} \right), \quad (1.5.3)$$

описывающее немонотонную зависимость β от τ . Очевидно, что при $\tau=0$ концентрация промежуточного комплекса равна нулю. Нулю она будет равна и при $\tau \rightarrow \infty$, т.е. по завершении реакции. При других значениях τ величина β положительна, а функция $\beta(\tau)$ имеет максимум. Промежуточный продукт "X" накапливается в реакционной смеси, а затем концентрация его падает. График $[C] = f(t)$ имеет характерную S-образную форму, причём $-d[A]/dt \neq d[C]/dt$ и уравнение баланса $[A]_0 = [A] + [C]$ не соблюдается.

Из уравнения (1.5.3) нетрудно найти координаты максимума функции $\beta(\tau)$, т.е. выражения для β_m и τ_m :

$$\left(\frac{d\beta}{d\tau} \right)_{\tau=\tau_m} = 0 = \frac{1}{\kappa - 1} \left(-e^{-\tau_m} + \kappa \cdot e^{-\kappa\tau_m} \right), \quad \kappa \cdot e^{-\kappa\tau_m} = e^{-\tau_m},$$

отсюда

$$\tau_m = \frac{\ln \kappa}{\kappa - 1}. \quad (1.5.4)$$

$$\beta_m = \frac{1}{\kappa - 1} \left(e^{-\frac{\kappa \ln \kappa}{\kappa - 1}} - e^{-\frac{\kappa \ln \kappa}{\kappa - 1}} \right) = \kappa^{-\frac{\kappa}{\kappa - 1}}. \quad (1.5.5)$$

Выражения (1.5.4) и (1.5.5) показывают, что с ростом k значения τ_M и β_M будут уменьшаться, т.е. с ростом k_2/k_1 уменьшается время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта "X" и значение $[X]_M$. С ростом k уменьшаются не только X_M , t_M и доля "A", перешедшая в "C", но и доля "A", присутствующая в момент t_M в форме "X":

$$\frac{d[X]}{dt} = 0 = k_1[A]_M - k_2[X]_M \quad \text{и} \quad [X]_M = \frac{k_1}{k_2} \cdot [A]_M. \quad (1.5.6)$$

Но при $k_2/k_1 \gg 1$, $[X]_M \ll [A]_M$ и можно приближённо, в силу малости $[X]_M$, считать, что $d[X]/dt \approx 0$ и после момента t_M , т.е. принять, что равенство (1.5.6) приближённо справедливо на всём протяжении реакции при $t > t_M$, что эквивалентно приближённому равенству:

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t > t_M} \approx \left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{t > t_M}. \quad (1.5.7)$$

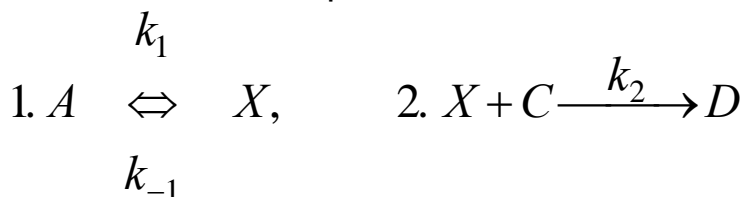
Это приближение – основа **метода квазистационарных концентраций**, предложенного для кинетического анализа сложных реакций, включающих образование промежуточных высокореакционноспособных частиц, концентрация которых много меньше концентраций реагентов. Приближение, базирующееся на абсолютной малости значения $d[X]/dt$, приводит к возможности замены дифференциальных уравнений алгебраическими:

$$[X] = \frac{k_1}{k_2} \cdot [A], \quad [A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t};$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [X] = k_1 [A]_0 \cdot e^{-k_1 t}, \quad \text{откуда} \quad [C] = [A]_0 \cdot \left(1 - e^{-k_1 t} \right).$$

Так же просто находятся аналитические выражения и в более сложных случаях.

Для последовательной реакции:



в общем случае получить связь между факторами "время" и "концентрация" в аналитическом виде не удаётся. Чтобы вывести уравнение зависимости скорости образования "D" от концентрации реагентов "A" и "C", можно использовать два дифференциальных и два балансных уравнения:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[X]; \quad \frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[X] - k_2[X][C]; \quad (1.5.8)$$

$$[A]_0 = [A] + [X] + [D]; \quad [C]_0 = [C] + [D].$$

Однако получить интегрируемое уравнение, связывающее переменные [D] и t, нельзя:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[X]([C]_0 - [D]),$$

а для выражения [X] надо решить уравнение (1.5.8), в котором переменные [X] и [C] не разделяются. Вывод кинетических уравнений в аналитической форме возможен, если обратиться к методам квазистационарных или же **квазиравновесных концентраций**.

Метод квазиравновесных концентраций используют для последовательных реакций, включающих обратимую стадию образования промежуточного вещества. Если скорость обратной реакции много больше скорости последующего превращения промежуточного вещества, его концентрация мало отличается от равновесной и принимается равной равновесной – в этом суть квазиравновесного приближения. Условием применимости этого приближения для рассматриваемой реакции будет неравенство $k_{-1} \gg k_2[C]$. В этом случае

$$[X] = K_1[A] = K_1 \cdot \frac{[A]_0 - [D]}{1 + K_1} \quad \text{и}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_2 \cdot K_1}{1 + K_1} ([A]_0 - [D])([C]_0 - [D]), \quad (1.5.9)$$

где $K_1 = k_1/k_{-1}$ – константа равновесия реакции 1.

В результате получаем интегрируемое уравнение, решение которого даёт аналитическое выражение $[D] = f(t)$.

При условии $k_2[C] \gg k_1$, применяя метод квазистационарных концентраций, получим:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[X] - k_2[X][C] = 0; \quad [X] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2[C]};$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[X][C] = \frac{k_1 k_2 [A][C]}{k_{-1} + k_2[C]} = \frac{k_1 k_2 ([A]_0 - [D])([C]_0 - [D])}{k_{-1} + k_2([C]_0 - [D])}. \quad (1.5.10)$$

Если справедливо и условие $k_{-1} \gg k_2[C]$, т.е. условие квазиравновесного приближения, то (1.5.10) трансформируется в выражение

$$\frac{d[D]}{dt} = K_1 \cdot k_2 ([A]_0 - [D])([C]_0 - [D]), \quad (1.5.11)$$

Сумма условий $k_2[C] \gg k_1$ и $k_{-1} \gg k_2[C]$ эквивалентна тому, что в (1.5.11) величина $K_1 \ll 1$. При этом условии (1.5.11) можно получить из (1.5.9). Таким образом, метод квазистационарных концентраций при выполнении условия квазиравновесности приводит к результату, что и в квазиравновесном приближении, но позволяет получить аналитическое выражение $[D]=f(t)$ и в тех случаях, когда условие квазиравновесности не соблюдается и когда последовательная реакция не включает обратимых стадий.

Примеры решения задач

Задача 1. Для последовательной реакции $A \rightarrow P \rightarrow B$ $k_1/k_2=2$, а $(d[B]/dt)_{\max}=3 \cdot 10^{-2}[A]_0 \text{ Мс}^{-1}$. Через какое время после начала реакции скорость образования В достигнет максимальной величины?

Решение. Определим максимальное значение безразмерной концентрации промежуточного вещества "P":

$$\beta_m = \frac{[P]_m}{[A]_0} = \kappa^{-\frac{\kappa}{\kappa-1}}, \text{ где } \kappa = \frac{k_2}{k_1} = 0,5, \text{ тогда } \beta_m = 0,5.$$

Величина $[P]_m = 0,5[A]_0$, а максимальная скорость $W_m = k_2 \cdot [P]_m = 0,5k_2 \cdot [A]_0 = 3 \cdot 10^{-2} [A]_0 \text{ Мс}^{-1}$. Тогда $k_2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Время достижения максимальной скорости образования "B" рассчитаем из

уравнения $\tau_m = t_m \cdot k_1 = \frac{\ln \kappa}{\kappa - 1}$, откуда

$$t_m = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln 0,5}{-0,06} = 11,5 \text{ с.}$$

Задача 2. Скорость образования "B" при $[A]_0 = 0,1 \text{ М}$ проходит через максимум $W_m = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ Мс}^{-1}$. В момент достижения максимальной скорости значения текущих концентраций "A", "B" были измерены равными $5 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ соответственно. По значениям начальных скоростей убыли "A" была найдена $k_1 = 10^{-3} \text{ с}$. Является ли изученная реакция простейшей последовательной реакцией $A \rightarrow P \rightarrow B$ или последовательной реакцией с обратимой стадией $A \rightleftharpoons P \rightarrow B$?

Решение. В обоих возможных случаях достижение W_m произойдёт при максимальном "P". В случае простой последовательной реакции

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] - k_2[P]_m = 0 \text{ и } [P]_m = \frac{k_1 \cdot [A]_m}{k_2}, \quad (1)$$

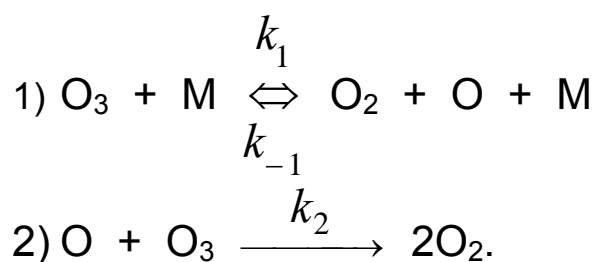
а в случае реакции с обратной стадией

$$[P]_m = \frac{k_1 \cdot [A]_m}{k_{-1} + k_2}. \quad (2)$$

Величину $[P]_M$ можно определить из балансного уравнения $[A]_0 = [A]_M + [P]_M + [B]_M$, из которого $[P]_M = 0,1 - 0,05 - 0,03 = 0,02M$, а тогда $k_2 = W_M/[P]_M = 10^{-3}c^{-1}$. Подставляя k_1 , $[A]_M$, k_2 в (1), получим $[P]_M = 5 \cdot 10^{-2}M$. Это значение отличается от полученного из уравнения баланса на основе экспериментальных данных для $[A]_0$, $[A]_M$, $[B]_M$. Значит, реакция идёт с обратной стадией и

$$[P]_M = 2 \cdot 10^{-2}M = \frac{10^{-3}c^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-2}M}{k_{-1} + 10^{-3}c^{-1}}, \text{ откуда } k_{-1} = 1,5 \cdot 10^{-3}c^{-1}.$$

Задача 3. Термическое разложение озона $2O_3 \rightarrow 3O_2$ идёт по следующему механизму:



Получите выражение для скорости реакции в квазиравновесном и квазистационарном приближении.

Решение. А) Условие квазиравновесного приближения будет таким:

$$k_2 \cdot [O] \ll k_{-1} \cdot [O_2][M].$$

В качестве "М" могут фигурировать в данной реакции инертные газы, O_2 , N_2 , O_3 . Общее выражение для скорости разложения озона по указанному механизму имеет вид

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] + k_2[O][O_3]. \quad (1)$$

Концентрация "О" находится из выражения

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[O_2][O]}{[O_3]}, \text{ откуда } [O] = \frac{K_1[O_3]}{[O_2]}.$$

Подставляя значение [O] в выражение для скорости (1), получим

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{k_2 \cdot K_1 [O_3]^2}{[O_2]}.$$

В квазиравновесном приближении отметим постоянный порядок реакции по $[O_3]$, $[O_2]$ и независимость от концентрации посторонних веществ, химически не взаимодействующих с озоном.

В) Применение метода квазистационарных концентраций возможно при условии $k_2 \gg k_1$. Тогда

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_1[O_3][M] - k_{-1}[O][O_2][M] - k_2[O][O_3],$$

и, следовательно,

$$[O] = \frac{k_1[O_3][M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}.$$

Подставляя это значение в (1), получим

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{2k_1k_2[O_3]^2[M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}.$$

Оказывается, что реакция разложения озона имеет меняющийся порядок по $[O_3]$, $[O_2]$ и её скорость зависит от инертных примесей.

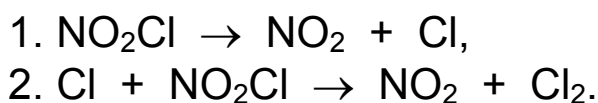
ЗАДАЧИ

1.5.1. Для последовательной реакции $A \rightarrow P \rightarrow B$ $k_1 \approx k_2$. Какова будет доля вещества "А" превратившегося в "В" к моменту достижения максимальной скорости образования "В"?

1.5.2. Для последовательной реакции $A \rightarrow P \rightarrow B$ получите ответы на следующие вопросы:

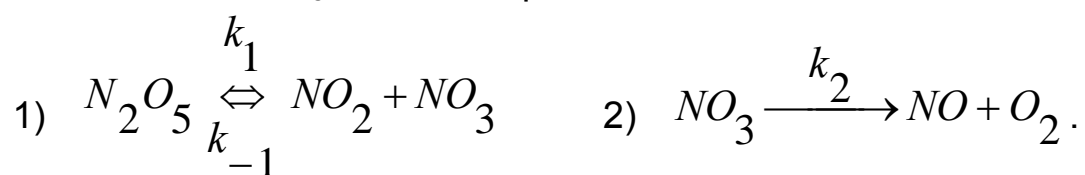
- 1) До или после 50%-го превращения "А" будет достигнут максимум скорости образования "В" при $k_1/k_2 = 2,72$?
- 2) Скорость расхода "А" в момент его полупревращения будет больше или меньше максимальной скорости образования "В"?
- 3) При каком соотношении k_1/k_2 скорость расхода "А" в момент его полупревращения будет равна максимальной скорости образования "В"?

1.5.3. Разложение NO_2Cl протекает по механизму:



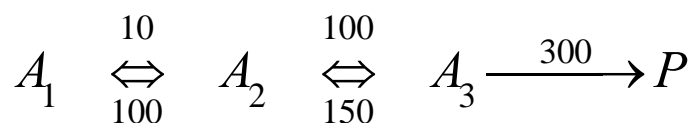
Получите выражение для скорости реакции в квазистационарном приближении.

1.5.4. Разложение N_2O_5 в газовой фазе описывается схемой



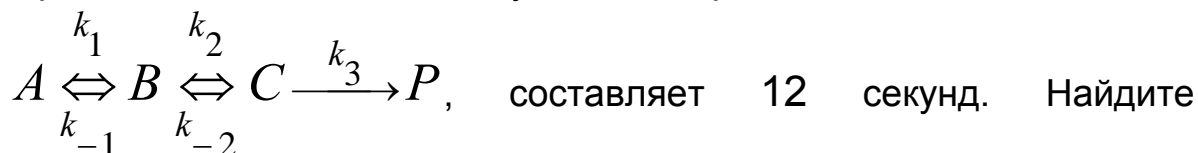
Получите выражение для скорости реакции как функции концентраций N_2O_5 и NO_2 в квазистационарном и квазиравновесном приближении.

1.5.5. Для реакций



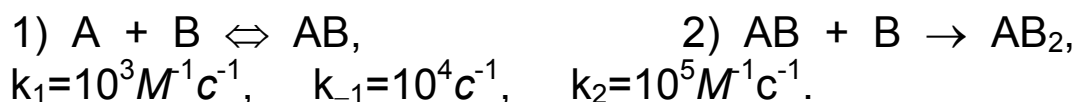
константы скорости выражены в с^{-1} . Найдите эффективную константу скорости и время полупревращения частиц A_1 .

1.5.6. Время жизни частицы A , вступающей в реакции



константу скорости обратной реакции $B \rightarrow A$, если $k_1 = 1\text{с}^{-1}$, $k_2 = 20\text{с}^{-1}$, $k_3 = 30\text{с}^{-1}$, $k_{-2} = 100\text{с}^{-1}$.

1.5.7. Образование " AB_2 " происходит в результате реакций:

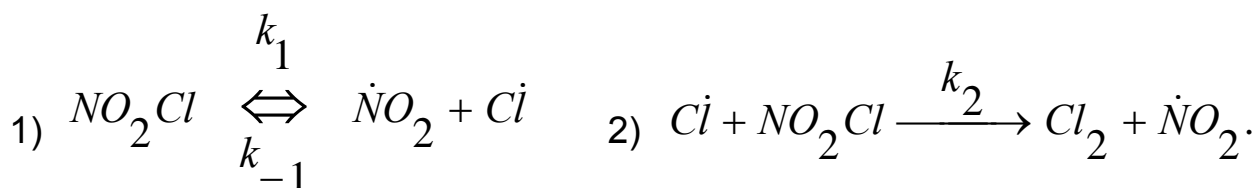


Определить значение скорости образования " AB_2 " в момент, когда $[A]$ уменьшится вдвое для начальных условий опыта $[A]_0 = [B]_0 = 3 \cdot 10^{-3} M$.

1.5.8. Процесс термического разложения хлористого азотила

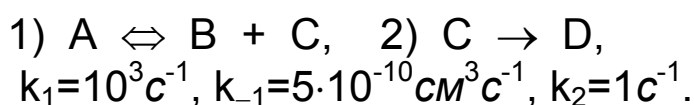


осуществляется в результате последовательных реакций:



Приведите условие применимости метода квазиравновесных концентраций, выражение для скорости реакции и времени выхода реакции на стационарный режим.

1.5.9. Для последовательного процесса с обратимой стадией:



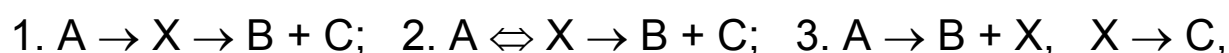
Рассчитать значение эффективной константы скорости образования D. Чему будет равна [C] в момент, когда [D] станет равна половине $[A]_0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$?

1.5.10. Для превращения $A \rightarrow B + C$ было установлено:

а) время полупревращения для вещества "B" не зависит от $[A]_0$ и составляет 30с;

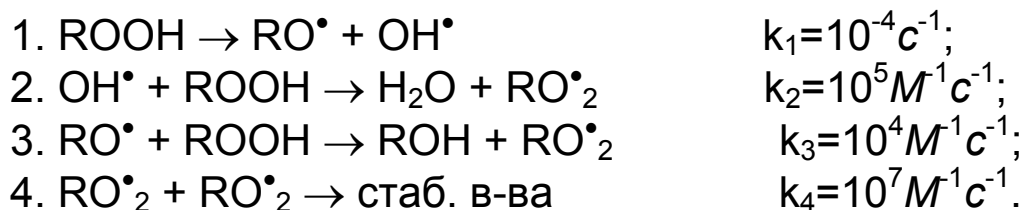
б) оптическим методом детектировалось образование промежуточного комплекса и его максимальная концентрация составила 5% от $[A]_0$ в момент, когда степень превращения "A" равна 37%.

Определить, какому из формально возможных механизмов:



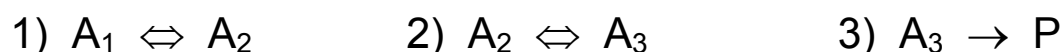
удовлетворяют опытные данные. Рассчитать значения констант скорости, характеризующих процесс. Установить, возможно ли в случае этого превращения использовать метод квазистационарных концентраций.

1.5.11. Термическое разложение гидроперекиси ROOH включает реакции:



Покажите правомочность обращения к методу квазистационарных концентраций. Определите значения квазистационарных концентраций радикальных частиц и стационарной скорости разложения ROOH при $[\text{ROOH}] = 0,1 \text{ M}$.

1.5.12. Последовательное превращение с обратимыми стадиями:



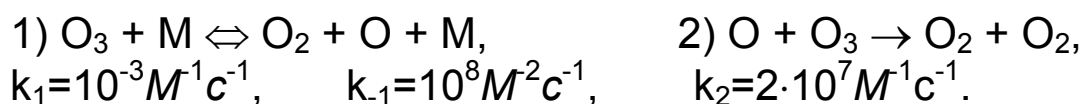
характеризуют значения $k_1 = 10$; $k_{-1} = 10^2$; $k_2 = 10^2$; $k_{-2} = 1,5 \cdot 10^2$; $k_3 = 3 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$. Определите значение эффективной константы скорости и время уменьшения $[A]_0$ вдвое.

1.5.13. Взаимодействие атомарного кислорода с формальдегидом включает реакции:



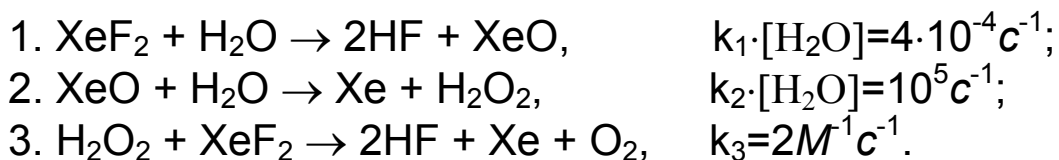
При избытке формальдегида и $[\text{O}^{\bullet\bullet}]_0 = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ было получено, что в момент времени t $[\text{CO}_2]_t = 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, а $[\text{O}^{\bullet\bullet}]_t / [\text{O}^{\bullet\bullet}]_0 = 0,68$. Принимая квазистационарность по $[\text{OH}^{\bullet}]$ и $[\text{HCO}^{\bullet}]$, вычислите отношение k_2/k_3 .

1.5.14. Механизм термического разложения озона включает стадии:



Определить значение скорости разложения озона после установления стационарного режима протекания реакции при $[\text{O}_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и при 50%-ом разложении озона в условиях замкнутой системы.

1.5.15. Гидролиз дифторида ксенона в водном растворе происходит в результате последовательных реакций:

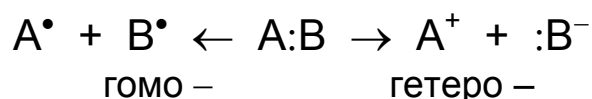


После полного исчезновения XeF_2 в растворе, кроме HF , обнаруживается H_2O_2 . Будет ли значение $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\infty}$ зависеть от $[\text{XeF}_2]$? Какой будет $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\infty}$ при $[\text{XeF}_2]_0 = 10^{-2} \text{ M}$?

2. Теория одностадийных реакций

2.1. Типы химических частиц и их характерные реакции

Молекулярная форма существования веществ в земных условиях является наиболее распространённой и устойчивой. **Признаком молекул служит электронейтральность частиц, включающих два и более атомов и чётное число валентных электронов.** Энергия связи атомов в молекулах составляет от нескольких десятков до нескольких сотен *кДж/моль*. Самой прочной является связь в молекуле СО (1075*кДж/моль*). При гомо - или гетеролитическом разрыве химической связи образуются атомы и свободные радикалы или же ионы:



Признак ионов – их заряженность, а радикалов – наличие неспаренного электрона и электронейтральность.

Гетеролитический разрыв связи при термическом возбуждении веществ в газовой фазе не происходит. Отличие энергий гетеро – и гомолитического разрыва равно разности энергии отрыва электрона от A^\bullet (IP) и энергии, выделяющейся при присоединении электрона к B^\bullet (Q). Практически всегда $IP > Q$. В приложении (см. табл. 4.5.1.) приведены значения потенциалов ионизации (IP) и сродства к электрону (Q) для некоторых атомов и радикалов – возможных продуктов гомолитической диссоциации. Для подавляющего большинства неорганических и органических веществ энергия гетеролитического разрыва связи на сотни *кДж/моль* превышает энергию гомолитического разрыва, т.е. термическое воздействие приводит к гомолитическому разрыву связи.

Образование ионов в газовой фазе происходит лишь при воздействии квантов электромагнитного излучения, ускоренных электронов и других частиц высокой энергии. Если энергия бомбардирующих квантов или частиц меньше IP и по величине соответствует квантовым требованиям перехода молекулы в электронно-возбужденные состояния, возможна фотодиссоциация молекулы на атомы и радикалы в различных электронных состояниях. Если же эта энергия больше IP , происходит фотоионизация. При ионизации молекул образуется частица, обладающая зарядом и неспаренным электроном, как и в случае присоединения электрона к молекуле. **Наличие заряда и неспаренного валентного электрона – признак ион-радикала.**

При столкновении с нейтральными частицами ионы образуют комплексы. Связь с любыми нейтралями происходит за счёт сил ион-дипольного взаимодействия. Энергию такого взаимодействия можно оценить по формуле

$$E \cong \frac{Ze\mu}{r^2}, \quad (2.1.1)$$

где e – величина заряда электрона, Z – число зарядов иона, μ – дипольный момент нейтраля, r – расстояние между электрическими центрами тяжести диполя и иона. Масштаб энергии взаимодействия характеризуют, например, значения $\Delta_r H$ для последовательных стадий присоединения H_2O к H^+ :

1. $H^+ + H_2O = H^+(H_2O) - 707 \text{ кДж/моль}$,
2. $H^+ \cdot H_2O + H_2O = H^+(H_2O)_2 - 150 \text{ кДж/моль}$,
3. $H^+(H_2O)_2 + H_2O = H^+(H_2O)_3 - 93 \text{ кДж/моль}$,
4. $H^+(H_2O)_3 + H_2O = H^+(H_2O)_4 - 71 \text{ кДж/моль}$.

Высокая напряжённость электрического поля вблизи иона $\approx 10^6 \text{ В/см}$ определяет сильную поляризацию дипольных молекул и образование наведённого диполя в неполярных частицах. Известны комплексы H^+ с одной, двумя, тремя и более молекулами H_2 . Комплексы образуют и незаряженные, полярные частицы за счёт сил диполь-дипольного взаимодействия. Максимальная энергия взаимодействия двух диполей, если они расположены на одной прямой, а разноимённые заряды обращены друг к другу, приближённо определяется выражением

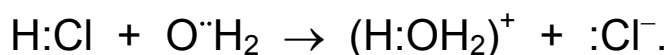
$$E \approx 2 \frac{\mu_A \cdot \mu_B}{r^3}, \quad (2.1.2)$$

где μ_A , μ_B – дипольные моменты молекул, r – расстояние между электрическими центрами молекул, которое должно быть заметно больше их радиусов. При среднем значении $\mu \cong 1 \text{ Дебай}$ и $r \cong 1 \text{ нм}$, пользуясь (2.1.2), получим $E \cong 10 \text{ кДж/моль}$, превышающую энергию теплового движения молекул $1,5RT \cong 3,8 \text{ кДж/моль}$ при 300К . При уменьшении r до $0,7 \text{ нм}$ эта энергия составит более 30 кДж/моль .

Определение комплексов как типов частиц не столь однозначно как для частиц, рассмотренных выше. **Комплексами называют сложные**

составные частицы, если входящие в них ионы, молекулы, ион-радикалы в известной мере сохраняют свою индивидуальность. Однако критерий этой меры не установлен.

Все названные частицы, молекулы, атомы, радикалы, ионы, ион-радикалы и комплексы, образуются и участвуют в реакциях и в газах и в растворах. В наибольшей мере различие в поведении частиц в газовой фазе и в растворах проявляется в случае молекул с сильно полярной связью – электролитов, в ионизирующих растворителях. Такими растворителями являются те, молекулы которых включают атомы с не поделенными парами электронов и обладают высокой диэлектрической проницаемостью ϵ . Молекулы типичных растворителей $H_2\ddot{O}$, $(CH_3)_2\ddot{S}\ddot{O}$, $HC\ddot{O}\ddot{N}H_2$ химически взаимодействуют с частицей электролита, замещая отрицательно заряженную группу:



Энергия такой **специфической сольватации** сопоставима с энергией гетеролитической диссоциации молекулы. Дополнительный выигрыш энергии происходит в результате **неспецифической сольватации** образующихся ионов несколькими молекулами растворителя. Образующиеся сольватированные ионы разных знаков могут разделиться или существовать в форме комплекса – ионной пары, в зависимости от величины ϵ растворителя.

Различные типы частиц характеризует разная реакционная способность, хотя это понятие относительно и не количественно. Для данной частицы константа скорости может меняться в очень широком диапазоне в зависимости от природы партнёра. Тем не менее, как наиболее реакционноспособные можно выделить газовые ионы, атомы и радикалы. Большинство реакций этих частиц друг с другом происходит безактивационно, а их экзотермические реакции с молекулами происходят с относительно небольшими энергиями активации. При рассмотрении элементарных, одностадийных реакций различных частиц будем использовать в качестве их характеристик значения энергии активации E и теплового эффекта ΔH . Они связаны соотношением

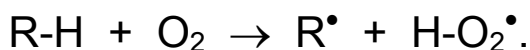
$$\Delta H = \vec{E} - \overleftarrow{E}, \quad (2.1.3)$$

где \vec{E} - энергия активации прямой реакции, \overleftarrow{E} - энергия активации обратной реакции.

Реакции молекул. Большинство химических превращений молекул требует преодоления значительных активационных барьеров. Какой-либо корреляции между E и ΔH не наблюдается. Но существует качественное правило: **чем благоприятнее энергетика реакции, тем она быстрее протекает в случае сопоставления однотипных реакций.** Критерий однотипности не имеет строгого определения.

Очевидна связь E и $\Delta_r H$ в случае реакций гомолитического разрыва связи в молекулах. Обратная реакция рекомбинации радикалов не требует энергии активации, т.е. $\vec{E}=0$ и $\Delta_r H = \vec{E}$. В трёх- и более атомных молекулах при их термическом возбуждении происходит разрыв самой слабой связи. Первичными продуктами гомолиза этана будут две частицы CH_3^\bullet , а не $C_2H_5^\bullet$ и H^\bullet , поскольку $\varepsilon(CH_3-CH_3)=337$, $\varepsilon(C_2H_5-H) = 406$ кДж/моль. Так как $\vec{E} = \Delta_r H = \varepsilon$, константа скорости разрыва С-С связи будет при $T=1000K$ в $4 \cdot 10^3$ раз больше, чем для разрыва связи C_2H_5-H .

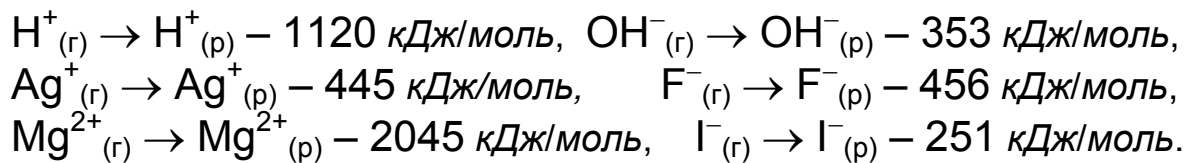
Образование радикалов и атомов может происходить и при взаимодействии двух молекул. Важнейшей реакцией такого рода является взаимодействие углеводородов с кислородом:



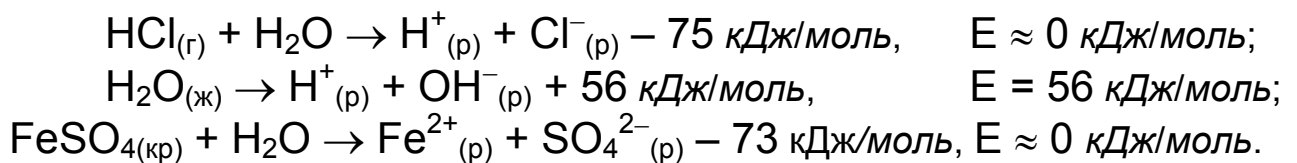
Для этой эндотермической реакции и $\Delta_r H$, и E будут на величину $\varepsilon(H-O_2) = 197$ кДж/моль меньше, чем для мономолекулярной реакции разрыва $R-H$ связи (300 – 540 кДж/моль). "Компенсирующая" энергия возникающей связи может быть столь большой, что **образование радикалов из молекул будет сопровождаться выделением энергии.** Это реакции с участием F_2 . Так как $\varepsilon(F-F)=159$, а $\varepsilon(H-F)=566$ кДж/моль, реакции F_2 с молекулами, в которых $\varepsilon(R-H) < (566-159=407)$ кДж/моль будут протекать с выделением тепла, как например:



С малой, вплоть до нулевой, энергией активации протекают реакции гетеролитической диссоциации в растворах. Такие реакции возможны лишь для молекул с полярной, в пределе – ионной связью в среде полярных ионизирующих растворителей. Суммарная энергия специфической и неспецифической сольватации ионов составляет сотни кДж/моль. Так, для гидратации ионов:



Приведённые характерные значения энергий сольватации соизмеримы с энергиями гетеролитической диссоциации молекул в газовой фазе. Результатом этого являются небольшие значения тепловых эффектов гетеролитической диссоциации в растворах:

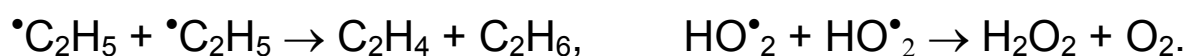


Реакции атомов и радикалов. Реакции образования связи между атомами, атомами и радикалами, двумя радикалами идут безактивационно. Однако в случае атомов и радикалов с малым числом атомов прямое взаимодействие типа



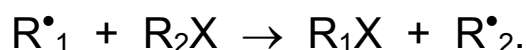
не происходит. Столкновение будет результативным лишь при участии в нём третьей частицы, которая должна принять на себя какую-то часть энергии образующейся связи. В противном случае образовавшаяся молекула, обладающая избыточной энергией, равной энергии связи, при первом же колебании будет распадаться на атомы и радикалы. Её время жизни не превысит 10^{-13} с. В случае радикалов, состоящих из нескольких атомов и обладающих (3n-6) колебательными степенями свободы, энергия образующейся связи может пойти на возбуждение колебательных уровней энергии и тем стабилизировать возникшую в парном соударении молекулу. Константы скорости бимолекулярных реакций рекомбинации радикалов и тримолекулярных реакций рекомбинации атомов близки к предельным диффузионно-контролируемым значениям.

Рекомбинация радикалов может иногда сопровождаться не только образованием связи, но и диспропорционированием, как, например:



Такие реакции могут иметь небольшую энергию активации. Последнюю из приведённых реакций в водном растворе характеризует $E \sim 25 \text{ кДж/моль}$.

Вторым типом реакций с участием радикалов является гомолитическое замещение:



Для приближённых оценок значений энергии активации E таких реакций можно обратиться к эмпирическому правилу Семёнова-Поляни:

$$E \cong A + \alpha \cdot \Delta_r H^0, \quad (2.1.4)$$

где "A" и " α " – эмпирические коэффициенты, $\Delta_r H^0$ – стандартный тепловой эффект реакции. Сопоставление с опытом показывает, что правило Семёнова-Поляни приближённо отражает взаимосвязь значений $\Delta_r H^0$ и E при коэффициентах $A=48 \text{ кДж/моль}$, $\alpha=0,25$ для экзотермических и $\alpha=0,75$ для эндотермических реакций. Не рекомендуется пользоваться выражением (2.1.4) для реакций с $\Delta_r H^0 = 0 \pm 5 \text{ кДж/моль}$. В этой зоне значений $\Delta_r H^0$, различия расчётной и реальной E могут оказаться слишком большими, как и для высокоэкзотермических реакций с $|\Delta_r H^0| > 160 \text{ кДж/моль}$.

Третьей характерной реакцией радикалов и атомов является их присоединение по кратной связи, т.е. реакции типа



которые обычно характеризуют малые энергии активации. Их значения составляют от нескольких кДж/моль до нескольких десятков кДж/моль . Энергия разрыва одной из кратных связей обычно меньше энергии образующейся σ -связи, т.е. реакции такого типа происходят с заметным тепловыделением.

При высоких температурах в газовой фазе реализуются и обратные реакции распада радикалов на более простые радикал и молекулу с кратной связью. Простейшая реакция этого типа:



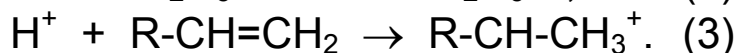
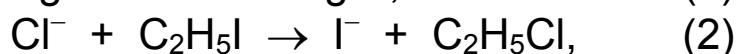
Очевидно, что все реакции этого типа эндотермичны, так как рвётся σ -, а образуется π -связь.

Безактивационный характер реакций гибели большинства радикалов, проходящих со скоростью, лимитируемой лишь диффузией и стерическими затруднениями, определяет абсолютную малость концентраций радикалов в реакционной смеси. Для относительно малоактивных радикалов RO^{\bullet}_2 концентрация достигает $10^{-6}M$, а для активных, типа $C^{\bullet}H_3$, $O^{\bullet}H$ – обычные концентрации порядка $10^{-10}M$ и ниже. Существуют, однако, радикалы, концентрация которых может быть того же порядка, что и устойчивых молекул. Это те радикальные частицы, для которых энергия образования связи, т.е. тепловой эффект реакции их рекомбинации, столь мал, что в уравнении для $\Delta_r G^0$ положительный фактор $(-T\Delta S)$ оказывается соизмеримым или более значимым, чем отрицательный фактор $\Delta_r H^0$. Для таких радикалов равновесие



уже при комнатной температуре сильно смещено влево. Такими радикалами являются, например, NO^{\bullet} , NO^{\bullet}_2 , ClO^{\bullet}_2 , $(C_6H_5)_3C^{\bullet}$. Существует и другой тип стабильных радикалов, рекомбинация которых не может произойти по стерическим причинам.

Реакции ионов в растворах. Основными типами таких реакций являются реакции ионной рекомбинации (1), гетеролитического замещения (2) и присоединения по кратной связи (3):



Ионная рекомбинация происходит с небольшими тепловыми эффектами и может быть как экзо-, так и эндотермической. Экзотермические реакции рекомбинации происходят безактивационно. Все реакции ионной рекомбинации в растворах бимолекулярны, поскольку сольватированный ион является многоатомной частицей со многими колебательными степенями свободы сольватирующих его частиц растворителя.

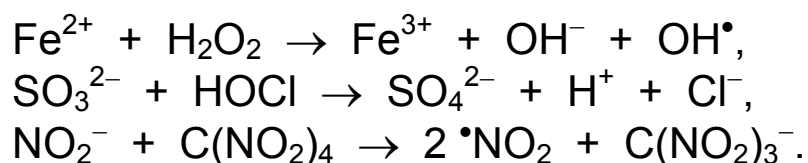
Знак $\Delta_r H^0$ для реакции присоединения ионов по кратной связи может быть и отрицательным, и положительным. Выигрыш энергии за счёт разницы энергии σ - и π - связи не всегда будет компенсировать

проигрыш энергии сольватации. При равном заряде частиц эта энергия тем больше, чем меньше радиус частицы. Присоединение же иона по кратной связи – это переход от иона с меньшим к иону с большим радиусом.

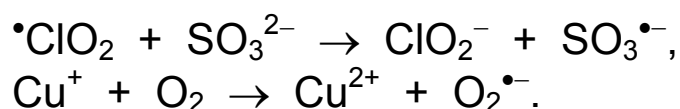
Реакции гетеролитического замещения также могут быть и экзо- и эндотермическими. Для обоих типов характерны заметные энергии активации. Их значения – от десятков до сотен *кДж/моль*. Каких-либо корреляционных зависимостей типа правила Семёнова-Поляни для реакций гетеролитического замещения не наблюдается. Это связано, в частности, с тем, что эти реакции, в отличие от гомолитических, могут протекать по разным механизмам.

Характеризуя поведение ионов в растворах можно сказать, что их реакционная способность ниже, чем у атомов и радикалов, хотя намного превосходит реакционную способность молекул.

Реакции ион-радикалов. Окислительно-восстановительные реакции, протекающие с переносом электрона, характерны для ионов металлов переменной валентности. В подобных реакциях электронного переноса могут участвовать и молекулы, и безметалльные ионы:

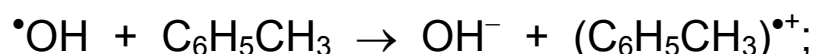


Приведенные реакции сопровождаются разрывом химических связей. В случае же относительной стабильности первичного продукта реакции одноэлектронного переноса наблюдают образование ион-радикалов:



Ион-радикалы также образуются:

при окислении органических веществ в полярных растворителях



при воздействии на вещества радиации

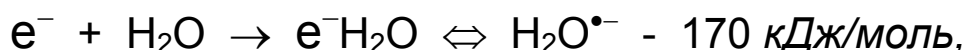


при гетеролитической диссоциации радикалов



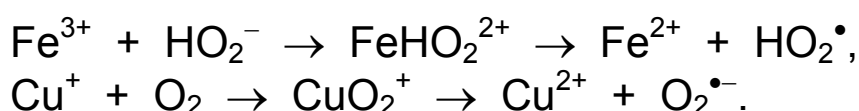
Характерными реакциями ион-радикалов являются реакции электронного переноса и реакции, подобные реакциям рекомбинации радикалов. Нестабильные ион-радикалы могут распадаться на ион и радикал.

Самым простым ион-радикалом в растворах можно считать сольватированный электрон e_s^- . При гидратации газового электрона выделяется энергия:



т.е. происходит стабилизация электрона. Время жизни $(e^- \text{H}_2\text{O}) \cong 10^{-5} \text{ с}$. Гибель его в освобождённой от всех примесей воде происходит в результате реакции $(e^- \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^-$. Если в воде имеется растворённый кислород, то происходит безактивационное присоединение гидратированного электрона e_h^- к O_2 . Большая часть реакций e_h^- с различными частицами идёт либо без, либо с очень малой энергией активации.

Реакции электронного переноса подразделяются на внешне - и внутрисферные. Внутрисферный перенос электрона происходит при сближении частиц на характерные межатомные расстояния $\sim 0,1 \text{ нм}$, т.е. при промежуточном образовании комплекса донора и акцептора электрона:

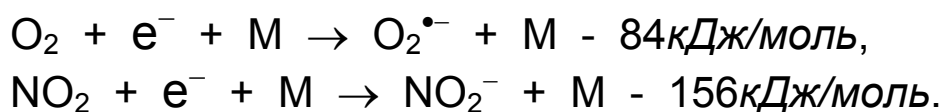


Внешнесферный перенос электрона имеет квантовую природу и происходит на расстояниях сближения донора с акцептором больших, чем характерные межатомные расстояния. Для таких реакций приближённо выполняется выявленная Ю.Н.Козловым и А.П.Пурмалем эмпирическая зависимость между $\ln k$ и $\Delta_r G^0$. При комнатных температурах ($15 \div 25^\circ \text{C}$) эта зависимость в широком диапазоне изменения переменных имеет вид

$$\ln k (M^{-1} \text{с}^{-1}) \cong 1,5 - 0,25 \cdot \Delta_r G^0 (\text{кДж/моль}). \quad (2.1.5)$$

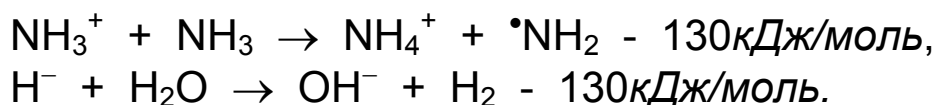
Формула (2.1.5) описывает и простые реакции переноса электрона и реакции, происходящие с разрывом химической связи.

Реакции газовых ионов. Наивысшая реакционная способность присуща газовым ионам. Такие ионы образуются в различных газоразрядных устройствах, в плазменных горелках, в газах, облучаемых потоками ускоренных электронов и ядер, в ударных и детонационных волнах, при быстром движении тел в воздухе. Другой "мягкий" путь образования газовых ионов – "прилипание" электронов к нейтралям. Оно безактивационно в случае экзотермического характера реакции, и в большинстве случаев протекает лишь при тройных соударениях:

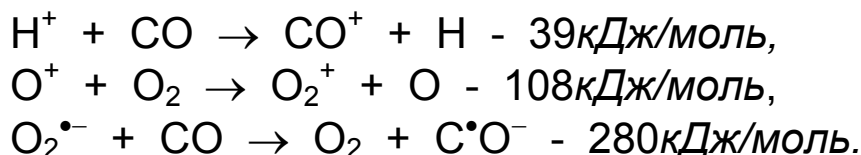


Высокая реакционная способность газовых ионов проявляется в том, что большинство их экзотермических реакций с нейтралями происходит безактивационно. К таким реакциям относятся:

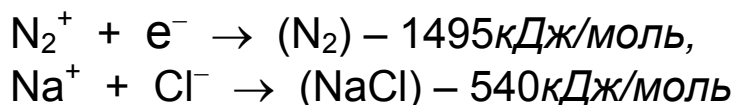
1. Ион-молекулярные реакции с переносом атома;



2. Ион-молекулярные реакции с переносом электрона;



Ещё одним типом реакций газовых ионов является их безактивационная нейтрализация или рекомбинация разнозарядных частиц: $\text{Na}^+_{(г)}$ с $\text{Cl}^-_{(г)}$, I^+ с I^- или молекулярных ионов с электроном, как например, N_2^+ или O_2^+ с e^- . Поскольку энергия, выделяющаяся в таких реакциях:



больше энергии связи атомов в продуктах: N_2 ($\varepsilon = 945$), $NaCl$ ($\varepsilon = 412 \text{ кДж/моль}$), молекулы продуктов при первом же колебании ядер будут диссоциировать на атомы. Реакции типа $N_2^+ + e^- \rightarrow 2N$ называют реакциями диссоциативной рекомбинации.

Примеры решения задач

Задача 1. Для реакции $Cl^\bullet + RCl \rightarrow Cl_2 + R^\bullet$ энергия активации равна 128 кДж/моль . Оценить энергию связи $R-Cl$, если энергия гомолитической диссоциации Cl_2 равна 239 кДж/моль .

Решение. В результате реакции рвётся связь $R-Cl$ и образуется связь $Cl-Cl$. Тепловой эффект реакции $\Delta_r H = \varepsilon_{(R-Cl)} - \varepsilon_{(Cl-Cl)}$, откуда $\varepsilon_{(R-Cl)} = \Delta_r H + 239 \text{ кДж/моль}$. Величину $\Delta_r H$ можно оценить по уравнению Семёнова-Поляни $E = 48 + (1 - \alpha) \cdot \Delta_r H$ для радикальных эндотермических реакций замещения. Вывод об эндотермичности реакции можно сделать из сравнения постоянной в этом уравнении (48 кДж/моль) с энергией активации реакции.

$$\Delta_r H = \frac{128 - 48}{1 - 0,25} = \frac{80}{0,75} = 106,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

тогда искомая энергия связи

$$\varepsilon_{(R-Cl)} = 106,7 \text{ кДж/моль} + 239 \text{ кДж/моль} = 345,7 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 2. Вычислить энергию активации эндотермической реакции $CH_3CN + F^\bullet \rightarrow CH_3F + CN^\bullet$, если известно, что энергия активации обратной реакции равна 34 кДж/моль .

Решение. Обратная реакция экзотермична и тепловой эффект реакции можно оценить из уравнения Семёнова-Поляни:

$$\Delta_r H = \frac{E - 48}{\alpha} = \frac{34 - 48}{0,25} = -56 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Тогда для прямой эндотермической реакции

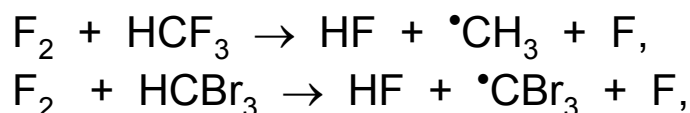
$$E = 48 + (1 - \alpha) \cdot \Delta_r H = 48 + 0,75 \cdot 56 = 90 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

ЗАДАЧИ

2.1.1. Гомолитический распад C_2H_6 практически полностью происходит с образованием радикалов $\cdot CH_3$, а не $\cdot C_2H_5$ и $H\cdot$. Гомолитический же распад $\cdot C_2H_5$ происходит с образованием C_2H_4 и $H\cdot$, а не $\cdot CH_3$ и $\cdot\cdot CH_2$. В чём причина различия?

2.1.2. Для диссоциации фтора разные исследователи, изучавшие эту реакцию в сосудах из различных материалов, приводят значения энергии активации от 80 до 145 кДж/моль. Энергия связи в молекуле F_2 $\epsilon_{F-F}=159$ кДж/моль. Как совместить эти цифры с тем, что для эндотермических реакций гомолитической диссоциации энергия активации должна равняться её тепловому эффекту?

2.1.3. Какая из характеристик будет качественно различной для подобных реакций:

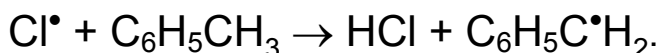


если $\epsilon(H-CF_3) = 443$, а $\epsilon(H-CBr_3) = 376$ кДж/моль?

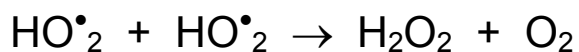
2.1.4. Энергии связи в молекулах $LiF_{(г)}$ и $BeF_{(г)}$ в пределах ошибки опыта совпадают: $\epsilon(Li - F)=570 \pm 5$, а $\epsilon(Be - F)=565 \pm 12$ кДж/моль. Энергия активации реакции $Li_{(г)} + F_{2(г)} \rightarrow LiF_{(г)} + F$ близка к нулю, а для реакции $Be_{(г)} + F_{2(г)} \rightarrow BeF_{(г)} + F$ энергия активации - несколько десятков кДж/моль. В чем может быть причина такого различия энергий активации однотипных реакций при практическом равенстве их тепловых эффектов?

2.1.5. Для реакции $\cdot CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + \cdot OH$ $E = 95$ кДж/моль. Оценить энергию активации обратной реакции.

2.1.6. Для бимолекулярной реакции $I\cdot + C_6H_5CH_3 \rightarrow HI + C_6H_5C\cdot H_2$ $E = 60$ кДж/моль, $\epsilon_{(I-I)} = 213$, $\epsilon_{(Cl-Cl)} = 242$, $\epsilon_{(H-Cl)} = 423$ кДж/моль. Оценить энергию активации для реакции

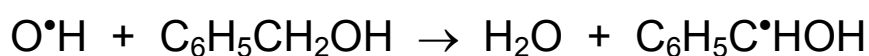


2.1.7. В водном растворе энергия активации реакции



более 20 кДж/моль, а константа скорости $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. С ростом pH константа скорости растет до 10^8 , а затем уменьшается до $\approx 3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Почему энергия активации гибели радикалов столь значительна? Приведите возможную причину роста и последующего уменьшения константы скорости с ростом pH.

2.1.8. Константа скорости реакции $\text{O}\cdot\text{H}$ с бензиловым спиртом



в водном растворе много больше, чем в растворе CBr_4 . В чем возможная причина различия?

2.1.9. Для реакции $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{NO}_2$

$\Delta_r G^0_{298} = -80 \text{ кДж/моль}$. Оценить значение константы скорости для реакции $\text{NO}_2 + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{NO}_2^-$.

2.1.10. Инфракрасные спектры поглощения растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$ при 15 и при 30%-м весовом содержании воды различаются качественно: в спектре поглощения 30% раствора отсутствует поглощение, наблюдающееся для 15%, и наблюдается поглощение, не характерное для 15% раствора. С чем это связано?

2.1.11. В спектре комбинационного рассеяния раствора HCl в CHCl_3 наблюдается частота, характерная для молекул HCl . Эта частота отсутствует в спектрах комбинационного рассеяния растворов HCl в H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Растворы HCl в H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ хорошо проводят электрический ток, а растворы HCl в CHCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ток не проводят. Как объяснить различие оптических и проводящих свойств приведенных растворов?

2.1.12. Почему среди наблюдавшихся реакций газовых ионов практически не фигурируют реакции двухзарядных частиц, тогда как в случае ионных реакций в растворах в них фигурируют и двух- и трех- и даже четырехзарядные катионы и анионы?

2.2 Теория активных соударений. Кинетика реакций в газовой фазе и в растворах

В соответствии с теорией активных соударений, бимолекулярная реакция $A + B \rightarrow \text{продукты}$ может произойти при соударении частиц с энергией большей некоторой пороговой величины. Очевидно, что скорость реакции должна быть пропорциональна числу соударений реагирующих частиц в единицу времени в единичном объёме. Из кинетической теории газов известна формула для числа двойных соударений частиц "А" с "В":

$$Z_{AB} = \sigma \cdot \left\{ \frac{8RT}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot n_A \cdot n_B, \quad (2.2.1)$$

где $\sigma = \pi \cdot (r_A + r_B)^2$ – геометрическое сечение соударения;

$\left\{ \frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} = \bar{V}$ – средняя относительная скорость движения

частиц "А" и "В"; n_A , n_B – число частиц "А" и "В" в 1 см^3 ; M_A и M_B – их молекулярные массы в г; универсальная газовая постоянная $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{К}$. Для частиц с небольшой молекулярной массой сечение соударения $\approx 10^{-15} \text{ см}^2$, а скорость относительного теплового движения – $10^4 - 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$. Значение радиуса частицы, входящего в выражение сечения соударения, можно оценить по вязкости газа или плотности жидкости:

$$r = 0,253 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{(M \cdot T)^{\frac{1}{2}}}{\eta}} \text{ [см]}, \quad (2.2.2)$$

где η – динамическая вязкость, выраженная в пуазах $[\text{г/см} \cdot \text{с}]$.

$$r = 0,665 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ [см]}, \quad (2.2.3)$$

где ρ – плотность жидкости в $[\text{г/см}^3]$.

Если в (2.2.1) положить $n_A = 1 \text{ см}^{-3}$, а $n_B = 2,46 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (концентрация молекул при 298 K и 1 атм), то получим число соударений $\sim 10^{10}$ за 1 секунду, которое испытывает одна частица в стандартных условиях. Величина $Z_0 = \sigma \cdot \bar{V}$ называется **фактором соударений**, который показывает число соударений в секунду при единичной концентрации частиц "А" и "В". Полагая $n_A = n_B = 1 \text{ см}^{-3}$, из (2.2.1) получим

$$Z_0 \cong 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot (10^4 \div 10^5) \frac{\text{см}}{\text{с}} \cong 10^{-10} \div 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

Подсчёт числа соударений частиц одного сорта выполняется по формуле, полученной также из (2.2.1):

$$Z_{AA} = \frac{Z_0}{2} \cdot n_A^2 = 8 \cdot r_A^2 \left(\frac{\pi RT}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_A^2. \quad (2.2.4)$$

(Введение множителя $\frac{1}{2}$ необходимо, так как при принятом способе подсчёта каждое соударение учитывается дважды).

Не все соударения приводят к химической реакции, а только те, в которых суммарная энергия сталкивающихся частиц равна или превосходит некоторое пороговое значение E . Эта энергия носит название энергии активации. В самой простой модели соударения упругих, гладких шаров, условие химической эффективности столкновения можно записать так:

$$\frac{m_A (V_A')^2}{2} + \frac{m_B (V_B')^2}{2} \geq E, \quad (2.2.5)$$

где V'_A и V'_B – проекции векторов скоростей молекул "А" и "В" на линию, соединяющую их центры. Решение задачи о числе двойных соударений, когда энергия сталкивающихся частиц выражается двумя квадратичными членами и удовлетворяет условию (2.2.5), имеет вид

$$Z_E = \sigma \cdot \bar{V} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot n_A \cdot n_B = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot n_A \cdot n_B.$$

Но химическая реакция произойдёт при таком активном соударении лишь в случае столкновения частиц должным образом ориентированных друг относительно друга. Вероятность того, что частицы обладают необходимой пространственной ориентацией, называется **стерическим фактором "f"** и соответственно скорость химической реакции

$$W = f \cdot Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot n_A \cdot n_B = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot n_A \cdot n_B. \quad (2.2.6)$$

Значение f стремится к единице для реакций взаимодействия двух атомов, а для реакций между многоатомными молекулами может достигать значений $10^{-6} - 10^{-7}$. Теория активных соударений не даёт способа расчёта величины f . Определить f можно из сравнения опытного значения предэкспоненциального множителя A с фактором соударений Z_0 .

Уравнение $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$ вошло в историю науки как уравнение Аррениуса. Величину энергии активации E_A для конкретной реакции определяют по данным о скорости реакции при различных температурах:

$$\frac{W_{T_1}}{W_{T_2}} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}, \quad \mapsto \quad \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

При этом пренебрегают слабой зависимостью A от T ($A \sim \bar{V} \sim T^{-0,5}$).

Для гетерогенных реакций существенно число соударений газовых частиц "А" с поверхностью твёрдого вещества S , которое определяется выражением

$$Z_{AS} = \left(\frac{RT}{2\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot S \cdot n_A = \frac{V \cdot S}{4} \cdot n_A, \quad (2.2.7)$$

где V - тепловая скорость движения частиц "А", S - площадь, контактирующей с газом поверхности твёрдого тела.

Из общего числа соударений для протекания реакции важны лишь те, которые сопровождаются "прилипанием" газовых частиц к

поверхности. Долю таких соударений от их общего числа характеризует коэффициент аккомодации α . В зависимости от природы "А" и S величина α изменяется обычно в диапазоне $10^{-1} - 10^{-6}$. Тогда, отнесённое на единичную поверхность, число адсорбирующихся ("прилипающих") за 1с газовых частиц будет равно

$$Z_S = \alpha \cdot \frac{V}{4} \cdot n_A \left[\text{см}^{-2} \text{с}^{-1} \right].$$

Химически результативными будут лишь "активные соударения" с энергией, равной или превышающей пороговую энергию активации. Выражение для скорости гетерогенной реакции при отнесении её к газовому объёму Y и с учётом поверхности контакта газа с твёрдым или жидким реагентом имеет вид:

$$W_S = \alpha \cdot \frac{V}{4} \cdot \frac{S}{Y} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot n_A = k_S \cdot n_A \left[\text{см}^{-3} \text{с}^{-1} \right], \quad (2.2.8)$$

Если константа скорости реакции со стенкой k_S велика (безактивационные реакции или адсорбция), а давление газа значительно, наблюдаемую скорость реакции может лимитировать диффузия вещества "А" к стенке. Учёт и химического и диффузионного факторов проводится уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{эфф}} \cdot [\bar{A}] = \frac{k_S \cdot k_d}{k_S + k_d} \cdot [\bar{A}], \quad (2.2.9)$$

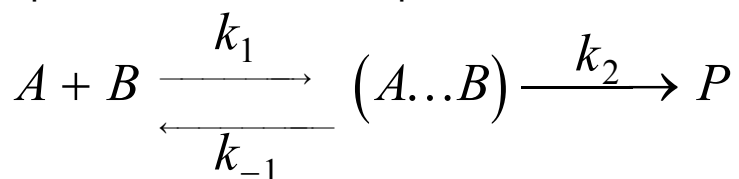
где k_d – характеризует скорость диффузии частиц "А" к поверхности, $[\bar{A}]$ – средняя концентрация частиц в объёме. Диффузионная константа вычисляется по формуле

$$k_d = \frac{\gamma \cdot D}{d^2}, \quad (2.2.10)$$

где d – характерный размер сосуда (диаметр, расстояние между параллельными стенками), γ - геометрический фактор, равный 39,6 для

сферы, 23,2 для "бесконечного" цилиндра и 9,9 для "бесконечного" плоского сосуда.

Реакции в жидкой фазе имеют некоторые существенные особенности по сравнению с газовой фазой. Расстояние между частицами в жидкости меньше их собственных размеров, поэтому большая часть объёма занята самими частицами. Каждая молекула колеблется и вращается в ячейке – "клетке", которую создают окружающие её частицы в квазикристаллической структуре жидкости. Из одной "клетки" в другую частицы перемещаются вследствие диффузии. Согласно этой модели односторонняя реакция между частицами "А" и "В" в растворителе может быть представлена схемой



В результате диффузии частицы "А" и "В" попадают в одну "клетку".. Там они сталкиваются друг с другом в течении среднего времени $\tau = 10^{-9} \div 10^{-11}$ с. При условии достаточной энергии и должной ориентации между частицами в "клетке" за время τ может произойти реакция с константой скорости k_2 . Если реакция не произошла, то через время τ одна из частиц покидает "клетку". В приближении метода квазистационарных концентраций выражение для скорости реакции запишется в виде

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_2 + k_{-1}} \cdot [A] \cdot [B] = k_{эфф} \cdot [A] \cdot [B]. \quad (2.2.11)$$

Если $k_2 \gg k_{-1}$, то $k_{эфф} = k_1 = k_D$ и скорость реакции определяется скоростью диффузии частиц в растворителе. Это так называемый предел, контролируемый диффузией. Говорят, что реакция идёт в диффузионной области. Реакции переноса протона, реакции радикальной и атомной рекомбинации часто контролируются диффузией. Характерным признаком таких реакций является величина константы скорости $k_{эфф} \geq 10^9 \div 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

В случае $k_2 \ll k_{-1}$ величина $k_{эфф} = K_{AB} \cdot k_2$, где K_{AB} – константа равновесия для частиц "А", "В" и (А...В). Поскольку лимитирующей стадией реакции является химическое превращение, то говорят, что реакция идёт в кинетической области. Оценки по простым моделям показывают, что для незаряженных частиц величина $K_{AB} \leq 1 \text{ M}^{-1}$.

В диффузионной области константу скорости реакции k_D можно вычислить, рассматривая диффузию частиц "В" в окрестность частицы "А". Её величина будет определяться скоростью диффузии частиц "В" и радиусом сферы "соприкосновения" двух частиц, который в первом приближении равен $(r_A + r_B)$. Если ещё учесть диффузионное движение частиц "А", то выражение для константы скорости примет вид

$$k_D = 4\pi \cdot (r_A + r_B) \cdot (D_A + D_B), \quad (2.2.12)$$

Коэффициенты диффузии D_A и D_B можно определить из соотношения Стокса – Эйнштейна:

$$D_A = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_A}, \quad D_B = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_B}, \quad (2.2.13)$$

где η - динамическая вязкость среды, r_A , r_B - эффективные радиусы "А" и "В", k_B - постоянная Больцмана.

Характерные коэффициенты диффузии в жидкости $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ или в $10^4 - 10^5$ раз меньше чем в газе. Поэтому диффузионная константа скорости имеет значения $k_D \approx 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ или $10^9 - 10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при умножении $k_D [\text{см}^3 \text{ с}^{-1}]$ на $N_A/1000$.

Примеры решения задач

Задача 1. Смесь брома с этиленом при равных парциальных давлениях в 3 торра имеет температуру 298 К. Рассчитать частоту соударений в единице объёма для пар $\text{Br}_2 + \text{Br}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ и $\text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$, исходя из данных:

- 1) о плотности сжиженных газов: $\rho_{\text{Br}_2} = 3,1 \text{ г} / \text{см}^3$, $\rho_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,4 \text{ г} / \text{см}^3$;
- 2) о вязкости газов: $\eta_{\text{Br}_2} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Пз}$, $\eta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,93 \cdot 10^{-4} \text{ Пз}$.

Решение. 1) Находим эффективные радиусы молекул брома и этилена из данных о плотности жидкости по формуле (2.2.3). Молекулярный вес Br_2 равен 160 г/моль, а C_2H_4 – 28 г/моль.

$$r_{Br_2} = 0,665 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M_{Br_2}}{\rho_{Br_2}} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,665 \cdot 10^{-8} \left(\frac{160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{3,1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

$$r_{C_2H_4} = 0,665 \cdot 10^{-8} \left(\frac{28 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{0,4 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Число двойных соударений одинаковых частиц в 1 см^3 в 1 с рассчитаем по формуле (2.2.4)

$$Z_{Br_2 - Br_2} = 8 \cdot r_{Br_2}^2 \cdot \left(\frac{\pi RT}{M_{Br_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot [Br_2]^2.$$

Концентрации Br_2 и C_2H_4 одинаковы и их можно рассчитать по формуле

$$\begin{aligned} [Br_2] = [C_2H_4] &= 0,97 \cdot 10^{19} \cdot T^{-1} \cdot P = 0,97 \cdot 10^{19} \frac{1}{298 \text{ K}} \cdot 3 \text{ торра} = \\ &= 9,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}. \end{aligned}$$

Подставив это значение концентрации в предыдущую формулу, получим

$$\begin{aligned} Z_{Br_2 - Br_2} &= 8 \cdot (2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 \cdot \left(\frac{3,14 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \\ &\cdot (9,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3})^2 = 1,02 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Число соударений молекул этилена друг с другом равно

$$\begin{aligned} Z_{C_2H_4 - C_2H_4} &= 8 \cdot (2,7 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \left(\frac{3,14 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 298}{28} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (9,8 \cdot 10^{16})^2 = \\ &= 3,0 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Число соударений молекул этилена с молекулами брома вычисляется по формуле (2.2.1)

$$Z_{C_2H_4 - Br_2} = \pi (r_{C_2H_4} + r_{Br_2})^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_{C_2H_4}} + \frac{1}{M_{Br_2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} [C_2H_4][Br_2] =$$

$$= 3,14 \cdot (5,2 \cdot 10^{-8})^2 \left[\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 298}{3,14} \left(\frac{1}{28} + \frac{1}{160} \right) \right]^{\frac{1}{2}} [9,8 \cdot 10^{16}]^2 =$$

$$= 4,2 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

3) Вычислим эффективные радиусы молекул брома и этилена, используя формулу (2.2.2) и значения коэффициента динамической вязкости этих газов. В системе СИ размерность динамической вязкости $[кг \cdot м^{-1} \cdot с^{-1}]$, а размерность пуаза (Пз) - $г \cdot см^{-1} \cdot с^{-1}$, следовательно, $1 кг \cdot м^{-1} \cdot с^{-1} = 10 \text{ Пз}$. Газокинетический радиус молекул брома равен

$$r_{Br_2} = 0,253 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{(M_{Br_2} T)^{\frac{1}{2}}}{\eta_{Br_2}}} = 0,253 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{(160 \frac{г}{моль} \cdot 298 K)^{\frac{1}{2}}}{1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Пз}}} =$$

$$= 2,96 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Газокинетический радиус молекул этилена равен

$$r_{C_2H_4} = 0,253 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{\frac{(28 \frac{г}{моль} \cdot 298 K)^{\frac{1}{2}}}{0,93 \cdot 10^{-4} \text{ Пз}}} = 2,51 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Соответствующие числа соударений молекул брома и этилена друг с другом будут равны:

$$Z_{Br_2 - Br_2} = 8 \cdot (2,96 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 \cdot \left(\frac{3,14 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \frac{эрг}{моль \cdot K} \cdot 298 K}{160 \frac{г}{моль}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot$$

$$\cdot (9,76 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3})^2 = 1,47 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1},$$

$$Z_{C_2H_4 - C_2H_4} = 8 \cdot (2,51 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \left(\frac{3,14 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 298}{28} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (9,76 \cdot 10^{16})^2 =$$

$$= 2,53 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1},$$

$$Z_{Br_2 - C_2H_4} = 3,14 (5,47 \cdot 10^{-8})^2 \left\{ \frac{8,8,31 \cdot 10^7 \cdot 298}{3,14} \frac{188}{28 \cdot 160} \right\}^{\frac{1}{2}} (9,76 \cdot 10^{16})^2 =$$

$$= 4,6 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Анализ полученных данных показывает неплохую сходимость эффективных радиусов, определённых из известной плотности жидкости и вязкости газов.

Задача 2. При 600 K в смеси азота и хлора с парциальными давлениями $P_{N_2} = 0,9 \text{ атм}$ и $P_{Cl_2} = 0,1 \text{ атм}$ равновесная концентрация Cl соответствует $P_{Cl} = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ атм}$. Энтальпия образования атома хлора $\Delta_f H_{600}^0 = 122,7 \text{ кДж/моль}$. Оцените величину предэкспоненциального множителя для реакции рекомбинации атомов хлора, выражая концентрации в $[\text{см}^{-3}]$.

Решение. В состоянии равновесия скорости диссоциации Cl_2 и рекомбинации атомов Cl равны. Диссоциация Cl_2 происходит в результате реакции $Cl_2 + M \rightarrow Cl + Cl + M$, т.е. скорость обратной ей безактивационной реакции рекомбинации определяется выражением

$$\bar{W} = \bar{A} \cdot [Cl]^2 \cdot [M].$$

Величина $[M]$ соответствует давлению $P = P_{N_2} + P_{Cl_2} = 1 \text{ атм}$.

Энергию активации для реакции диссоциации можно определить из выражения $\Delta_r H = \bar{E} - \bar{E}$.

Так как $\bar{E} = 0$, то $\bar{E} = \Delta_r H = 2\Delta_f H_{600}^0(Cl) = 245,4 \text{ кДж/моль}$.

В состоянии равновесия

$$\frac{\vec{k}}{\vec{k}} = K_C = \frac{[Cl]^2}{[Cl_2]}$$

Проведём переход от концентрационных единиц "атм" к единицам "см⁻³". При 273 К и P = 1 атм в 1 см³ идеального газа содержится $6,02 \cdot 10^{23} / 22400 = 2,68 \cdot 10^{19}$ частиц, а при 600 К, соответственно, $1,22 \cdot 10^{19}$ частиц. Таким образом

$$\frac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = \frac{(4,2 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 1,22 \cdot 10^{19}}{0,1} [см^{-3}] = 2,15 \cdot 10^3 см^{-3}.$$

И тогда

$$2,15 \cdot 10^3 см^{-3} = \frac{\vec{A} \exp\left(\frac{-245400}{8,31 \cdot 600}\right)}{\vec{A}} = 4,2 \cdot 10^{-22} \frac{\vec{A}}{\vec{A}}$$

Поскольку для прямой реакции $Cl_2 + M \rightarrow 2Cl + M$ величина $\vec{A} = Z_0 = 10^{-10} \div 10^{-11} см^3 с^{-1}$, то из последнего соотношения получим

$$\vec{A} = 0,2 \cdot (10^{-34} \div 10^{-33}) см^6 с^{-1}.$$

Это характерная величина фактора соударений для тримолекулярных реакций. В рассмотренном случае соударения с участием атомов стерический фактор близок к единице.

ЗАДАЧИ

2.2.1. Фактор соударений для тримолекулярных газовых реакций равен $10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$. Получите это значение в элементарном рассмотрении тройного соударения. Каково значение нормального фактора соударения для тримолекулярных реакций в размерности $M^2 \text{ с}^{-1}$.

2.2.2. Для безактивационной реакции $e + N_2^+ \rightarrow 2N$ $k = 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Чем, кроме кулоновского взаимодействия, можно объяснить превышение этой величины над нормальным фактором соударения атомно – молекулярных частиц?

2.2.3. В сферическом сосуде диаметром 30 см находится кислород при 400 К. При каком давлении частота двойных соударений молекул в объёме сравнивается с частотой ударов о стенку, если эффективный диаметр молекулы 3 Å?

2.2.4. При каком давлении число двойных и тройных соударений в газе станет одинаковым при $T=1000 \text{ К}$?

2.2.5. Возбуждённые молекулы А, генерируемые в длинном цилиндрическом сосуде диаметром 40 см, дезактивируются в соударении с А и при ударе о стенку с вероятностью 10^{-1} . Полагая $[A] = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $[A^*] \ll [A]$, рассчитайте константу скорости дезактивации k_v за счёт соударений в объёме и k_s за счёт соударений с поверхностью. Средняя скорость молекул 10^5 см/с , эффективный радиус молекулы 10^{-8} см .

2.2.6. Эффективный радиус метильного радикала равен 0,19 нм. Рассчитайте максимальную константу скорости реакции второго порядка для рекомбинации радикалов в растворе при комнатной температуре.

2.2.7. Оцените значение контролируемой диффузией константы скорости бимолекулярной реакции в водном растворе. Эффективные сечения частиц одинаковы. Вязкость воды равна 10^{-3} кг/(м·с) .

2.2.8. Коэффициент диффузии молекул инсулина в воде при 20°C равен $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, концентрация – 10^{-5} М . Оцените число двойных соударений, если эффективный радиус молекулы 20 Å. Через какое

время половина молекул инсулина испытывает хотя бы одно соударение?

2.2.9. Рекомбинация ионов H_3O^+ и OH^- в воде характеризуется диффузионной константой скорости равной $6 \cdot 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Оцените время переноса протона между ионами, если расстояние взаимодействия и длина диффузионного скачка равны примерно 3 \AA .

2.2.10. Коэффициент диффузии молекул бромбензола в гексане при 280K равен $2,6 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{с}$, концентрация 10^{-5}M , эффективный радиус молекулы $2 \cdot 10^{-8} \text{cm}$. Определите число двойных соударений молекул бромбензола друг с другом в 1 cm^3 за 1 с .

2.2.11. Равновесные мольные доли атмосферного кислорода и азота в воде равны соответственно $4 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$. Эффективный радиус молекулы O_2 равен $1,5 \text{ \AA}$, а N_2 – $1,75 \text{ \AA}$. Коэффициенты диффузии в водном растворе $D_{\text{O}_2} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{с}$, $D_{\text{N}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{с}$. Оценить отношение числа двойных соударений молекул азота с кислородом в воде и в нормальной атмосфере над водой.

2.3. Теория переходного состояния

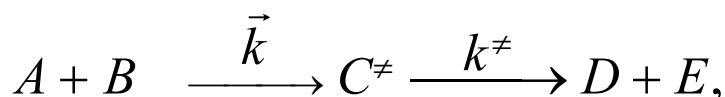
Переход реагентов в продукты для большинства реакций связан с прохождением через потенциальный (активационный) барьер. Состояние частиц реагентов на вершине этого барьера особое. Это уже не реагенты – искажаются валентные углы, изменяются межатомные расстояния, но ещё и не продукты – по тем же характеристикам, хотя относительное взаиморасположение атомов в целом сходно с их пространственным расположением в частицах продуктов. Такое состояние было названо **переходным состоянием (ПС)**. Особым свойством ПС является его переход только в продукты реакции.

Общее уравнение теории ПС имеет один и тот же вид для моно-, би-, и тримолекулярных реакций

$$W = \frac{[C^\ddagger]}{\tau^\ddagger} = k^\ddagger \cdot [C^\ddagger], \quad (2.3.1)$$

где τ^\ddagger - характерное время прохождения через вершину потенциального барьера, $[C^\ddagger]$ - концентрация частиц реагентов, находящихся в ПС.

Рассмотрим (2.3.1) на примере бимолекулярной реакции



скорость которой можно представить в виде

$$W = \vec{k} \cdot [A] \cdot [B] = k^\ddagger \cdot [C^\ddagger], \text{ откуда } [C^\ddagger] = \frac{\vec{k} \cdot [A] \cdot [B]}{k^\ddagger}.$$

Если бы k^\ddagger относилось к переходу $C^\ddagger \longrightarrow A+B$, то соотношение $\frac{\vec{k}}{k^\ddagger}$ являлось бы константой равновесия K_C для реакции



$$K_C = \frac{[C^\ddagger]}{[A] \cdot [B]} = \frac{\vec{k}}{k^\ddagger}. \quad (2.3.3)$$

Но, согласно теории ПС, такой обратный переход в состояние "реагенты" невозможен. Тем не менее (2.3.3) и, соответственно, записанное на этой основе выражение для скорости реакции

$$W = k^{\ddagger} \cdot K_C^{\ddagger} \cdot [A] \cdot [B] \quad (2.3.4)$$

правильны. Масса, состав и структура ПС для прямой ($A+B \rightarrow D+E$) и для обратной ($D+E \rightarrow A+B$) реакции одни и те же. Одна и та же и форма вершины потенциального барьера для прямой и для обратной реакции. Это определяет одно и то же время прохождения ПС вершины барьера, т.е. $\bar{k}^{\ddagger} = \bar{k}^{\ddagger} = k^{\ddagger}$. Таким образом, не реализующееся равновесие (2.3.2) формально, но количественно характеризует (2.3.3) и для скорости реакции справедливо (2.3.4). Размерность константы равновесия K_C^{\ddagger} и определяет размерность константы скорости.

Константа равновесия K_C^{\ddagger} может быть вычислена на основе термодинамических характеристик веществ или при помощи молекулярных статистических сумм участников реакции:

$$K_C^{\ddagger} = \frac{F^{\ddagger} \cdot Z_{вн}^{\ddagger}}{F_A \cdot Z_{A,вн} \cdot F_B \cdot Z_{B,вн}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^{\ddagger}}{RT}}, \quad (2.3.5)$$

где $F = \frac{Z_{пост}}{V} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$ – поступательная статсумма

молекулы, отнесённая к единице объёма. Если значения величин, входящих в это выражение подставить в системе СГСЕ, то в зависимости от массы частицы "m" $F \approx 10^{25} \div 10^{26} \text{ см}^{-3}$. Величина ΔH_0^{\ddagger} – стандартная энтальпия при 0 K процесса образования ПС. $Z_{вн} = Z_{вр} \cdot Z_{кол} \cdot Z_{эл}$ – статсумма внутреннего движения молекулы, величина безразмерная.

Величину K_C^{\ddagger} по (2.3.5) можно рассчитать приближённо, так как приходится предполагать структуру ПС. Приближённость этой структуры и определяет приближённый характер расчёта. На фоне неточности расчёта по этой причине, не столь значима неточность из-за исключения

из $Z_{вн}^{\neq}$ одной из колебательных статсумм ПС. Её комбинация с выражением для k^{\neq} оказалась равной $\frac{k_B T}{h} [c^{-1}]$ – коэффициенту, не зависящему ни от природы реагирующих веществ, ни от типа реакции. При температурах 300 – 1000 K порядок этого универсального коэффициента $10^{13} c^{-1}$. То есть для всех химических реакций константа скорости реакции в соответствие с теорией переходного состояния

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K_C^{\neq} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{F^{\neq} \cdot Z_{вн}^{\neq}}{\prod_x F_x \cdot Z_{вн,x}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT}}, \quad (2.3.6)$$

где $\prod_x F_x \cdot Z_{вн,x}$ – произведение соответствующих статсумм реагентов, x – число вступающих в реакцию частиц, которое может равняться 1, 2 или 3. В системе СГСЕ размерность константы скорости в (2.3.6), будет $[(cm^3)^{x-1} c^{-1}]$.

Для мономолекулярного распада при довольно реальных предположениях формула (2.3.6) преобразуется к виду

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu_0}{k_B \cdot T}} \right) \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (2.3.7)$$

где E_D – энергия диссоциации, ν_0 – основная частота колебаний диссоциирующей связи.

При невысоких температурах, когда статистическая сумма колебательного движения близка к единице, теория переходного состояния позволяет просто оценивать стерический фактор реакции. Например, для бимолекулярной реакции

$$f \approx \left(Z_{вп}^1 \right)^{j^{\neq} - j_A - j_B - 2}, \quad (2.3.8)$$

где $Z_{\text{вр}}^1$ - среднее значение статистической суммы, приходящееся на одну степень свободы вращательного движения, j^{\neq}, j_A, j_B - числа вращательных степеней свободы в ПС и реагентах. Для небольших молекул и при невысоких температурах можно принять $Z_{\text{вр}}^1 \approx 10$.

Константа равновесия K_C^{\neq} между ПС и реагирующими веществами может быть рассчитана на основе известных термодинамических соотношений:

$$K_P = \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}} = e^{\frac{\Delta_r S^0(T)}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT}}, \quad (2.3.9)$$

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}. \quad (2.3.10)$$

В таблицах термодинамических свойств веществ величины $\Delta_f H^0(T)$ и $S^0(T)$ приведены для стандартного давления 1 атм . Соответственно величина K_P в (2.3.9) имеет размерность $[\text{атм}^{\Delta n}]$, где Δn – изменение числа газовых молей в реакции. При расчёте K_C^{\neq} величина $\Delta n^{\neq} = 1 - x = 0$ для моно-, $\Delta n^{\neq} = -1$ для би- и $\Delta n^{\neq} = -2$ для тримолекулярных реакций. В случае использования размерности концентрации $[\text{моль/л}]$ и $[\text{см}^{-3}]$ на основании (2.3.10) можно записать:

$$K_C^{\neq} [\text{моль/л}]^{\Delta n} = K_P^{\neq} [\text{атм}]^{\Delta n} \cdot (RT)^{-\Delta n}, \quad (2.3.11)$$

$$K_C^{\neq} [\text{см}^{-3}]^{\Delta n} = K_P^{\neq} [\text{атм}]^{\Delta n} \cdot (RT)^{-\Delta n} \cdot (6 \cdot 10^{20})^{\Delta n}.$$

Очевидно, что в (2.3.11) величина $R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Используя выражения (2.3.6), (2.3.9) – (2.3.11), для константы скорости реакции получим

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot (RT)^{-\Delta n} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger(T)}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger(T)}{RT}} \left[M^{\Delta n} c^{-1} \right], \quad (2.3.12)$$

При термодинамических величинах ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , верхний индекс \ddagger всегда относится к изменению при образовании ПС, когда реагенты и ПС находятся в стандартном состоянии.

Легко показать, что энтальпия активации связана с экспериментально определяемой энергией активации на основе уравнения Аррениуса соотношением

$$\Delta H^\ddagger = E_{\text{эксп}} + P\Delta V^\ddagger - RT = E_{\text{эксп}} + (\Delta n^\ddagger - 1) \cdot RT, \quad (2.3.13)$$

где ΔV^\ddagger – изменение объёма в процессе образования ПС и тогда можно принять $P\Delta V^\ddagger = \Delta n^\ddagger \cdot RT$. В этом случае (2.3.12) запишется в виде

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{(1 - \Delta n^\ddagger)} \cdot (RT)^{-\Delta n^\ddagger} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger(T)}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{эксп}}}{RT}}. \quad (2.3.14)$$

Остановимся ещё раз на размерности. Если в круглых скобках $R = 0,082 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, то размерность k будет соответствовать $\left[M^{\Delta n^\ddagger} c^{-1} \right]$.

При наличии в этом случае ещё и сомножителя $6,02 \cdot 10^{20}$ получим размерность k в $\left[(\text{см}^{-3})^{\Delta n^\ddagger} c^{-1} \right]$.

Если сомножитель перед $\exp\left(-\frac{E_{\text{эксп}}}{RT}\right)$, выраженный в размерности $[\text{см}^3 \text{с}^{-1}]$ или $[M^{-1} \text{с}^{-1}]$ для бимолекулярных и $[\text{см}^6 \text{с}^{-1}]$ или $[M^2 \text{с}^{-1}]$ для тримолекулярных реакций, поделить на величины факторов соударений для этих реакций в тех же размерностях, то получим величину стерического фактора f .

Для реакций в растворах ни (2.3.6) ни (2.3.8) неприменимы, так как при подсчётах статсумм нужно учитывать не только реагенты, но и их взаимодействие с молекулами растворителя. Чаще всего в этом случае

обращаются к уравнению типа (2.3.14), записанного для условий жидкой фазы, где $\Delta V^\ddagger = 0$ для всех типов реакций. Результатом расчёта служит величина ΔS^\ddagger по данным о величинах $k_{\text{эксп}}$ и $E_{\text{эксп}}$.

Всё изложенное в этом разделе относится к реакциям, идущим через активационный барьер.

Примеры решения задач

Задача 1. Оценить предэкспоненциальный множитель и энтропию активации для распада линейной молекулы $\text{HgBr}_2 \rightarrow \text{HgBr} + \text{Br}$ при температуре 293 К. Можно считать моменты инерции переходного комплекса и исходной молекулы одинаковыми. Колебательная температура диссоциирующей связи равна 300 К.

Решение. Используя формулу (2.3.7) и учитывая, что колебательная температура $\theta = \frac{h\nu_0}{k_B} = 300\text{K}$, вычислим предэкспоненциальный множитель:

$$A = \frac{k_B T}{h} \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293\text{K}}{6,62 \cdot 10^{-34} \frac{\text{Дж} \cdot \text{с}}{\text{с}}} \left(1 - e^{-\frac{300}{293}} \right) = 3,9 \cdot 10^{12} \text{с}^{-1}.$$

В термодинамическом аспекте для мономолекулярного распада с учётом того, что $\Delta n^\ddagger = 0$ и $x = 1$, можно записать формулу

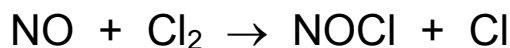
$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}.$$

В приближении $\Delta H^\ddagger = E_D$, сравнивая выражения для двух предэкспоненциальных множителей, получим

$$e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) = \left(1 - e^{-\frac{300}{293}} \right) = 0,64.$$

Отсюда величина $\Delta S^\ddagger = -0,46 \cdot R = -3,82 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

Задача 2. В справочном издании (В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций М., "Наука", 1970.) для реакции



приводится $E_{\text{эксп}} = 83 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ и величина предэкспоненциального множителя $10^{12,44 \pm 0,44} \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Определить величины ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и стерического фактора для этой реакции при $T = 600\text{К}$. Какой будет зависимость предэкспоненциального множителя от температуры?

Решение. В бимолекулярной реакции $x = 2$ и образование ПС происходит с $\Delta n^\ddagger = -1$. Тогда

$$\Delta H^\ddagger = E_{\text{эксп}} - 2RT = 83 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - 2 \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 600\text{К} = 73 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

При 600К величина константы скорости в разных размерностях будет равна:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{эксп}}}{RT}\right) = 3 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{83000}{8,31 \cdot 600}\right) = 1,8 \cdot 10^5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} =$$

$$= 1,8 \cdot 10^2 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1} = 3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

Величина предэкспоненциального множителя $A = 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Тогда стерический фактор определится как

$$f = \frac{5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}}{10^{-10} \div 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}} = 0,5 \div 0,05$$

Более точную величину f можно определить, рассчитав фактор соударений по формуле $Z_0 = \sigma \cdot \bar{V}$ (см. раздел 2.2).

Для расчёта ΔS^\ddagger обратимся к формуле (2.3.14) и перепишем её для случая $\Delta n^\ddagger = -1$:

$$k[M^{-1}c^{-1}] = \frac{k_B T}{h} \cdot e^2 \cdot (RT) \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{эксн}}}{RT}},$$

откуда

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \left\{ \ln \frac{k[M^{-1}c^{-1}] \cdot h}{k_B T \cdot e^2 \cdot (RT)} + \frac{E_{\text{эксн}}}{RT} \right\}.$$

Значение универсальной газовой постоянной в круглых скобках равно 0,082 л·атм/моль·К. Подставив значения величин, получим

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger &= 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} \left\{ \ln \frac{1,8 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 600 \text{ К} \cdot e^2 \cdot (0,082 \cdot 600 \text{ К})} + \frac{83000}{8,31 \cdot 600} \right\} = \\ &= -118 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}. \end{aligned}$$

Согласно теории ПС предэкспоненциальный множитель зависит от T в форме $A = A' \cdot T^n$. Величину "n" нетрудно определить для любой реакции. На каждую поступательную и вращательную степень свободы в выражениях для статсуммы приходится по множителю $T^{0,5}$:

$$F_{\text{пост}} = \frac{(2\pi m k_B T)^{1,5}}{h^3}, \quad Z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \text{ для линейной молекулы,}$$

$$Z_{\text{вр}} = \alpha \cdot T^{1,5} \text{ для нелинейной молекулы.}$$

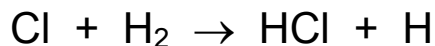
Тогда для области умеренных температур, когда колебательные статсуммы малы, из формулы (2.3.6) получим

$$n = 0,5 \left(2 + 3 + 3 - \sum_i J_i \right),$$

где $\sum_i J_i$ - сумма вращательных и поступательных степеней свободы для реагентов. Для Cl_2 и NO эта сумма равна 5, т.е. $\sum_i J_i = 10$ и $n = -1$, следовательно $A(T) = A' \cdot T^{-1}$.

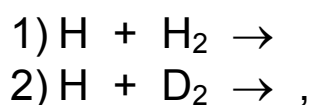
ЗАДАЧИ

2.3.1. Как по теории ПС зависит предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции



от температуры?

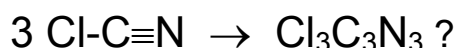
2.3.2. Оцените отношение предэкспоненциальных множителей для реакций



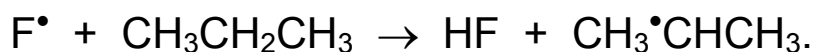
пренебрегая небольшим различием $\Gamma_{(\text{H-H})}$, $\Gamma_{(\text{D-D})}$, $\Gamma_{(\text{H-H-H})}^\ddagger$, $\Gamma_{(\text{H-D-D})}^\ddagger$ при подсчёте статистических сумм.

2.3.3. Для каких частиц, участвующих в одностадийной бимолекулярной реакции предэкспоненциальные множители, предсказываемые теориями активных соударений и переходного состояния, совпадают?

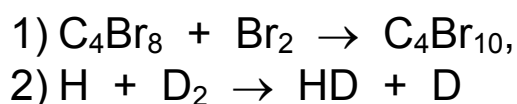
2.3.4. Какой будет величина стерического фактора и зависимость предэкспоненциального множителя от температуры для тримолекулярной реакции циклизации линейных молекул



2.3.5. Оцените по порядку величины предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции



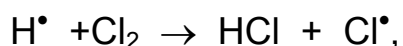
2.3.6. Оцените стерический фактор для реакций



Для какой из реакций такая оценка даёт заведомо меньшее, а для какой большее значение по сравнению с опытной величиной?

2.3.7. Оцените константу скорости мономолекулярного распада молекулы кислорода O_2 в газовой фазе при 2000 K , если принять энергию диссоциации равной 494 кДж/моль . Основная частота колебаний $\omega = 1580\text{ см}^{-1}$.

2.3.8. Оцените по порядку величины стерический фактор и стандартную энтропию активации при 298 K для реакции

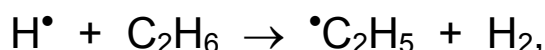


если активированный комплекс линейный.

2.3.9. Разложение $Si(CH_3)_4$ в газовой фазе при 990 K характеризуется константой скорости $6,7 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ и энергией активации 337 кДж/моль . Определите энтальпию и энтропию активации.

2.3.10. Оцените время химической релаксации $R_2 \rightleftharpoons 2R^\bullet$ при скачкообразном изменении температуры от 1400 до 1500 K , если $D_{R-R} = 243\text{ кДж/моль}$, колебательная температура $\theta_{R-R} = 1500\text{ K}$. Концентрация радикалов $[R] = 10^{13}\text{ см}^{-3}$, а рекомбинация происходит при каждом двойном соударении.

2.3.11. Оцените константу скорости реакции



если известны стандартные теплоты образования участников реакции:

$$\Delta_f H_{C_2H_5} = 107 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad \Delta_f H_H = 218 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad \Delta_f H_{C_2H_6} = -85 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Ответ представить в аррениусовской форме.

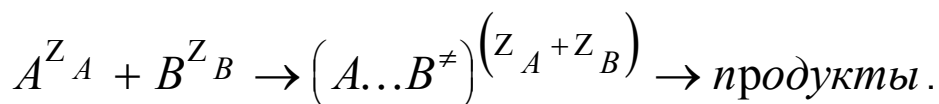
2.4 Влияние среды на скорость химических реакций

Влияние жидкой среды на скорость одностадийных химических реакций осуществляется в основном через ослабление или усиление электростатического взаимодействия реагирующих ионов или дипольных молекул. Среда может изменить межмолекулярные взаимодействия нейтральных реагентов, создающие затруднения для их поступательной, вращательной и конформационной подвижности. В рамках теории переходного состояния можно описать влияние электростатических свойств среды на стандартную свободную энергию образования переходного комплекса и, следовательно, на константу скорости. Соответствующие уравнения построены по одному принципу, но вид их различается в зависимости от типа реагирующих частиц. В основе этих уравнений лежит уравнение Бренстеда – Бьеррума, выведенное из основного уравнения теории переходного состояния, записанного в термодинамической форме:

$$\ln k = \ln k_0 + \ln \frac{\prod \gamma_i}{\gamma^\ddagger}, \quad (2.4.1)$$

где k – константа скорости реакции в исследуемом растворителе, k_0 – константа скорости реакции в растворе с предельными характеристиками, γ_i , γ^\ddagger – коэффициенты активности реагентов и ПС в исследуемом растворителе

В случае реакций с участием ионов константа скорости будет зависеть от ионной силы раствора $I = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2$ – величины, характеризующей воздействие на данный ион всех других ионов с концентрациями C_i [моль/л] и зарядами Z_i . В ходе ионной реакции будет образовываться ПС с зарядом, равным сумме зарядов взаимодействующих ионов:



В разбавленных растворах ($I \ll 1$) константа скорости реакции в зависимости от ионной силы раствора будет описываться уравнением

$$\ln k = \ln k_0 + 2Z_A \cdot Z_B \cdot A \cdot \sqrt{I}, \quad (2.4.2)$$

где k_0 – константа скорости в растворе при $I = 0$. Постоянная A определяется в теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля выражением

$$A = \frac{e^3}{\varepsilon \cdot k_B T} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot N_A}{10^3 \varepsilon \cdot k_B T}},$$

где e – заряд электрона равный $4,8 \cdot 10^{-10}$ [CGSE], ε – диэлектрическая проницаемость среды. Для воды при 298 K $A = 0,51 M^{-0,5}$. Для одноимённых ионов знак $Z_A \cdot Z_B$ положительный и константа скорости растёт с увеличением I . При реакции между разноимёнными ионами величина k падает с увеличением ионной силы.

Зависимость константы скорости реакции двух ионов от диэлектрической проницаемости среды при $I = 0$ даётся уравнением:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2k_B T} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \cdot \left[\frac{Z_A^2}{r_A} + \frac{Z_B^2}{r_B} - \frac{(Z_A + Z_B)^2}{r^\ddagger} \right], \quad (2.4.3)$$

где k_0 – константа скорости реакции в среде с $\varepsilon = 1$, r_A , r_B , r^\ddagger – радиусы ионов и переходного состояния. При расчётах k , если не известен радиус ПС, принимается для сферического ПС $(r^\ddagger)^3 = r_A^3 + r_B^3$,

а для ПС типа соединённых сфер $r^\ddagger \cong r_A \cong r_B$. Зная величину $\frac{d \ln k}{d(1/\varepsilon)}$ и

заряды ионов Z_A и Z_B , можно оценить радиус ПС r^\ddagger .

В реакциях между двумя ионами существенная часть изменения энтропии при образовании ПС определяется электростатическими силами. Они обуславливают величину предэкспоненциального множителя в зависимости от знаков и величины зарядов ионов. Изменение энтропии активации, вызванное электростатическими взаимодействиями ионов при постоянной ионной силе в теории Дебая – Хюккеля описывается формулой

$$\Delta S_{эс}^{\neq} = \frac{N_A \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{r_{AB} \cdot \varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_V. \quad (2.4.4)$$

В водном растворе $\varepsilon \approx 80$, а $\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_V = -0,0046 \left[\frac{1}{K} \right]$. Если принять расстояние между ионами $r_{AB} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, то из (2.4.4) получим

$$\Delta S_{эс}^{\neq} \cong -41,8 \cdot Z_A \cdot Z_B \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right].$$

Поскольку $A \sim \exp \left(\frac{\Delta S_{эс}^{\neq}}{R} \right) = 10^{0,052 \cdot \Delta S_{эс}^{\neq}}$, то изменение A будет

происходить примерно в 100 раз на каждую единицу $Z_A \cdot Z_B$. Экспериментальные результаты в общих чертах подтверждают это приближённое правило.

При реакции двух нейтральных, но обладающих дипольным моментом молекул, когда не электростатическими силами можно пренебречь

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{(\mu^{\neq})^2}{(r^{\neq})^3} \right), \quad (2.4.5)$$

где $\mu_A, \mu_B, \mu^{\neq}, r_A, r_B, r^{\neq}$ – дипольные моменты и эффективные радиусы исходных реагентов и ПС соответственно, k_0 – константа скорости реакции в среде с $\varepsilon = 1$. Диэлектрическая проницаемость ε относится к раствору, но если последний достаточно разбавлен, то ε можно заменить её значением для чистого растворителя. Даже в том случае, когда электростатические силы не являются определяющими и уравнение (2.4.5) количественно не точно, им можно пользоваться для качественного суждения о влиянии диэлектрической проницаемости растворителя на скорость реакции.

Для описания зависимости константы скорости реакции иона "А" с диполем "В" предложено несколько уравнений, самым простым из которых является

$$\ln k = \ln k_{\infty} + \frac{|Z_A| \cdot e \cdot \mu_B}{k_B T \cdot \varepsilon \cdot r_{AB}^2}, \quad (2.4.6)$$

где k_{∞} - константа скорости при $\varepsilon \rightarrow \infty$, когда электростатическое взаимодействие иона с диполем сведено к минимуму.

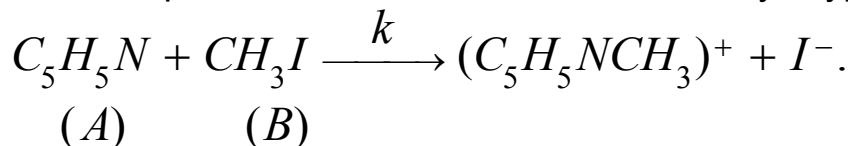
В (2.4.6) и во всех предыдущих формулах заряды ионов и дипольные моменты молекул выражены в единицах заряда электрона и Дебаях [D]:

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ сГсЭ} \left[\text{см}^{3/2} \text{ э}^{1/2} \text{ с}^{-1} \right],$$

$$1D = \frac{1}{2} \cdot 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ сГсЭ} = 10^{-18} \text{ сГсЭ} \left[\text{см}^{5/2} \text{ э}^{1/2} \text{ с}^{-1} \right].$$

Пример решения задачи

Задача. Реакция пиридина с иодистым метилом следует уравнению



Известно, что при 20°C в тетрахлорметане ($\varepsilon_1 = 2,24$) величина $k_1 = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а в бензонитриле ($\varepsilon_2 = 25,2$) $k_2 = 0,282 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Найти значение дипольного момента переходного комплекса μ^\ddagger , если известны плотности жидкостей и дипольные моменты молекул:

$$\rho_A = 2,279 \text{ г/см}^3, \quad \mu_A = 1,6 \text{ D};$$

$$\rho_B = 0,983 \text{ г/см}^3, \quad \mu_B = 2,2 \text{ D}.$$

Объём переходного комплекса принять равным сумме объёмов реагентов.

Решение. По данным о плотности жидкостей, используя известную формулу (2.2.3), можно определить эффективные радиусы реагентов:

$$r_A = 0,665 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{M_A}{\rho_A}} = 0,665 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{79 \text{ г/моль}}{2,28 \text{ г/см}^3}} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

$$r_B = 0,665 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{142 \text{ г/моль}}{0,98 \text{ г/см}^3}} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Рассчитаем радиус переходного состояния:

$$(r^\ddagger)^3 = r_A^3 + r_B^3 = (10,6 + 42,9) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 = 53,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

откуда $r^\ddagger = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$

Предположим, что в тетрахлорметане и в бензонитриле размер переходного состояния остаётся неизменным. Тогда записав выражения для константы скорости реакции в обоих растворителях и вычитая одно из другого, получим:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{1}{k_B T} \cdot \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{2\varepsilon_1 + 1} - \frac{\varepsilon_2 - 1}{2\varepsilon_2 + 1} \right) \cdot \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{(\mu^\ddagger)^2}{(r^\ddagger)^3} \right]. \quad (1)$$

Величина сомножителя в круглых скобках при подстановке значений ε_1 и ε_2 равна

$$\left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{2\varepsilon_1 + 1} - \frac{\varepsilon_2 - 1}{2\varepsilon_2 + 1} \right) = -0,245.$$

Теперь выражение (1) перепишем в другом виде и, подставив значения величин, получим:

$$\begin{aligned} \frac{(\mu^\ddagger)^2}{(r^\ddagger)^3} &= -\frac{k_B T \cdot \ln k_1/k_2}{0,245} + \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} = \\ &= -\frac{1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К} \cdot \ln \frac{5,01 \cdot 10^{-3}}{0,282}}{0,245} + \frac{(1,6 \cdot 10^{-18})^2}{(2,2 \cdot 10^{-8})^3} \text{ эрг} + \frac{(2,2 \cdot 10^{-18})^2}{(3,5 \cdot 10^{-8})^3} \text{ эрг} = \\ &= 10,19 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}. \end{aligned}$$

Покажем, что размерность квадрата дипольного момента делённого на куб радиуса в единицах СГСЭ есть [эрг]:

$$\frac{1[D]^2}{1 \text{ см}^3} = \frac{1[\text{см} \cdot (\text{см}^{3/2} \text{ э}^{1/2} \text{ с}^{-1})]^2}{1 \text{ см}^3} = 1[\text{см}^2 \cdot \text{э} \cdot \text{с}^{-2}] = 1 \text{ эрг}.$$

Дипольный момент переходного комплекса равен:

$$\mu^\ddagger = \sqrt{10,19 \cdot 10^{-13} \text{ эрг} \cdot 53,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3} = 7,38 D$$

ЗАДАЧИ

2.4.1. Скорость реакции комплексообразования



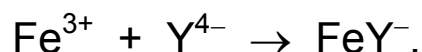
была измерена для двух начальных концентраций;

$$1) [\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 10^{-3} \text{M}, \quad [\text{KCNS}] = 10^{-4} \text{M};$$

$$2) [\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 10^{-4} \text{M}, \quad [\text{KCNS}] = 10^{-3} \text{M}.$$

Будет ли скорость: а) в этих двух случаях: одна и та же? б) во втором случае больше? в) во втором случае меньше?

2.4.2. Изучалась практически односторонняя реакция образования комплекса Fe^{3+} с этилендиаминтетрацетатом, четырёхзарядным анионом Y^{4-}



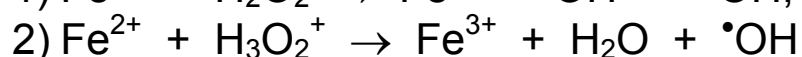
Константа скорости этой реакции, определяемая по уменьшению концентрации реагентов, будет по ходу реакции а) оставаться постоянной? б) увеличиваться? в) уменьшаться? Ответ объясните.

2.4.3. Константа скорости реакции



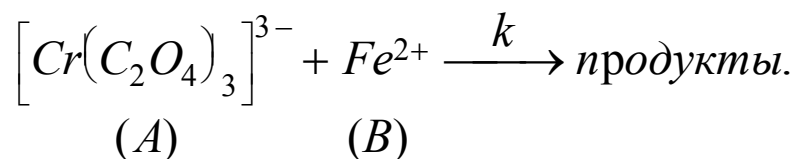
в смесях этиленгликоля с водой при 30°C меняется с диэлектрической проницаемостью, причём $\frac{d \ln k}{d(1/\varepsilon)} = 93,3$. Найти расстояние максимального сближения ионов в реакции.

2.4.4. При сравнении реакций



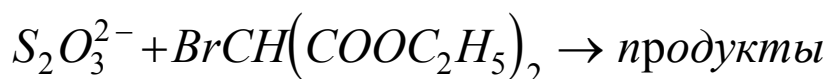
были получены константы скорости различные по абсолютной величине и по величине предэкспоненциального множителя A . Оцените отношение A_1/A_2 .

2.4.5. Реакция между двумя ионами в водном растворе идёт по уравнению



В отсутствии посторонней соли и при $[A]_0 = [B]_0 = 1,6 \cdot 10^{-5} M$ величина $\tau_{0,5}^0 = 1,11 c$. Определите исходную ионную силу раствора, если противоионы для "А" и "В" имеют единичный заряд. Какой должна быть концентрация добавленной соли, чтобы получить $\tau_{0,5} = 3,56 \tau_{0,5}^0$, если добавляется KNO_3 (а) и K_2SO_4 (б)?

2.4.6. Реакция тиосульфат – иона с диэтилброммалеинатом, обладающим дипольным моментом $\mu = 3,67 D$,



ускоряется с ростом диэлектрической проницаемости среды так, что при $25^\circ C$ $\frac{dlqk}{d(1/\epsilon)} = 59,0$. Определить расстояние максимального сближения частиц при реакции.

2.4.7. Фотохимический распад азометана $CH_3N=NCH_3$ (rN_2r) идёт по схеме:



где r^\bullet - метильный радикал $\bullet CH_3$, $[r^\bullet r^\bullet]$ – пара радикалов в клетке, RH – 1,4 циклогексадиен, акцептор захватывающий все вышедшие из клетки метильные радикалы. Известно, что при распаде в газовой фазе в

присутствии паров RH $\frac{[CH_4]}{[N_2]} = 1,851$ и $\frac{[C_2H_6]}{[N_2]} = 0,015$. В жидкой фазе

при наличии RH $\frac{[CH_4]}{[N_2]} = 0,593$ и $\frac{[C_2H_6]}{[N_2]} = 0,645$. Определить

вероятность выхода из клетки в газовой и жидкой фазах. Оценить константы скорости k_2 и k_3 в жидкой фазе, если энергия активации диффузии $E_D = 12$ кДж/моль.

2.4.8. Константа скорости рекомбинации двух ион-радикалов A^+ и B^- в разбавленном водном растворе при комнатной температуре равна 10^{-10} см³с⁻¹. Какой будет константа скорости этой же реакции в водно – диоксановом растворе с $\varepsilon = 50$, если необходимое для реакции расстояние между ионами равно $3 \cdot 10^{-8}$ см?

3. Кинетика сложных химических реакций

Сложной химической реакцией называют совокупность одновременно протекающих одностадийных реакций, в результате которых происходит превращение термодинамически неравновесной смеси реагентов в продукты. Как правило, в ходе такого процесса образуются активные промежуточные вещества, в последовательных превращениях могут быть обратимые стадии, а наряду с основным путём превращения существуют и параллельные, ведущие к образованию побочных продуктов. Большую и практически важную часть сложных реакций составляют циклические реакции: каталитические и цепные. В этих реакциях один из продуктов последней стадии включается как реагент в одну из начальных стадий.

3.1 Гомогенные и гетерогенные каталитические реакции

Катализом называется ускорение химических реакций в присутствии определённых веществ, многократно химически взаимодействующих с реагентами, но не входящих в состав продуктов реакции. Эффект катализа может быть представлен тремя неравенствами:

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{E=0} \ll -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_E, \quad -\frac{d[E]}{dt} \ll -\frac{d[A]}{dt}, \quad [E] \ll [A], \quad (3.1.1)$$

где A – реагент, E – катализатор.

Третье неравенство обычно выполняется и нарушается лишь в отдельных случаях. Катализатор не изменяет положение химического равновесия. Из факта постоянства константы равновесия следует, что катализатор в равной мере ускоряет и прямую и обратную реакции. При добавках катализатора происходит ускорение лимитирующей стадии сложной реакции. При этом не происходит снижение активационного барьера перехода $A \rightarrow A^\ddagger \rightarrow B$, а появляется иной путь перехода $A \rightarrow B$, который складывается из двух или более стадий:

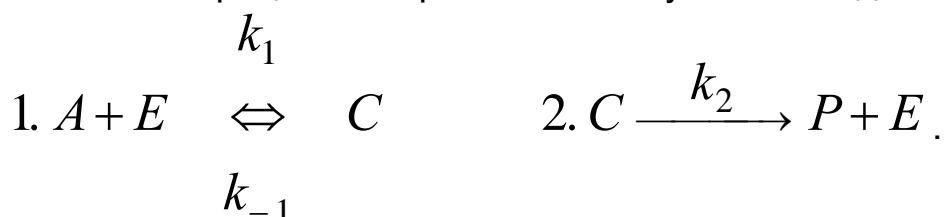


Активными частицами каталитической реакции являются короткоживущие комплексы катализатора с реагентом (AE) или с промежуточными веществами. При кинетическом анализе каталитической реакции практически всегда можно применять в

отношении этих частиц методы квазиравновесного или квазистационарного приближения. В условиях, когда $[E] \ll [A]$, необходимо использование балансных уравнений в отношении катализатора.

Все каталитические процессы можно разделить по фазовому признаку. **Гомогенно-каталитическими** называют процессы, в которых и реагенты, и катализатор находятся в одной фазе. Если реагенты находятся в газовой или жидкой фазе, а реакция происходит на поверхности твёрдых тел, процесс относят к классу **гетерогенно-каталитических**. К этому типу примыкают процессы межфазного катализа на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей.

Кинетика гомогенно-каталитических реакций. К таким важнейшим природным процессам можно отнести разложение озона в атмосфере, окисление метана в страто- и тропосфере, окисление различных органических веществ в природных водах, химические превращения в живой клетке, ускоряемые биологическими катализаторами – ферментами. Простая интерпретация многих ферментативных реакций была дана Михаэлисом и Ментен. Кинетическая схема процесса в простейшем случае выглядит так:



Использование метода квазистационарных концентраций в отношении С и балансного соотношения $[E]_0 = [E] + [C]$ позволяет получить выражение для скорости реакции:

$$W = \frac{k_2[E]_0[A]}{(k_{-1} + k_2)/k_1 + [A]} = \frac{W_{\text{макс}} \cdot [A]}{K_M + [A]} \quad (3.1.2)$$

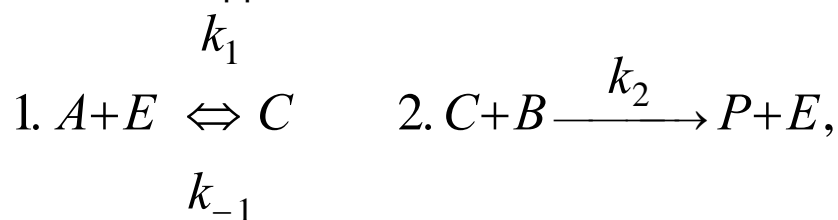
Константа $(k_{-1} + k_2)/k_1 = K_M$ получила имя Михаэлиса, а уравнение (3.1.2) – Михаэлиса – Ментен.

Уравнение (3.1.2) описывает и реакции катализа кислотами, щелочами, металлокомплексами, органическими соединениями. В случае катализа кислотами иногда реализуются условия $[H^+] > [A]_0$. В этом случае для скорости получается симметричное уравнение:

$$W = \frac{k_1 k_2 [H^+] \cdot [A]_0}{k_1 [H^+] + k_{-1} + k_2} \quad (3.1.3)$$

Уравнение (3.1.3) приводит к независимости скорости реакции от концентрации катализатора при высоких $[H^+]$ из-за практически полного связывания реагента в форму комплекса AH^+ .

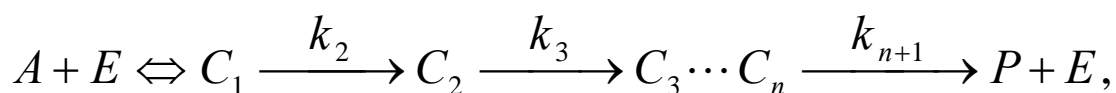
При катализе бимолекулярных превращений кинетические уравнения усложняются. Для механизма:



$$W = \frac{k_1 k_2 [A] \cdot [B] \cdot [E]_0}{k_1 [A] + k_{-1} + k_2 [B]} \quad (3.1.4)$$

Если же "B" входит в состав тройного комплекса (ABE), выражение для скорости реакции усложняется ещё больше.

При катализе ферментами механизм процесса может включать последовательные стадии превращения первичного комплекса "A" с "E":



$$W = k_2 \cdot [C_1] = k_3 \cdot [C_2] = \cdots = k_{n+1} \cdot [C_n].$$

Выражение для скорости процесса можно представлять в том же виде, что и (3.1.2). Учитывая, что в этом случае

$$[E]_0 = [E] + \sum_{i=1}^n [C_i]; \quad [C_i] = [C_{i-1}] \cdot \frac{k_i}{k_{i+1}}; \quad i = 2, 3, \dots, n.$$

Значения W_m и K_M будут иметь эффективный характер:

$$W_m = k_i \cdot [C_{i-1}] = \frac{[E]_0}{\sum_{i=2}^{n+1} (1/k_i)}, \quad K_M = \frac{1}{k_2 K_1 \sum_{i=2}^{n+1} (1/k_i)}. \quad (3.1.5)$$

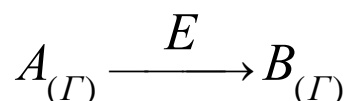
Многоступенчатый механизм ферментативного катализа – фактор, определяющий высокую активность биологических катализаторов, работающих при температурах $0 \div 40^\circ\text{C}$. Химическое превращение связано с достаточно большой ядерной реорганизацией и соответственно значительной энергией активации. При каждом же превращении C_i в C_{i+1} происходит небольшое изменение ядерной конфигурации, не связанное с преодолением высокого активационного барьера. Дополнительным обстоятельством, облегчающим такой многоступенчатый переход, является возможность сохранить энергию экзотермической стадии в форме энергии изменения конформации белка и использовать её при прохождении эндотермической стадии.

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Все крупнотоннажные процессы химической технологии – окисление SO_2 в производстве серной кислоты, синтез аммиака из азота и водорода, его окисление для производства азотной кислоты, крекинг нефти, производство высокооктановых бензинов и др. – осуществляют гетерогенно-каталитически, на поверхности металлов и их оксидов.

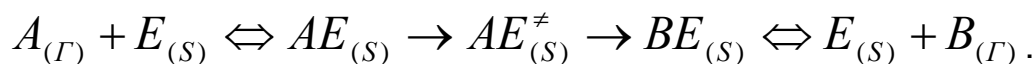
Гетерогенно-каталитическая реакция включает последовательные макростадии:

1. Диффузия реагентов из объёма к поверхности катализатора.
2. Адсорбция реагентов.
3. Превращение адсорбированных веществ.
4. Десорбция продуктов реакции.
5. Диффузия продуктов от поверхности катализатора в объём.

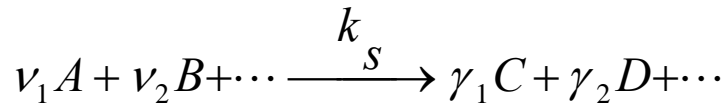
Лимитирующей может оказаться любая из стадий. Однако в большинстве случаев лимитирующей является стадия перехода адсорбированного реагента в адсорбированный продукт. Процесс



можно представить как совокупность быстрых равновесных стадий адсорбции-десорбции и одностороннего превращения реагента на поверхности



В случае поверхностных процессов вместо концентрации веществ используют долю поверхности θ_i , занятой адсорбированным веществом. В идеальном адсорбционном слое все центры адсорбции энергетически равноценны, равнодоступны для реагентов, один центр адсорбции связывается с одной частицей реагентов, а число центров в ходе реакции не изменяется. Для реакции в таком идеальном адсорбционном слое



справедлив закон действующих поверхностей Ленгмюра

$$W = k_s \cdot \theta_A^{\nu_1} \cdot \theta_B^{\nu_2} \dots \theta_0^{\Delta n}, \quad (3.1.6)$$

где θ_0 – свободная, не занятая реагентами или продуктами, доля поверхности катализатора, $\Delta n = \sum \gamma_j - \sum \nu_i$ – характеризует рост числа молей адсорбированных веществ, т.е. фигурирует только как положительная величина. При увеличении в результате реакции числа молей адсорбированных веществ необходима свободная поверхность для их размещения, чем и определяется появление сомножителя $\theta_0^{\Delta n}$ в уравнении (3.1.6).

Для каждого компонента реакционной системы реализуется состояние адсорбционного равновесия, т.е. скорости адсорбции и десорбции равны:

$$k_{адс,i} \cdot P_i \cdot S \cdot \theta_0 = k_{дес,i} \cdot S \cdot \theta_i,$$

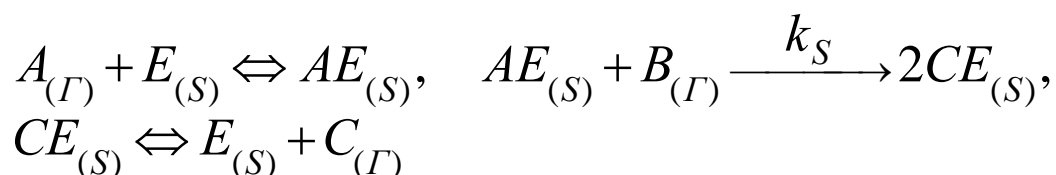
где S – поверхность катализатора, P_i – давление компонента в газовой фазе. Выражения, определяющие долю свободной поверхности катализатора и долю поверхности, занятую компонентом "i", имеют вид:

$$\theta_i = \frac{k_{адс,i} \cdot P_i \cdot \theta_0}{k_{дес,i}} = K_i \cdot P_i \cdot \theta_0, \quad \theta_0 = 1 - \sum \theta_i = 1 - \sum K_i \cdot P_i \cdot \theta_0,$$

$$\theta_i = \frac{K_i \cdot P_i}{1 + \sum K_i \cdot P_i}. \quad (3.1.7)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum K_i \cdot P_i}, \quad (3.1.8)$$

Кинетические уравнения для скоростей гетерогенно-каталитических реакций можно получить, подставляя (3.1.7) и (3.1.8) в (3.1.6). Так, например, для реакции



включающей реакцию адсорбированного вещества "А" с газовой частицей "В", пользуясь законом действующих поверхностей, получим

$$W = k_S \cdot \theta_A \cdot P_B \cdot \theta_0 = \frac{k_S \cdot K_A \cdot P_A \cdot P_B}{(1 + K_A \cdot P_A + K_C \cdot P_C)^2} \cdot \quad (3.1.9)$$

В случае $K_i \cdot P_i \gg 1$ говорят о сильной адсорбции, а при $K_i \cdot P_i \ll 1$ о слабой адсорбции реагента или продукта. Для однотипного механизма гетерогенно-каталитического процесса в зависимости от значения концентрационных и адсорбционных характеристик его участников выражение скорости может сильно отличаться от (3.1.9).

Примеры решения задач

Задача 1. Гомогенный катализ процесса изомеризации насыщенных углеводородов RH может происходить под действием суперкислот (олеум, SbF₅, HF, и др.). При больших концентрациях углеводородов скорость реакции не зависит от [RH], но при снижении [RH] до 0,2M скорость реакции уменьшается вдвое. Во сколько раз уменьшится скорость реакции при понижении [RH] до 0,04M?

Решение. При независимости скорости реакции от концентрации реагентов гомогенно-каталитический процесс протекает с максимальной скоростью. В соответствии с уравнением Михаэлиса-Ментен

$$W = \frac{k_2 \cdot [E]_0 \cdot [RH]}{K_M + [RH]} = \frac{W_M \cdot [RH]}{K_M + [RH]}$$

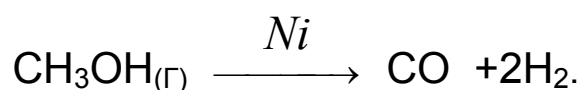
константа Михаэлиса K_M равна концентрации углеводорода, при которой скорость реакции $W_1 = 0,5W_M$, т.е. $K_M = 0,2M$.

Уменьшение скорости реакции при дальнейшем понижении $[RH]$ от $0,2M$ до $0,04M$ определит соотношение

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{[RH]_1 \cdot (K_M + [RH]_2)}{(K_M + [RH]_1) \cdot [RH]_2} = \frac{0,2 \cdot (0,2 + 0,04)}{(0,2 + 0,2) \cdot 0,04} = \frac{0,048}{0,016} = 3.$$

Следовательно, скорость уменьшится в 6 раз по сравнению с максимальной скоростью W_M

Задача 2. На никелевом катализаторе осуществляется процесс дегидрирования метанола



Вывести кинетическое уравнение для скорости реакции в замкнутой системе в начальный момент времени и при 50%-м превращении. При выводе учесть, что константы равновесия адсорбции водорода и окиси углерода соизмеримы, но $K_{\text{H}_2} > K_{\text{CO}}$, а $K_{\text{CH}_3\text{OH}} \ll K_{\text{H}_2}, K_{\text{CO}}$.

Решение. В соответствии с законом действующих поверхностей для приведенной реакции

$$W = k_S \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \theta_0^{\Delta n},$$

где $\Delta n = 2$ и характеризует увеличение числа молей при реакции.

В начальный момент времени, когда H_2 и CO нет, выражение для скорости примет вид:

$$W = k_S \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_S \cdot K_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}.$$

Если принять, что адсорбция участников реакции идёт на одних и тех же центрах поверхности катализатора, то

$$\theta_{CH_3OH} = \frac{K_{CH_3OH} \cdot P_{CH_3OH}}{1 + \sum K_i \cdot P_i}, \quad \theta_0 = \frac{1}{1 + \sum K_i \cdot P_i}.$$

При 50%-м превращении парциальное давление водорода будет в 2 раза больше, чем давление окиси углерода или метанола. Учитывая заданные соотношения между константами равновесия процесса адсорбции участников реакции, можно принять

$$K_{H_2} \cdot P_{H_2} \gg K_{CO} \cdot P_{CO} \gg K_{CH_3OH} \cdot P_{CH_3OH}.$$

Тогда при 50%-м превращении выражение для скорости реакции примет вид:

$$W_{0,5} = \frac{k_S \cdot K_{CH_3OH} \cdot P_{CH_3OH}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2}\right)^3}.$$

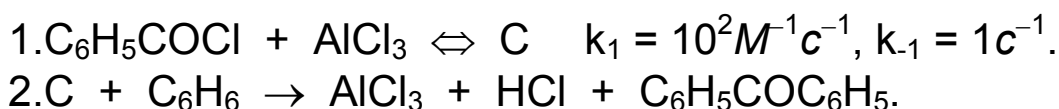
ЗАДАЧИ

3.1.1. Для $[A] < 10^{-2}M$ скорость гомогенно-каталитического процесса



при $[E]_0 \ll [A]_0$ описывается выражением $W = 10^{-3} \cdot [A] \text{ Мс}^{-1}$. Значение скорости равной половине максимальной достигается при $[A]_0 = 10^{-1}M$. Чему равна максимальная скорость реакции?

3.1.2. Каталитическая реакция синтеза $C_6H_5COC_6H_5$ по методу Фриделя-Крафтса осуществляется в присутствии $AlCl_3$ по механизму:

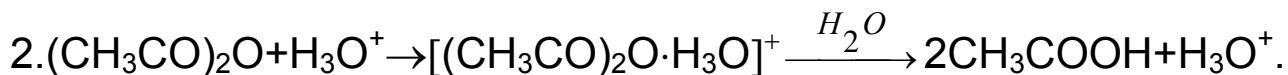


При $[C_6H_5COCl] = [C_6H_6] = 10^{-2}M$ и $[AlCl_3] = 10^{-3}M$ начальная скорость образования $C_6H_5COC_6H_5$ была равной $5 \cdot 10^{-4} \text{ Мс}^{-1}$. Во сколько раз возрастёт скорость реакции при увеличении в 10 раз концентрации а) C_6H_5COCl , б) C_6H_6 , в) $AlCl_3$?

3.1.3. Гидролиз уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$ происходит при взаимодействии с OH^- :

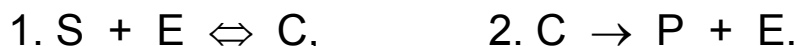


Катализатором гидролиза уксусного ангидрида водой является H_3O^+ :



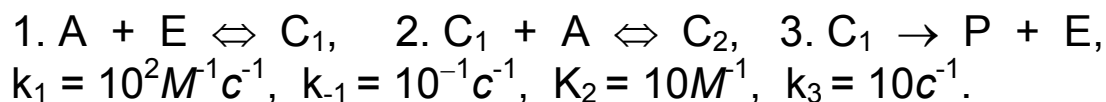
Эффективная константа кислотного гидролиза равна $7 \cdot 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$. При каком рН водного раствора уксусный ангидрид будет наиболее устойчив?

3.1.4. Гидролиз ацетилхолина ферментом холинэстеразой осуществляется по механизму:



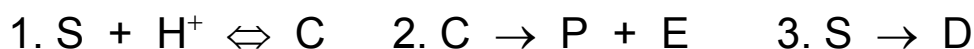
При $[S] = 2,5 \cdot 10^{-4} M$, $[E]_0 = 10^{-7} M$ скорость реакции была определена равной $1,4 \cdot 10^{-2} M c^{-1}$. Спектральными методами установлено, что в этих условиях 20% фермента находится в форме комплекса с ацетилхолином. Определить величину K_2 и константу Михаэлиса K_M .

3.1.5. Каталитический процесс $A \rightarrow P$ осуществляется по механизму:

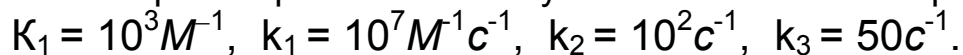


Рассчитайте максимальную скорость реакции при $[E]_0 = 10^{-6} M$ и варьируемой концентрации "A".

3.1.6. В ходе кислотно-каталитического гидролиза белка при повышенной температуре параллельно с процессом гидролиза происходит термическая денатурация белка, сопровождающаяся потерей его водорастворимости:

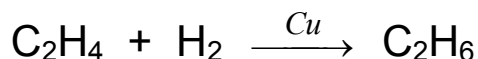


Равновесие протонирования белка устанавливается быстро:



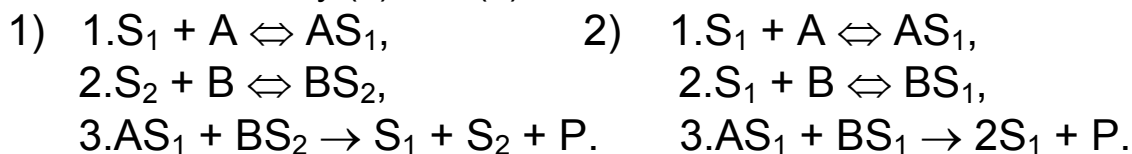
Рассчитать процент гидролиза белка к моменту завершения реакции при введении $10^{-5} M$ белка в раствор кислоты с $pH = 3$. Во сколько раз изменится начальная скорость и во сколько раз изменится конечный процент гидролиза белка при пятикратном увеличении концентрации ионов водорода?

3.1.7. Гидрирование этилена на поверхности меди



характеризуется эффективной энергией активации 40 кДж/моль . В условиях эксперимента водород адсорбируется на поверхности меди слабо, а этилен – сильно. Слабо адсорбируется и этан. Тепловые эффекты адсорбции водорода и этилена равны соответственно – 45 и – 68 кДж/моль . Какова истинная энергия активации реакции этилена и водорода, адсорбированных на поверхности меди?

3.1.8. Гетерогенно-каталитическая реакция $A + B \rightarrow P$ может протекать по механизму (1) или (2):



S_1 и S_2 – символы активных центров поверхности. Продукт "P" на поверхности не адсорбируется. В чём будет различие уравнений скорости, записанных для механизма (1) и (2)?

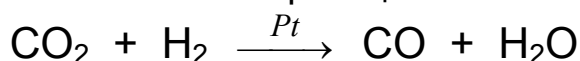
3.1.9. Выведите выражение для скорости гетерогенно-каталитического процесса $A_{(Г)} + B_{(Г)} \rightarrow P_{(Г)}$, осуществляющегося в результате реакций:



Адсорбция A, B, AB и P происходит на одних и тех же активных центрах поверхности S. Газы A и AB адсорбируются сильно, а B и P слабо.

3.1.10. Начальная скорость гетерогенно-каталитической дегидратации изопропилового спирта на алюмосиликатном катализаторе описывается уравнением $W_0 = 2 \cdot 10^{-8} \cdot [C_3H_7OH] \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. С ростом $[C_3H_7OH]$ W_0 растёт, а затем достигает постоянной, не зависящей от $[C_3H_7OH]$, величины $W_{0 \text{ lim}} = 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При глубоких степенях превращения по реакции $C_3H_7OH \rightarrow C_3H_6 + H_2O$ кинетика процесса описывается выражением $W = 4 \cdot 10^{-10} \cdot [C_3H_7OH]/[H_2O]$. Вывести выражение с числовыми коэффициентами, описывающее кинетику протекания реакции при всех глубинах превращения. Чему будет равняться время полуреакции при $[C_3H_7OH]_0 = 10^{-3} \text{ М}$?

3.1.11. Гетерогенно-каталитическая реакция



Проводится в условиях непрерывного удаления продуктов реакции. Скорость реакции при низких P_{CO_2} пропорциональна P_{CO_2} , а при высоких – обратно пропорциональна. Максимум скорости (при $P_{H_2} = \text{const}$) наблюдается при $P_{CO_2} = 200 \text{ торр}$. В широком интервале P_{H_2} скорость реакции пропорциональна P_{H_2} . Найти величину константы равновесия адсорбции CO_2 на Pt в единицах торр^{-1} . Вывести выражение для времени полуреакции при равных начальных давлениях P_{H_2} и P_{CO_2} .

3.2 Неразветвлённые цепные реакции

Цепные реакции, как и каталитические, относятся к типу циклических реакций. Для цепных превращений характерно превышение скорости реакции над скоростью образования активных частиц. Активные частицы реагируют как друг с другом, так и со стабильными веществами с образованием других активных частиц. Если в последовательности таких реакций происходит реакция, в результате которой появляется предшествующая активная частица, то процесс приобретает циклический характер. Сумму реакций, приводящих к образованию продукта и регенерации активной частицы, начавшей цепь превращений реагентов в продукты, называют циклом реакций **продолжения цепи, звеном цепи**. Число, показывающее, сколько частиц продукта образуется на каждую активную частицу, появляющуюся в стадии активации, называют **длиной цепи ν** . Длина цепи может изменяться от единиц до сотен тысяч и зависит от природы реагентов, концентрации и скорости генерации активных частиц. Для большинства цепных превращений величина $\nu = 10 \div 10^3$.

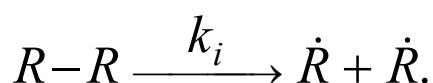
Активными частицами в цепных реакциях чаще всего выступают свободные радикалы. Такие процессы называются **радикально – цепными**, а цепные реакции с циклами, в результате которых не происходит увеличения числа радикалов, относятся к классу **неразветвлённых цепных реакций**.

Цепные реакции включают три стадии:

- 1) Стадия инициирования – генерация активных частиц из стабильных веществ;
- 2) Стадия продолжения цепи – реакция с участием активной частицы (переносчика цепи) начинается, а реакция, в результате которой образуется продукт и та же активная частица, завершает цикл реакций продолжения цепи;
- 3) Стадия обрыва цепи – гибель переносчиков цепи.

В общем случае энергия активации $E_1 > E_2 > E_3$.

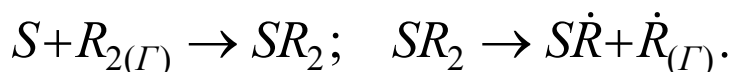
Инициирование. Наиболее энергоёмкой стадией цепного процесса является реакция инициирования. При подводе энергии в той или иной форме (тепло, излучение, частицы высоких энергий) радикалы образуются в результате гомолитического разрыва связей:



Радикалы и атомы образуются при разрыве в молекуле наименее прочной химической связи. Так, например, при повышении температуры

в предельном углеводороде начнут разрываться С-С связи ($\varepsilon_{(C-C)} \approx 330 - 350$ кДж/моль) и только потом С-Н связи ($\varepsilon_{(C-H)} \approx 380 - 420$ кДж/моль). В смеси хлора с водородом скорость образования атомов хлора ($\varepsilon_{(Cl-Cl)} = 239$ кДж/моль) несопоставимо больше, чем атомов водорода ($\varepsilon_{(H-H)} = 432$ кДж/моль).

Инициирование может происходить на стенке сосуда (S):



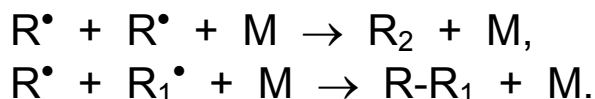
Значение ΔH для такого гетерогенного инициирования может оказаться меньше, чем для гомогенной реакции $R_{2(\Gamma)} \rightarrow 2R^\bullet$ на величину разности теплот адсорбции R_2 и R^\bullet :

$$\Delta H_i = E_i = \varepsilon(R-R) - Q_{\text{адс}}(R^\bullet) + Q_{\text{адс}}(R_2). \quad (3.2.1)$$

Чем больше разница Q и чем больше S / V , тем большую роль может играть гетерогенное инициирование.

Инициирование цепи может происходить при введении в смесь реагентов веществ, для которых гомолитический разрыв связи требует меньшей энергии. Радикалы, образующиеся при этом, должны быть достаточно активны, чтобы в их реакциях с реагентами могли возникнуть переносчики цепи. Характерными веществами-инициаторами являются органические пероксиды и диазосоединения.

Обрыв цепи. Гибель переносчиков цепи может происходить в результате взаимодействия друг с другом, т.е. в результате реакции **квадратичного** или перекрёстного обрыва:



Участие третьей частицы M необходимо только в рекомбинации атомов и простых радикалов для отвода выделившейся энергии при образовании связи. Гибель более сложных радикалов может идти в бимолекулярных реакциях. Такая гибель радикалов происходит при образовании R_2 из двух R^\bullet . В иных случаях возможен обрыв цепи с диспропорционированием, как, например, $2^\bullet C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$. При этом энергия активации реакции гибели радикалов может отличаться от нулевой.

Как и инициирование, обрыв цепи может происходить на стенке сосуда (S) – **линейный** обрыв цепи:



Возможны реакции с вводимым или присутствующим, как примесь веществом с образованием малоактивных радикалов, не участвующих в реакциях продолжения цепи:



Подавляющее большинство реакций обрыва цепи протекают безактивационно. Этим определяется то, что переносчик цепи, стационарная концентрация которого больше, чем других, участвует обычно в основной реакции обрыва цепи.

Продолжение цепи. В стадии продолжения цепи неразветвлённых цепных реакций не происходит увеличения числа радикалов. Как уже отмечалось выше, превышение скорости реакции W над скоростью инициирования W_i – основной признак цепных реакций. Отношение W / W_i равно средней длине цепи ν . Среднее время развития цепи, т.е. характерное время выхода реакции на стационарный режим, определяется как

$$\tau_{ц} = \nu \cdot \tau_{зв},$$

где $\tau_{зв}$ – время развития звена цепи. Это время равно сумме характерных времён всех реакций цикла продолжения цепи (звена цепи). Обычно концентрации переносчиков цепи на много порядков меньше концентраций реагентов. Этот факт позволяет записать:

$$\tau_{зв} = \sum \frac{1}{k_j \cdot [A_j]}, \quad (3.2.2)$$

где $[A_j]$ - концентрации реагентов. Очень часто в (3.2.2) слагаемые оказываются разномасштабными и тогда

$$\tau_{зв} \cong \frac{1}{k_{np} \cdot [A]}, \quad (3.2.3)$$

где $k_{пр}$ – константа скорости лимитирующей стадии в цикле реакций продолжения цепи.

С момента $t = 0$ суммарная концентрация переносчиков цепи " n " растёт. С ростом " n " растёт и скорость их гибели, пока скорости инициирования и гибели переносчиков не сравняются:

Линейный обрыв $\frac{dn}{dt} = (W_i - k_o \cdot n) \rightarrow 0, \quad n = \frac{W_i}{k_o};$

Квадратичный обрыв $\frac{dn}{dt} = (W_i - k_o \cdot n^2) \rightarrow 0, \quad n = \sqrt{\frac{W_i}{k_o}}.$

Время нестационарного протекания реакции составляет обычно доли секунды, т.е. много меньше характерного времени реакции. Соответственно метод квазистационарных концентраций применим, начиная с самых малых степеней превращения в отношении всех переносчиков цепи. Решая в квазистационарном приближении " m " алгебраических уравнений для " m " переносчиков цепи, можно получить выражение для стационарной концентрации переносчика цепи, участвующего в реакции образования продукта, и, соответственно, кинетическое выражение для скорости реакции. Задача упрощается, если пренебречь вкладами скорости инициирования и скорости обрыва цепи в общую скорость расхода реагентов и образования продуктов. Учитывая ошибку измерения текущих концентраций веществ ($\sim 10\%$), таким упрощением можно воспользоваться для цепных процессов с длиной цепи $\nu \geq 10$. В этом случае скорости всех реакций продолжения могут считаться одинаковыми и равными опытной скорости реакции, т.е.

$$W = W_{np}.$$

При этом стационарные концентрации различных переносчиков цепи n_j определяются соотношением

$$n_j = \frac{W}{k_j \cdot [A_j]}, \quad (3.2.4)$$

где k_j – константы скорости реакций продолжения цепи с их участием. Подставляя (3.2.4) в уравнение равенства скоростей инициирования и обрыва цепи общего вида

$$W_i = W_o = \sum W_{o,j}, \quad (3.2.5)$$

где $W_{o,j}$ – скорости реакций обрыва цепи с участием различных переносчиков, можно получить кинетическое выражение для скорости реакции.

Ингибирование цепных процессов. Добавка ингибитора уменьшает стационарную концентрацию переносчиков цепи R^\bullet за счёт создания дополнительных каналов их гибели. Простейшими ингибиторами по механизму действия являются стабильные радикалы типа NO^\bullet , $R-NO^\bullet$ и др., не взаимодействующие с молекулами реагентов, но реагирующие хотя бы с одним из радикалов-переносчиков цепи. Например, для цепного процесса с линейным обрывом в отсутствие ингибитора:

$$W = k_{np} \cdot [\dot{R}] \cdot [A] = k_{np} \cdot \frac{W_i}{k_o} \cdot [A],$$

а при добавке ингибитора с учётом дополнительной реакции обрыва



При одной и той же доле обрыва цепи на ингибиторе возможны разные кинетические зависимости. Если значение k_{In} не очень велико, а $[In]$ – относительно большая, ингибитор в ходе процесса практически не будет расходоваться, и процесс всё время будет проходить медленнее, чем в отсутствие ингибитора. При том же значении $k_{In} \cdot [In]$, но при большой k_{In} и малой $[In]$ после некоторого периода торможения скорость процесса возрастёт до значений, характерных для реакции в отсутствие ингибитора. Особый интерес для экспериментального определения W_i , (а соответственно и длины цепи W / W_i) имеет случай, когда k_{In} велика и $k_{In} \cdot [In] \gg k_o$. Многократное уменьшение $[R^\bullet]$ приведёт к практической

не наблюдаемости реакции в течение так называемого периода индукции τ . В этот период

$$W_i = -\frac{d[In]}{dt},$$

и W_i может быть определена по наклону графика $[In] = f(t)$, или, если контроль $[In]$ затруднителен, из очевидной зависимости:

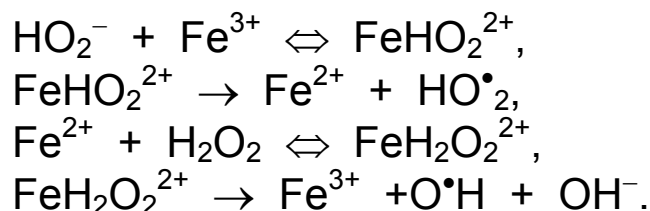
$$W_i = \frac{b \cdot [In]_0}{\tau}, \quad (3.2.6)$$

где b – число радикалов, реагирующих с одной молекулой ингибитора.

Катализ цепных процессов. Активационный характер первой и второй стадий цепного процесса определяет возможность их каталитического ускорения. Наиболее распространён катализ стадии инициирования в случае жидкофазных цепных окислительно-восстановительных реакций. Катализаторами инициирования служат обычно ионы металлов переменной валентности. Например, темновое цепное разложение H_2O_2 ускоряют микроколичества ионов железа. Возможное образование переносчиков цепи в реакции



в их присутствии сменяется более длинным, но более быстрым каталитическим путём:

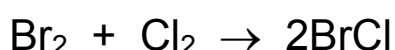


Каталитической может стать и лимитирующая реакция цикла продолжения цепи. В тех случаях, когда катализаторами инициирования и продолжения цепи служат разные вещества, наблюдается эффект

каталитического синергизма – скорость реакции в присутствии двух катализаторов существенно превышает сумму скоростей процессов в присутствии лишь одного катализатора. В случае катализа стадии обрыва цепи наблюдается явление **отрицательного катализа**. Увеличение скорости обрыва приводит к уменьшению стационарной концентрации переносчиков цепи и соответственно к уменьшению скорости цепной реакции.

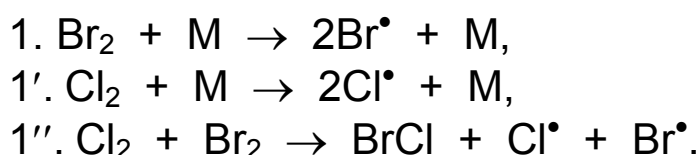
Пример решения задачи

Задача 1. Неразветвлённый цепной процесс



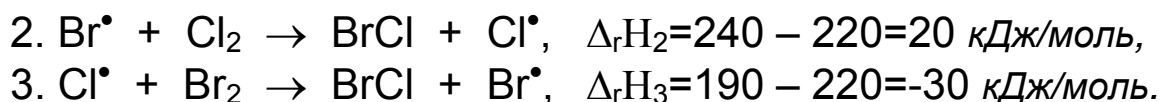
идёт в газовой фазе при эквимольных концентрациях Br_2 и Cl_2 . Энергии связей в Cl_2 , BrCl , Br_2 равны соответственно 240, 220, 190 кДж/моль. Определить порядок реакции по $[\text{Cl}_2]$, $[\text{Br}_2]$ и оценить эффективную энергию активации.

Решение. В первую очередь надо выбрать возможный кинетический механизм процесса. Для этого проведём последовательный анализ возможных реакций инициирования, продолжения и обрыва цепей. Принципиально возможными реакциями инициирования в этой химической системе могут быть:



В качестве M может выступать любая частица, находящаяся в системе. Поскольку обратные реакции являются безактивационными, величины энергий активации реакций 1, 1', 1'' равны тепловым эффектам этих реакций: $E_1 = 190$, $E_{1'} = 240$, $E_{1''} = 210$ кДж/моль. Близкие величины предэкспоненциальных множителей констант скорости этих реакций и одинаковость концентраций Br_2 и Cl_2 позволяет сделать однозначный вывод о том, что доминирующей реакцией инициирования будет реакция (1).

В цепном процессе образования BrCl из Br_2 и Cl_2 активными частицами – переносчиками цепи могут быть, очевидно, лишь Br^\bullet и Cl^\bullet , а реакциями продолжения цепи лишь

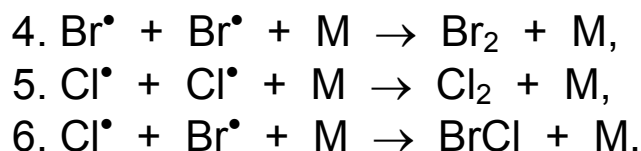


Величины энергий активации этих радикальных реакций замещения могут быть оценены по правилу Семёнова-Поляни (см.2.1.4):

$$E_2 = 48 + 0,75 \cdot 20 = 63 \text{ кДж/моль}, \quad E_3 = 48 - 0,25 \cdot 30 = 40,5 \text{ кДж/моль}.$$

Отметим, что поскольку величины предэкспоненциальных множителей констант скоростей этих реакций не будут сильно различаться, то $k_3/k_2 \cong \exp(12500/RT)$, т.е. при температурах 300 – 700 К $k_3 \gg k_2$.

Принципиально возможными реакциями обрыва цепи будут:



Выбор доминирующей реакции обрыва цепи можно сделать на основе следующих приближений. Не зная величины длины цепи, можно принять, что основные количества BrCl образуются в реакциях (2,3), а не в реакции обрыва цепи (6), т.е.:

$$W = \frac{d[\text{BrCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Br}^\bullet][\text{Cl}_2] = 2k_3[\text{Cl}^\bullet][\text{Br}_2],$$

откуда

$$[\text{Br}^\bullet] = \frac{W}{2k_2[\text{Cl}_2]}, \quad [\text{Cl}^\bullet] = \frac{W}{2k_3[\text{Br}_2]}.$$

Соотношение скоростей реакций обрыва цепи будут тогда определяться выражением

$$W_4 : W_5 : W_6 = \frac{k_4 \cdot W^2}{4k_2^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2} : \frac{k_5 \cdot W^2}{4k_3^2 \cdot [\text{Br}_2]^2} : \frac{k_6 \cdot W^2}{4k_2 k_3 \cdot [\text{Cl}_2][\text{Br}_2]}.$$

Величины k_4 , k_5 , k_6 не могут сильно различаться и, учитывая, что $[Br_2] \cong [Cl_2]$, получим

$$W_4:W_5:W_6 \cong \frac{1}{k_2^2} : \frac{1}{k_3^2} : \frac{1}{k_2 \cdot k_3}.$$

Установленное выше соотношение $k_3 \gg k_2$ позволяет сделать заключение, что доминирующей реакцией обрыва будет реакция (4).

Кинетический механизм процесса будет включать реакции:

1. $Br_2 + M \rightarrow Br^\bullet + Br^\bullet + M$,
2. $Br^\bullet + Cl_2 \rightarrow BrCl + Cl^\bullet$,
3. $Cl^\bullet + Br_2 \rightarrow BrCl + Br^\bullet$,
4. $Br^\bullet + Br^\bullet + M \rightarrow Br_2 + M$.

Используя соотношение $W_i = W_0$ при стационарном протекании реакции и выражение для $[Br^\bullet]$, полученное ранее, найдём кинетическое уравнение скорости реакции:

$$k_1[Br_2][M] = k_4[Br^\bullet]^2[M], \text{ или } k_1[Br_2] = \frac{k_4 \cdot W^2}{4k_2^2[Cl_2]^2},$$

откуда

$$W = 2k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot [Cl_2] \cdot [Br_2]^{0,5}.$$

Таким образом, общий порядок реакции равен 1,5, а частный порядок по хлору – 1, по бром – 0,5.

Используя величины $E_1 = 190$, $E_2 \cong 63$, $E_4 \approx 0$ кДж/моль и выражение для $k_{эфф} = 2k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$, получим

$$E_{эфф} = E_2 + 0,5 \cdot E_1 = 158 \text{ кДж/моль}.$$

ЗАДАЧИ

3.2.1. В какую сторону и во сколько раз изменится квантовый выход фотохимической неразветвлённой цепной реакции при увеличении интенсивности поглощаемого света в 10 раз, в случае линейного обрыва цепи, в случае квадратичного обрыва?

3.2.2. Вывести кинетическое выражение для скорости образования $C_2H_4Br_2$ в результате процессов:

1. $Br_2 \rightarrow Br^\bullet + Br^\bullet$,
2. $Br^\bullet + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Br^\bullet$,
3. $C_2H_4Br^\bullet + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2 + Br^\bullet$,
4. $C_2H_4Br^\bullet + C_2H_4Br^\bullet \rightarrow$ обрыв цепи.

3.2.3. Фотохимическое разложение H_2O_2 осуществляется в результате последовательности реакций:

1. $H_2O_2 \rightarrow O^\bullet H + O^\bullet H$ $k_1=10^{-7} c^{-1}$,
2. $O^\bullet H + H_2O_2 \rightarrow H^\bullet O_2 + H_2O$ $k_2=3 \cdot 10^7 M^{-1} c^{-1}$,
3. $H^\bullet O_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + O^\bullet H$ $k_3=3 M^{-1} c^{-1}$,
4. $H^\bullet O_2 + H^\bullet O_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $k_4=2 \cdot 10^6 M^{-1} c^{-1}$.

Рассчитать скорость разложения H_2O_2 при $[H_2O_2] = 0,3 M$.

3.2.4. В системе H_2 , Br_2 , CH_4 идут реакции:

1. $Br_2 + M \rightarrow 2Br^\bullet + M$,
2. $H^\bullet + Br_2 \rightarrow HBr + Br^\bullet$,
3. $Br^\bullet + H_2 \rightarrow HBr + H^\bullet$,
4. $H^\bullet + CH_4 \rightarrow H_2 + C^\bullet H_3$,
5. $C^\bullet H_3 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br^\bullet$,
6. $Br^\bullet + Br^\bullet + M \rightarrow Br_2 + M$.

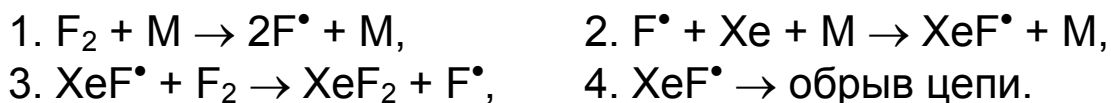
Определите отношение скоростей образования HBr и CH_3Br через концентрации стабильных веществ и константы скорости элементарных реакций.

3.2.5. В газовой фазе проводится термический синтез XeF_2 из Xe и F_2 . Какого вида связь между скоростью реакции и концентрациями F_2 и Xe будет наблюдаться для смеси состава $[Xe]:[F_2]=4:1$ в случае реализации:

а) радикального механизма;

1. $F_2 + M \rightarrow 2F^\bullet + M$,
2. $F^\bullet + Xe + M \rightarrow XeF^\bullet + M$,
3. $XeF^\bullet + XeF^\bullet \rightarrow XeF_2 + Xe$,
4. $XeF^\bullet \rightarrow$ гибель.

б) радикально-цепного механизма с $\nu > 10$;



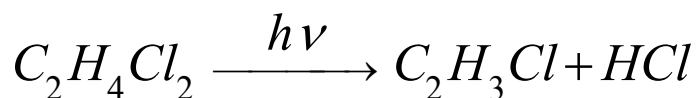
с) молекулярного механизма; $\text{Xe} + \text{F}_2 + \text{M} \rightarrow \text{XeF}_2 + \text{M}?$

3.2.6. В среде инертного растворителя под действием света происходит фотохимическая реакция $\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{COCl}_2$ с квантовым выходом 10^4 . Раствор содержит $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Cl_2 и 10^{-3}M CO . Величины констант скорости одностадийных реакций атомов Cl^\bullet , образующихся в фотохимической реакции, и радикалов COCl^\bullet известны:

Реакция	$k, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$.
1. $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$,	$3 \cdot 10^{10}$
2. $\text{Cl}^\bullet + \text{CO} \rightarrow \text{COCl}^\bullet$,	$6 \cdot 10^8$
3. $\text{COCl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$,	$5 \cdot 10^{10}$
4. $\text{COCl}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl}^\bullet$,	10^7
5. $\text{COCl}^\bullet + \text{COCl}^\bullet \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{CO}$.	10^9

Рассчитать начальную скорость образования COCl_2 и скорость образования COCl_2 при 50%-ом превращении.

3.2.7. В инертном растворителе происходит фотодехлорирование дихлорэтана



с квантовым выходом ≈ 20 . Скорость реакции пропорциональна $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]^{1,5}$, а эффективная энергия активации $\approx 80 \text{ кДж/моль}$. На основании этих данных и значений энергий связи

$\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$	365 кДж/моль,	$\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$	320 кДж/моль,
$\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	83 —" — ,	$\text{H}-\text{Cl}$	432 —" —

предложите вероятный механизм процесса, удовлетворяющий приведённым кинетическим характеристикам.

3.2.8. Скорость автоокисления легкоокисляющегося органического вещества пропорциональна $[R-H]^{1,5}[O_2]^{0,5}$. Какие изменения – увеличение или уменьшение порядков реакции по RH и по O_2 – можно ожидать:

- а) при многократном увеличении давления O_2 ?
- б) при многократном уменьшении давления O_2 ?

3.2.9. Окисление RH в системе $RH+O_2+R_2O_2$ происходит по механизму, включающему реакции:

1. $R_2O_2 \rightarrow RO^\bullet + RO^\bullet$,
2. $RO^\bullet + RH \rightarrow ROH + R^\bullet$,
3. $R^\bullet + O_2 \rightarrow R^\bullet O_2$,
4. $R^\bullet O_2 + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$ $k_4=10^3 M^{-1}c^{-1}$,
5. $R^\bullet O_2 + R^\bullet O_2 \rightarrow \text{стаб. продукты}$ $k_5=10^6 M^{-1}c^{-1}$.

При $[RH] = 10^{-1}M$ и $[R_2O_2] = 10^{-3}M$ скорость образования $ROOH$ составляла $10^{-5} Mc^{-1}$. Определить константу скорости реакции инициирования.

3.2.10. При фоторазложении H_2O_2 в системе $H_2O_2+RH+O_2$ поглощение одного кванта пероксидом водорода влечёт убыль 50 молекул RH при $[RH] = 10^{-1}M$. Отношение констант скорости обрыва и продолжения цепи по реакции $R^\bullet O_2$ с RH равно 10^3 . Можно ли регистрировать $R^\bullet O_2$ в этих условиях методом, чувствительность которого составляет $10^{-6}M$ по $R^\bullet O_2$?

3.2.11. Пероксосоединение P – инициатор полимеризации C_2F_4 . Скорость убыли C_2F_4 пропорциональна $[P]^{0,5}$ и равна $5 \cdot 10^{-4} Mc^{-1}$, а средняя молекулярная масса (MM) образующегося полимера $\sim 5 \cdot 10^5$. Определить константу скорости реакции обрыва цепи, если $[^\bullet C_n F_{2n+1}]$ равна $10^{-8}M$.

3.2.12. В раствор мономера "М" вводится $10^{-6}M$ инициатора радикальной полимеризации R_2O_2 , распад которого характеризуется константой скорости $10^{-3}c^{-1}$. Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации полимерных радикалов R_n^\bullet с $k_0 = 10^8 M^{-1}c^{-1}$. Реакцию продолжения цепи $R_n^\bullet + M \rightarrow R_{n+1}^\bullet$ характеризует $k_{пр} = 10^5 M^{-1}c^{-1}$. Полимеризация заканчивается после израсходования инициатора.

Рассчитать среднее число мономерных звеньев \bar{n} в образовавшихся молекулах полимера. Сравнить эту величину с величиной, характеризующей число мономерных звеньев в молекуле полимеров, образующихся в начальный период процесса. Объяснить причину различия величин.

3.2.13. Термический распад этана $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ осуществляется в результате последовательности реакций:

1. $C_2H_6 \rightarrow C^{\bullet}H_3 + C^{\bullet}H_3$,
2. $C^{\bullet}H_3 + C_2H_6 \rightarrow \bullet C_2H_5 + CH_4$,
3. $\bullet C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H^{\bullet}$,
4. $H^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow \bullet C_2H_5 + H_2$,
5. $\bullet C_2H_5 + \bullet C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$,
6. $\bullet C_2H_5 \xrightarrow{\text{СТЕНКА}} \text{гибель}$.

Вывести выражение для отношения скоростей образования C_2H_4 в случае осуществления чисто квадратичного и чисто линейного обрыва цепи.

3.2.14. Средняя энергия C-C и C-H связи в C_nH_{2n+2} составляет соответственно 330 и 400, а энергия связи H-O₂ - 190 кДж/моль. Какое понижение эффективной энергии активации крекинга C_nH_{2n+2} можно ожидать при добавках кислорода к углеводороду?

3.2.15. При $P=20 \text{ атм}$ крекинг C_3H_8 может проводиться как при термическом ($T \geq 800K$), так и при радиационном ($T \leq 400K$) инициировании:

- i. $C_3H_8 \rightarrow C^{\bullet}H_3 + \bullet C_2H_5$,
1. $C^{\bullet}H_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + \bullet C_3H_7$,
2. $\bullet C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + C^{\bullet}H_3$,

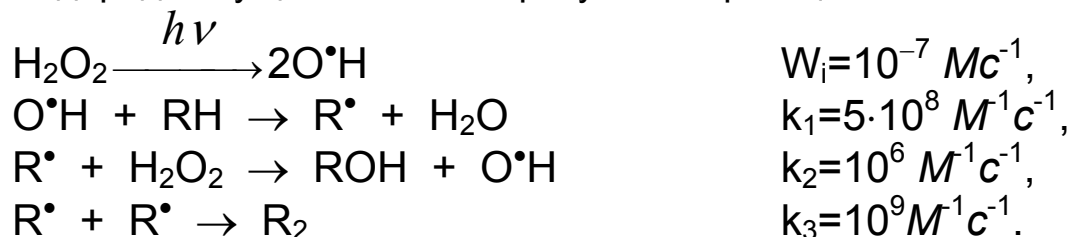
o. Квадратичные и перекрёстные реакции обрыва цепи.

В обоих режимах крекинга длина цепи превышает 10. Температурную зависимость отношения констант скорости продолжения отражает формула $k_2/k_1 = 10^{4,4} \cdot \exp(-6800/T)$. Каким будет порядок реакции по RH при её термическом и при радиационном инициировании?

3.2.16. Цепная неразветвлённая реакция с участием углеводородных радикалов R^{\bullet} протекает со скоростью $1,8 \text{ торр} \cdot \text{с}^{-1}$. При введении в систему NO (1 торр) процесс прекращается, а через 5 минут возобновляется с прежней скоростью. В продуктах реакции

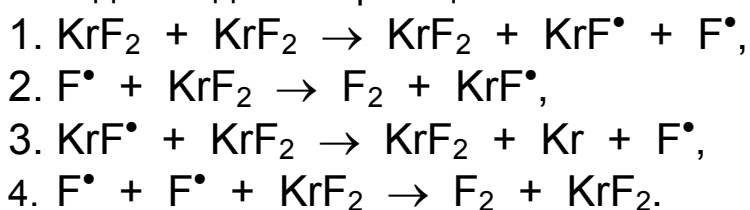
обнаруживаются малые количества нитрозосоединений RNO. Определить длину цепи в отсутствие ингибирующей добавки NO.

3.2.17. Фотохимическое окисление органического вещества RH перекисью водорода осуществляется в результате реакций:

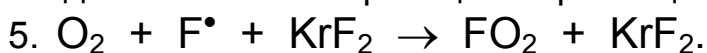


В смеси состава $[\text{RH}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ квантовый выход составляет несколько десятков. При добавлении 10^{-5} M аллилового спирта $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ скорость реакции уменьшается в два раза в результате реакции O^\bulletH с аллиловым спиртом с образованием радикала, не участвующего в реакции продолжения цепи. Рассчитать величину константы скорости реакции O^\bulletH с аллиловым спиртом.

3.2.18. При давлении KrF_2 350 *торр* и температуре 336K скорость разложения KrF_2 равна $5,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1}$. Цепной механизм процесса представляют одностадийные реакции:

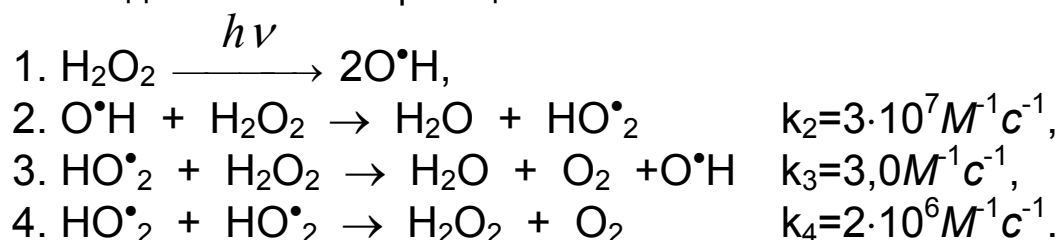


При введении в систему $3 \cdot 10^{-2} \text{ торр}$ O_2 скорость реакции уменьшилась вдвое за счёт дополнительной реакции обрыва цепи



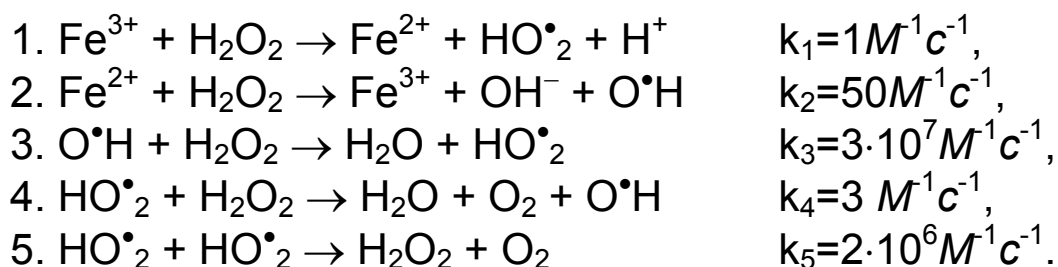
Определить порядок длины цепи в отсутствие O_2 .

3.2.19. Раствор, содержащий 3,33M H_2O_2 , облучался УФ – светом. На каждый поглощённый квант света образуется 25 молекул O_2 в результате последовательности реакций:



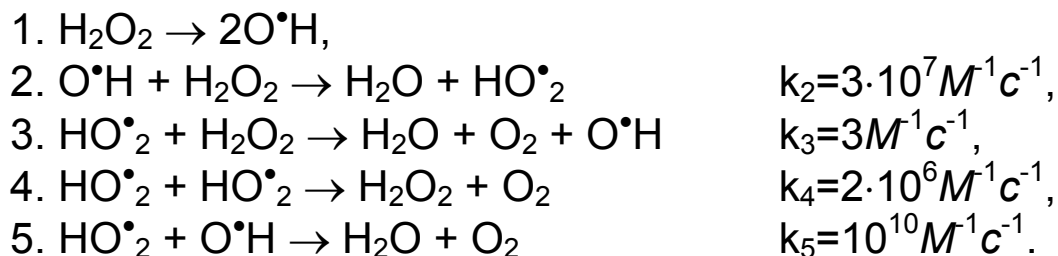
При введении ингибитора *p*-нитрозодиметиланилина (акцептора $O^{\bullet}H$) в количестве $3,3 \cdot 10^{-3} M$ скорость реакции падает в 5 раз. Определить константу скорости реакции $O^{\bullet}H$ с *p*-нитрозодиметиланилином.

3.2.20. В растворе H_2O_2 из-за микропримесей ионов железа происходит медленное каталитическое разложение H_2O_2 по механизму:

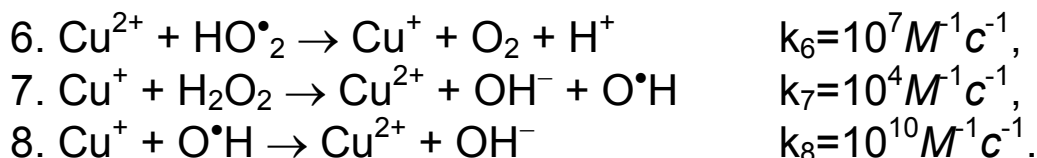


Рассчитайте стационарную скорость образования O_2 в растворе с $[H_2O_2] = 10 M$ и $[Fe]_0 = [Fe^{3+}] = 10^{-6} M$.

3.2.21. Распад H_2O_2 под действием УФ-излучения происходит по механизму:



Длина цепи более 10. При добавке ионов Cu^{2+} возможными становятся реакции:



Во сколько раз изменится скорость реакции при добавлении в фотолизуемый раствор с $[H_2O_2] = 10^{-1} M$, $10^{-3} M$ ионов Cu^{2+} ?
 Стационарная $[Cu^+] \ll [Cu^{2+}]$.

3.3 Самоускоряющиеся химические реакции. Разветвлённо-цепные, вырожденно-разветвленные и автокаталитические реакции

Особый интерес, как в теоретическом, так и в практическом плане представляют нестационарные самоускоряющиеся процессы. К ним относятся разветвлённо-цепные реакции, реакции с вырожденным разветвлением, автокаталитические реакции, для которых нестационарный режим их осуществления определяется химическим механизмом. Простейшим случаем нестационарных самоускоряющихся процессов является тепловой взрыв. К тепловому взрыву может привести протекание любого экзотермического процесса в условиях затруднённого теплоотвода. Рассмотрим основные кинетические закономерности этих процессов.

Тепловой взрыв. В адиабатических условиях любой экзотермический процесс будет происходить с ускорением. Эффективная энергия активации за редким исключением – положительная величина и нагрев реагентов за счёт тепла реакции будет приводить к росту эффективной константы скорости. Экспоненциальный характер зависимости константы скорости от температуры определяет возможность роста скорости во времени, несмотря на падение концентрации исходных веществ. При определённых условиях в случае реакций с большим тепловыделением и высокой энергией активации быстрый рост скорости приводит к тепловому взрыву. Такое же ускорение реакции может происходить и тогда, когда условия не адиабатические, но скорость теплоотвода от реакционного сосуда меньше скорости тепловыделения в результате химической реакции.

Скорость тепловыделения q_+ определяет выражение:

$$q_+ = -W \cdot \Delta_r H = -A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(C_i) \cdot \Delta_r H, \quad (3.3.1)$$

где W и $\Delta_r H$ – скорость и тепловой эффект экзотермической реакции, A – эффективный предэкспоненциальный множитель, E – эффективная энергия активации, $f(C_i)$ – отражает зависимость скорости реакции от концентраций реагентов, T – температура реакционной смеси.

Скорость теплоотвода q_- от ёмкости, в которой протекает реакция, может быть аппроксимирована линейным выражением:

$$q_- = \alpha \cdot (T - T_0) \cdot \frac{S}{V}, \quad (3.3.2)$$

где α – коэффициент теплопередачи, T_0 – температура стенок реакционного сосуда, S и V – его поверхность и объём.

Пересечение графиков $q_+ = f(T)$ и $q_- = f(T)$ определит температуру T' , по достижении которой экзотермический процесс будет далее протекать изотермически. Точка касания графиков q_+ , $q_- = f(T)$ соответствует температуре $T_{кр}$, выше которой процесс будет развиваться в тепловой взрыв. В точке касания одновременно выполняются два условия:

$$q_+ = q_-, \quad \frac{dq_+}{dT} = \frac{dq_-}{dT}. \quad (3.3.3)$$

Дифференцируя (3.3.1) и (3.3.2) по T , подставляя в (3.3.3) можно получить приближённое условие развития теплового взрыва:

$$\frac{A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \cdot f(C_i)}{\alpha} \cdot \frac{E}{RT_0^2} \cdot |\Delta_r H| \cdot \frac{V}{S} \geq 1. \quad (3.3.4)$$

Кинетика протекания экзотермических процессов в условиях непостоянства температуры достаточно сложна. Качественно она может быть описана на основе следующих положений. В момент $t = 0$ температура смеси $T = T_0$. При этом $dT/dt > 0$. Если при возрастании температуры dT/dt , уменьшаясь, стремится к нулю, то T стремится к постоянному значению, которое определяется пересечением графиков тепловыделения и теплоотвода, и возрастание скорости прекращается. Если же при $T = T_0$ не только dT/dt , но и $d^2T/dt^2 > 0$, т.е. если dT/dt растёт с ростом T , то скорость реакции прогрессивно нарастает и происходит тепловое воспламенение реакционной смеси. Уравнение (3.3.4) отражает возможность критических или предельных явлений в химических системах. Небольшое изменение одной из внешних

характеристик системы – C_i, T_0, V, S – может привести к переходу от стационарно протекающего процесса к самоускоряющемуся процессу.

Разветвлённые цепные реакции. Особенностью разветвлённо-цепных реакций является возможность их протекания, как в стационарном, так и в нестационарном режиме быстрого самоускорения. Теория разветвлённых цепных процессов включает, как основной момент, увеличение числа активных частиц в результате протекания цикла реакций продолжения цепи. В каждом звене цепи, включающем реакцию разветвления цепи, должна происходить не только регенерация активной частицы, но и образование двух новых, приводящее к росту концентрации активных частиц по закону лавины.

Рассмотрим переход от стационарного к нестационарному режиму для случая линейной гибели активных частиц на стенках сосуда. Обозначим через "n" концентрацию активных частиц, равную нулю при $t = 0$. Для начального нестационарного периода протекания неразветвлённой цепной реакции получим:

$$\frac{dn}{dt} = W_i - g \cdot n \quad \text{и} \quad n = \frac{W_i}{g} (1 - e^{-g \cdot t}),$$

где g – фактор гибели (истинная или эффективная константа скорости гибели активных частиц на стенке), W_i – скорость реакции инициирования.

Вначале реакции рост "n" линейный. По мере накопления активных частиц этот рост будет замедляться до достижения стационарной концентрации $n = W_i / g$. Разветвление цепи приводит к увеличению стационарной концентрации. Если ввести фактор разветвления цепи f (истинная или эффективная константа скорости разветвления), то изменение концентрации активных частиц будет описываться уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = W_i + f \cdot n - g \cdot n = W_i + \varphi \cdot n, \quad (3.3.5)$$

где $\varphi = f - g$. Пока $g > f$, будем иметь качественно сходную картину с динамикой нарастания "n" в период нестационарного протекания неразветвлённой цепной реакции до всё более высоких

стационарных значений $n = W_i / (g-f)$. Если же " f " станет больше " g ", динамика роста " n " определяется выражением:

$$n = \frac{W_i}{\varphi} \cdot (e^{\varphi \cdot t} - 1), \quad (3.3.6)$$

т.е. будет происходить непрерывный рост " n ". Равенство $f = g$ или $\varphi = 0$ и есть граничное условие для перехода от стационарного режима протекания процесса к нестационарному. Переход через граничное условие $\varphi = 0$ может происходить при изменении T и P .

Рост T мало скажется на практически безактивационной реакции обрыва цепи. Реакция же разветвления цепи требует затраты энергии, эндотермична по сути и характеризуется заметной энергией активации. С ростом T будет происходить переход от условия $g > f$ к условию $f > g$.

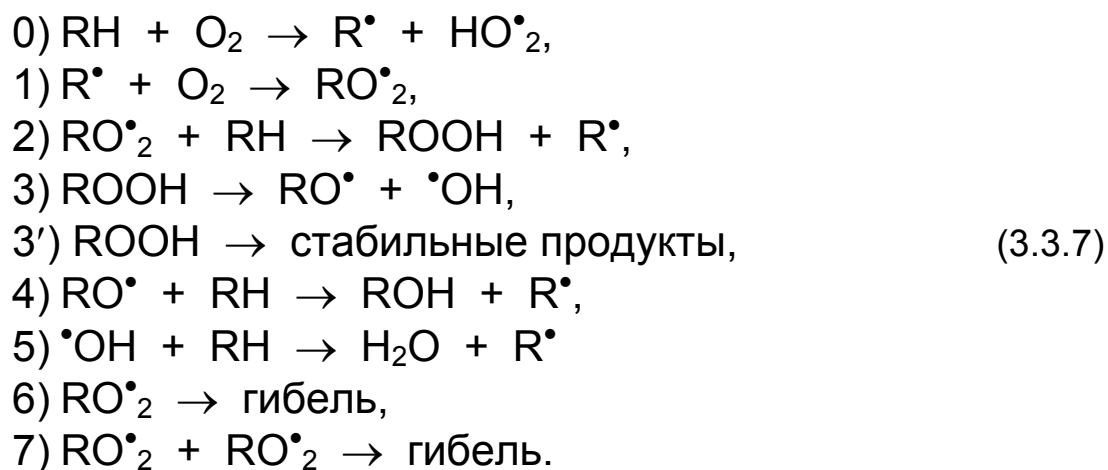
С увеличением давления P диффузия активных частиц к стенкам замедляется, т.е. " g " уменьшается и даже при неизменности " f " произойдёт переход через условие $f = g$, т.е. переход в режим самоускорения процесса. С дальнейшим увеличением P падает эффективность линейного обрыва цепей на стенках, но возрастает вероятность гибели радикалов в результате тримолекулярных реакций в объёме. При росте " g " с увеличением P произойдёт переход от нестационарного самоускоряющегося режима к стационарному.

Приведённые зависимости определяют существование для газовых разветвленно-цепных реакций нижнего и верхнего пределов цепного взрыва, или, так называемого, **полуострова самовоспламенения**. Наличие нижнего (первого, P_1) и верхнего (второго, P_2) пределов воспламенения часто дополняется третьим пределом. Стационарное протекание процесса при постоянной T и при $P > P_2$ вновь переходит при достижении давления P_3 в нестационарное. Это происходит из-за нарушения условий изотермичности, т.е. при переходе критического условия теплового взрыва. Третий предел называют также тепловым пределом самовоспламенения.

Реакции с вырожденным разветвлением цепи. Если в разветвлённо-цепных реакциях образованию каждой молекулы продукта предшествует акт размножения активных частиц, то такие реакции называют **реакциями со сплошным разветвлением цепи**. Их, обычно, характеризуют значения " φ " порядка $10 \div 10^3 \text{ с}^{-1}$. Но может быть и иная ситуация, когда на $10 \div 10^3$ циклов реакций продолжения цепи

происходит одна реакция размножения активных частиц. В таком случае $\varphi > 0$, но в $10 \div 10^3$ раз меньше, чем в случае сплошного разветвления цепи. Малая величина " φ " определяет соизмеримость роста скорости во времени и её уменьшение из-за израсходования реагентов. Это приводит к тому, что начальное ускорение реакции постепенно замедляется, а скорость реакции, достигнув некоторого максимума, начинает уменьшаться. Такие реакции и называются реакциями с вырожденным разветвлением цепи. В большинстве из них разветвление цепи происходит в результате образования переносчиков цепи из молекул промежуточного, реже конечного продукта.

Окисление большого числа органических веществ RH осуществляется по схеме вырожденно-разветвленного процесса:



Гидропероксид ROOH при повышении температуры становится промежуточным продуктом, разветвляющим цепь. В приближённом кинетическом анализе разветвлённых и вырожденно-разветвлённых цепных процессов в нестационарных условиях можно считать концентрации всех активных частиц стационарными, кроме одной, концентрация которой намного больше остальных. Для случая линейной гибели переносчиков цепи " n " и первого порядка реакции убыли ROOH (p) система дифференциальных кинетических уравнений имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = W_i + f \cdot p - g \cdot n,
 \tag{3.3.8}$$

$$\frac{dp}{dt} = a \cdot n - c \cdot p,
 \tag{3.3.9}$$

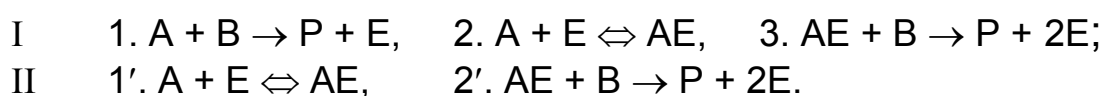
где W_i - скорость реакции инициирования, f , g - факторы разветвления и обрыва цепи соответственно, a , c - эффективные константы скорости образования и убыли "p". Решение (3.3.8) и (3.3.9) можно получить при следующих упрощениях. По ходу реакции с ростом ROOH растут и скорость образования переносчиков цепи ($W_i \rightarrow W_i + f \cdot p$) и их концентрация. Но ROOH - относительно стабильное промежуточное вещество ($\varepsilon_{RO-OH} = 100 \div 120$ кДж/моль), а $[ROOH] \gg [RO^*_2]$, $[R^*]$ В любой момент времени t можно положить $dn/dt = 0$ и лишь для промежуточного вещества $dp/dt \neq 0$. Тогда из (3.3.8) и (3.3.9) получим

$$\frac{dp}{dt} = \frac{a}{g} \cdot W_i + \frac{a \cdot f - c \cdot g}{g} \cdot p. \quad (3.3.10)$$

Предельные явления для вырожденно-разветвлённых реакций выражены не столь ярко, как для разветвлённых. Это связано с малостью фактора " φ ". Переход через предельное условие для вырожденно-разветвлённых реакций означает переход от стационарно протекающей к медленно ускоряющейся нестационарной реакции. При $(a \cdot f - c \cdot g) < 0$ реакция протекает стационарно, а при $(a \cdot f - c \cdot g) > 0$ процесс пойдёт нестационарно, с ускорением.

К росту " g " и к изменению знака разности $(a \cdot f - c \cdot g) > 0$ на обратный может привести введение ингибитора или увеличения S/V в случае реакции с обрывом цепи на стенке. При критической концентрации ингибитора в случае её небольшого увеличения происходит переход через условие $a \cdot f = c \cdot g$, т.е. переход от самоускоряющейся к стационарно протекающей реакции. Ингибитор, введённый в реакционную смесь с самого начала, вызывает большую задержку развития, чем его введение в уже "разошедшуюся" реакцию, когда $f \cdot p + W_i \gg W_i$ и выгорание ингибитора происходит быстрее.

Автокаталитические реакции. Так называют реакции, продуктом которых является катализатор этих реакций. Возможны два типа автокаталитических реакций:



В реакциях I-го типа катализатор E образуется как в каталитической (3), так и в некаталитической реакции (1). В реакциях II-го типа – только в каталитической. Этим определяется их кинетическое различие. Реакции II-го типа в отсутствие катализатора не происходят. Необходима хотя бы ничтожная "затравка" для того, чтобы процесс пошёл. Аналогом таких реакций может служить процесс роста клеток. Питательная среда, содержащая все жизненно-необходимые вещества, безжизненна до попадания в неё хотя бы одной клетки. Далее процесс развивается по законам автокатализа.

Кинетическое уравнение для автокаталитической реакции



имеет общий вид:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d([A]_0 - [X])}{dt} = \frac{d[X]}{dt} = k \cdot ([X]_0 + [X])^n \cdot ([A]_0 - [X])^m, \quad (3.3.11)$$

где $[X]$ – концентрация продукта – катализатора, k – эффективная константа скорости, $[X]_0$ – концентрация "затравки". Для кинетического анализа автокаталитического превращения удобно ввести безразмерные переменные параметры:

$$\alpha = [X] / [A]_0, \quad \tau = k \cdot [A]_0 \cdot t, \quad \alpha_0 = [X]_0 / [A]_0$$

и переписать (3.3.11) в форме:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (\alpha_0 + \alpha)^n \cdot (1 - \alpha)^m. \quad (3.3.12)$$

Для простейшего случая $n = m = 1$ после интегрирования (3.3.12) получим:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\exp\{(1 + \alpha_0) \cdot \tau\} - 1}{1 + \alpha_0 \cdot \exp\{(1 + \alpha_0) \cdot \tau\}}. \quad (3.3.13)$$

При малых " α_0 " и на начальной стадии превращения будет наблюдаться близкий к экспоненциальному рост " α ":

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \left[\exp\{(1 + \alpha_0) \cdot \tau\} - 1 \right]. \quad (3.3.14)$$

При $\alpha_0 \ll 1$ в течение значительного времени на кинетической кривой будет наблюдаться период задержки или индукции. Его длительность зависит не только от " α_0 " и " τ ", но и от чувствительности метода регистрации концентрации реагентов А и Х. Величину периода индукции можно приближённо определить из (3.3.14), учитывая, что $\alpha_0 \ll 1$ и $\alpha/\alpha_0 \ll 1$:

$$t_{\text{инд}} = \frac{[X]}{[X]_0 \cdot [A]_0 \cdot k}, \quad (3.3.15)$$

где $[X] / [X]_0$ задаётся чувствительностью метода регистрации.

По завершении периода индукции " α " и $d\alpha/d\tau$ быстро увеличиваются в соответствии с (3.3.14). С ростом " τ " будет происходить замедление роста $d\alpha/d\tau$, стремящегося к нулю при $\alpha \rightarrow 1$. Кинетическая кривая $\alpha = f(\tau)$ будет иметь S-образный вид. Положение точки перегиба на кинетической кривой соответствует максимальной скорости реакции и определяется условием $d^2\alpha/d\tau^2 = 0$. Это эквивалентно $d/d\alpha(d\alpha/d\tau) = 0$, поскольку

$$\frac{d^2\alpha}{d\tau^2} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right) \frac{d\alpha}{d\tau},$$

а производная $d\alpha/d\tau$ отлична от нуля в ходе всего процесса. Следовательно, в точке перегиба:

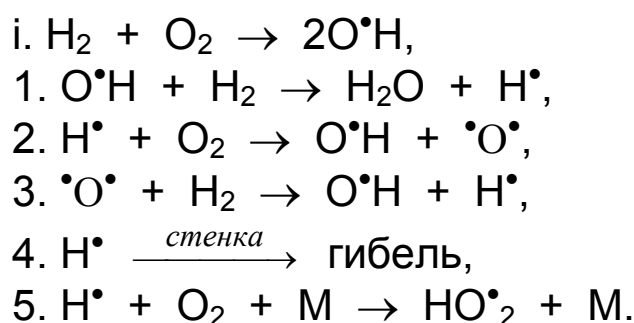
$$\frac{d}{d\alpha} \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\alpha} \left[(1 - \alpha) \cdot (\alpha_0 + \alpha) \right] = 1 - \alpha_0 - 2\alpha = 0,$$

$$\alpha = \frac{1 - \alpha_0}{2}. \quad (3.3.16)$$

Поскольку обычно " α_0 " достаточно мало, для реакций 1-го порядка по А и Х (Е) точка перегиба соответствует 50%-му превращению реагента. Подобный анализ для реакций других порядков приводит к положению точки перегиба при 33%-ом превращении в случае $m = 2$, $n = 1$, и при 66%-ом превращении в случае реакций с $m = 1$, $n = 2$ [см.(3.3.12)]. Положение максимума скорости сложной реакции на больших и определённых степенях превращения отличает автокаталитические реакции от вырожденно-разветвлённых и служит косвенным свидетельством их автокаталитического характера.

Пример решения задачи

Задача. Стехиометрическая смесь кислорода и водорода при давлении кислорода 1 *торр* и $T = 820K$ самовоспламеняется. Кинетический механизм реакции можно представить схемой:



Скорость иницирования равна $W_i = 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, константы скорости обрыва $k_4 = 50 \text{ с}^{-1}$, $k_5 = 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$. Определить время, необходимое для выгорания 1% исходного кислорода при $P_{O_2} = P_{кр} = 1 \text{ торр}$ и при

$$P_{O_2} = 0,9P_{кр}, \quad P_{O_2} = 1,1P_{кр}.$$

Решение. Определим начальные концентрации кислорода и водорода в смеси:

$$[O_2]_{кр,0} = 0,97 \cdot 10^{19} \cdot T^{-1} \cdot P(\text{торр}) = 0,97 \cdot 10^{19} \cdot (820K)^{-1} \cdot 1 \text{ торр} = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3},$$

$$[H_2]_0 = 2 \cdot [O_2]_{кр,0} = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Тогда до выгорания 1% кислорода можно считать $[M] = [O_2]_{кр,0} + [H_2]_0 = 3,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это даёт возможность оценить вклад реакций 4) и 5) в обрыв цепи:

$$\frac{W_4}{W_5} = \frac{k_4[\dot{H}]}{k_5[\dot{H}][O_2][M]} = \frac{50 \text{ с}^{-1}}{10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1} \cdot 1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot 3,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}} = 11,6$$

Скорость обрыва на стенке настолько больше скорости обрыва цепи в объёме, что реакцией 5) в расчётах можно пренебречь.

Предполагая, что длина цепи больше 10, для скорости реакции запишем выражение:

$$W = W_{np} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[O_2][\dot{H}], \quad (1)$$

где $[\dot{H}]$ - растущая со временем концентрация атомов водорода. Её можно определить из уравнения

$$\frac{dn}{dt} = 2W_i + 2k_2[O_2][\dot{H}] - k_4[\dot{H}] \cong \frac{d[\dot{H}]}{dt}.$$

На нижнем пределе воспламенения скорости разветвления и гибели радикалов равны, т.е. $2k_2[O_2]_{кр,0}[\dot{H}] = k_4[\dot{H}]$. Тогда

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = 2 \cdot W_i; \quad [\dot{H}] = 2 \cdot W_i \cdot t.$$

Подставляя выражение $[\dot{H}]$ в (1), получим на пределе воспламенения

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = 2k_2[O_2]_{кр,0} \cdot W_i \cdot t, \quad -\int_{[O_2]_0}^{[O_2]} d[O_2] = \frac{k_4}{2} \cdot W_i \cdot t^2,$$

Интегрируя левую часть, разрешая уравнение относительно t , и учитывая, что $\Delta[O_2] = 0,01[O_2]_{кр,0}$, получаем время выгорания 1% кислорода на пределе воспламенения:

$$t = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta[O_2]}{k_4 \cdot W_i}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 0,01 \cdot 1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}}{50 \text{ с}^{-1} \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}}} = 219 \text{ с}.$$

Выше и ниже $P_{кр}$, учитывая (1) и уравнение (3.3.6), кинетическое уравнение для скорости реакции запишется в таком виде:

$$W = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[O_2] \cdot \frac{W_i}{f-g} \left(e^{(f-g) \cdot t} - 1 \right).$$

В данном случае на начальном этапе реакции до выгорания 1% O_2 можно записать

$$f - g = 2k_2[O_2]_0 - k_4 = k_4 \left(\frac{2k_2[O_2]_0}{k_4} - 1 \right) = k_4 \left(\frac{[O_2]_0}{[O_2]_{кр,0}} - 1 \right) = k_4 \left(\frac{P_{O_2}}{P_{кр}} - 1 \right).$$

Окончательно скорость выгорания кислорода около предела воспламенения будет следовать уравнению:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{W_i}{2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{P_{кр}}{P_{O_2}}} \cdot \left(e^{k_4 \left(\frac{P_{O_2}}{P_{кр}} - 1 \right) \cdot t} - 1 \right). \quad (2)$$

Сначала разберём случай, когда $P_{O_2} = 0,9 \cdot P_{кр}$.

Разделяя переменные, интегрируя и подставляя значения величин, из (2) получим

$$\Delta[O_2] = 0,01 \cdot [O_2]_0 = \frac{10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}}{2} \cdot \frac{1}{1-1,1} \int_0^t (e^{50(0,9-1) \cdot t} - 1) dt,$$

или

$$0,01 \cdot 0,9 \cdot 1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} = -5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1} \int_0^t (e^{-5 \cdot t} - 1) dt,$$

$$1,08 \cdot 10^6 \text{ с} = e^{-5t} + 5t.$$

Из последнего уравнения можно определить t , если учесть, что под пределом $t > 219 \text{ с}$ и экспонента мала по сравнению с " $5t$ ". Тогда $t = 2,2 \cdot 10^5 \text{ с}$.

Для случая $P_{O_2} = 1,1 \cdot P_{кр}$ аналогичные действия приводят к уравнению $1,2 \cdot 10^6 \text{ с} = e^{5 \cdot t} - 5t$. Приближённое решение этого уравнения даёт $t = 2,3 \text{ с}$.

Не следует удивляться кажущейся большой величине " t " в области полуострова воспламенения. Ведь реакция ускоряется по экспоненциальному закону и приведённое время $2,3 \text{ с}$ по сути дела относится к начальному периоду индукции.

ЗАДАЧИ

3.3.1. Газовая экзотермическая реакция второго порядка с эффективной энергией активации 83 кДж/моль , в условиях затруднённого теплоотвода, после саморазогрева от 290K до T далее протекает изотермически. Комбинация характеристик реакции и условий опыта, фигурирующая в условии развития теплового взрыва [см. ур. (3.3.4)], равна $0,2$. К каким качественным изменениям протекания реакции приведёт:

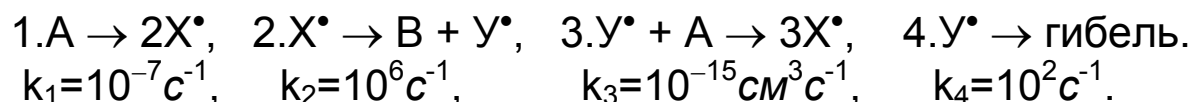
- а) повышение давления вдвое;
- б) увеличение отношения V / S вчетверо;
- в) повышение давления вчетверо;
- г) повышение T_0 от 290 до 400K ?

3.3.2. Для разветвлённой цепной реакции представьте схематически графики зависимости тепловыделения от глубины превращения для случаев $\varphi < 0$ и $\varphi > 0$.

3.3.3. Представьте и прокомментируйте, как изменится контур полуострова воспламенения и положение третьего предела:

- а) при увеличении отношения V / S ;
- б) при добавлении инертного газа с ростом общего давления реакционной смеси;
- в) при замене материала реакционного сосуда на иной, с большей теплопроводностью;
- г) при добавлении ингибитора в концентрации, практически не изменяющей общего давления смеси?

3.3.4. Упрощённая схема разветвлённо-цепной реакции может быть представлена в следующем виде:



Определить $[A]_0$, при которой происходит переход реакции из стационарного в нестационарный режим. Рассчитать значения $[X^\bullet]$ и $[Y^\bullet]$ через $0,1\text{с}$ после начала реакции при $[A]'_0 = 0,5[A]_0$ и при $[A]'_0 = 2[A]_0$.

3.3.5. При 820K и давлении кислорода 1торр смесь H₂, O₂, Ar эквимолярного состава самовоспламеняется. Механизм реакции представлен в примере решения задачи на стр.129. Константа скорости реакции разветвления цепи $k = 2,6 \cdot 10^{-10} \cdot \exp[-840/T] \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, а константы скорости обрыва цепи на стенке и в объёме равны соответственно 50 с^{-1} и $10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, и от температуры практически не зависят. Для приведённой концентрации O₂ определить температуру самовоспламенения T на верхнем пределе и давление O₂ на нижнем пределе при найденной T.

3.3.6. Методом ЭПР измерены концентрации кислорода и атомов водорода в ходе реакции H₂ + O₂ в условиях, соответствующих области внутри полуострова воспламенения:

$[\text{O}_2] \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0
$[\text{H}^\bullet] \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	0	0,23	0,85	1,11	1,23	1,07	0,46

Определить по этим данным константу скорости разветвления k_2 , если обрыв цепей идёт только на стенке и $k_4 = 40 \text{ с}^{-1}$.
[см. схему в примере решения задачи на стр.129].

3.3.7. Начальный участок роста $[\text{RO}^\bullet_2]$ в вырожденно-разветвлённой цепной реакции автоокисления RH с линейным обрывом цепи в диффузионной области описывается выражением:

$$[\text{RO}^\bullet_2] \approx 10^{-8} \cdot \exp\{10^{-3} \cdot t(c)\} \text{ см}^{-3}.$$

Как изменится это выражение, если в реакционной смеси состава $[\text{RH}]:[\text{O}_2] = 1:2$

- при постоянном давлении удвоится $[\text{O}_2]$;
- при постоянном давлении удвоится $[\text{RH}]$;
- при неизменном составе удвоится давление?

3.3.8. В присутствии ингибитора InH окисления RH [схема (3.3.7)] основной реакцией обрыва цепи является его взаимодействие с RO^\bullet_2 :



Определите $[\text{InH}]$, критическую для развития нестационарной вырожденно-разветвлённой реакции, если $k_2/k_6 = 10^{-5}$, $k_3/k_{3'} = 10^{-1}$ и $[\text{RH}] = 1 \text{ M}$.

3.3.9. Константа скорости разветвления $k_3 = 10^{-3} \text{c}^{-1}$, а накопление ROOH (P) в начальной стадии реакции описывает выражение $P \approx 10^{-5} \cdot \exp\{2,3 \cdot 10^{-6} \cdot t(\text{c})\} \text{M}$. При введении ингибитора в концентрации 10^{-6}M в реакционную смесь до начала реакции в течение 10^3c реакция не наблюдается, а после этого накопление "P" описывается тем же выражением. Как изменится период задержки развития реакции, если то же количество ингибитора будет введено через 10^3c после начала реакции?

3.3.10. В начальной стадии вырожденно-разветвлённой реакции окисления RH с линейным обрывом цепи параллельно были измерены $[\text{ROOH}]$ и $[\text{RO}^\bullet_2]$. В разные моменты времени после начала реакции, при $[\text{RH}] = 1 \text{M}$, величины их отношения оказались следующими:

t, c	200	400	800	1000	2000	3000
$[\text{ROOH}]/[\text{RO}^\bullet_2]$	$3,6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$9,9 \cdot 10^4$	10^5

Какую информацию о величинах констант скорости и их отношениях можно получить из приведённых данных?

3.3.11. Автокаталитическая реакция складывается из стадий



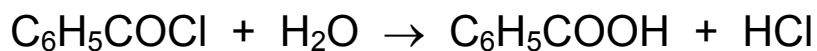
Чему будет равна максимальная скорость реакции при $[A]_0 = 10^{-1} \text{M}$, $[E]_0 = 0$?

3.3.12. Превращение Br-янтарной кислоты в малеиновую



в водном растворе происходит под действием H^+ . Константа кислотной диссоциации реагента 10^{-4}M . Приняв начальную концентрацию реагента 1M , вывести выражение для скорости реакции, как функции K и глубины превращения β . Определить отношение максимальной скорости реакции к начальной.

3.3.13. Гидролиз хлорангида бензойной кислоты в диоксановом растворе



ускоряется продуктом реакции. Приняв минимальное регистрируемое изменение концентрации реагентов $10^{-3}M$, определить величину периода индукции для условий $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 10^{-1}M$, константа скорости гидролиза 10^{-4}с^{-1} , а константа скорости каталитической реакции $0,3M^{-1}\text{с}^{-1}$. Какова будет величина максимальной скорости реакции?

4. Приложения

4.1. Домашние задания

Задание I

На основании молекулярно-физических свойств реагентов и основных положений теории активных соударений и теории переходного состояния рассчитать значения предэкспоненциального множителя и стерического фактора константы скорости реакции. Расчёт выполнить для температур T_1 , T_2 , T_3 в интервале 298 – 3000 K. Сравнить значения стерического фактора с его значением, определённым по приближённой формуле. Температуры и реакция задаются преподавателем. В том случае, когда это возможно, оценить энергию активации реакции.

Набор реакций для задания I

1. $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$,
2. $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$,
3. $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$,
4. $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$,
5. $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}$,
6. $\text{H} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$,
7. $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$,
8. $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$,
9. $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$,
10. $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$,
11. $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$,
12. $\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$,
13. $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$,
14. $\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$,
15. $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$,
16. $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$,
17. $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$,
18. $\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{OH} + \text{SH}$,
19. $\text{O} + \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$,
20. $\text{O} + \text{HOCl} \rightarrow \text{OH} + \text{ClO}$,
21. $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$,
22. $\text{O} + \text{HCHO} \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$,
23. $\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$,
24. $\text{O} + \text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$,
25. $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$,
26. $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$,
27. $\text{OH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}$,
28. $\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$,
29. $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$,
30. $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
31. $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$,
32. $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$,
33. $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$,
34. $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$,
35. $\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$,
36. $\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$,
37. $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$,
38. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$,
39. $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$,
40. $\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$.

Задание II

Решить набор задач по кинетике сложных химических реакций одного из вариантов по указанию преподавателя:

Вариант 1.

Задачи: 3.1.1; 3.1.9; 3.2.9; 3.2.12; 3.3.8; 3.3.11.

Вариант 2

Задачи: 3.1.2; 3.1.10; 3.2.6; 3.2.16; 3.3.4; 3.3.12.

Вариант 3

Задачи: 3.1.4; 3.1.11; 3.2.4; 3.2.17; 3.3.5; 3.3.11.

Вариант 4

Задачи: 3.1.5; 3.1.7; 3.2.7; 3.2.19; 3.3.6; 3.3.13.

4.2. Физико-химические константы и полезные соотношения

Фундаментальные константы

Постоянная Больцмана	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e = 1,06 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Число Фарадея	$F = 96485 \text{ Кл/моль}$
Постоянная Планка	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Скорость света	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Атомная единица массы	$a.е.м. = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя протона	$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6750 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Проницаемость вакуума	$\epsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/\text{Дж} \cdot \text{м}$
Боровский радиус	$a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Стандартный объём идеального газа	$V_0 = 22,41 \text{ л/моль}$

Полезные соотношения

RT (при 298,15 К) = 2,48 кДж/моль.

$h \cdot c / k_B = 1,439 \text{ см} \cdot \text{К}$.

T, К:	298	1000	2000	3000	4000	5000
ν , см^{-1} :	206	691	1390	2085	2780	3475

1 атм = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

1 мм рт. ст. = 1 торр = 133,3 Па.

1 кал = 4,1868 Дж.

1 эВ = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96,486 \text{ кДж/моль} = 23,05 \text{ ккал/моль}$.

$1000 \text{ см}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 11,96 \text{ кДж/моль} = 0,124 \text{ эВ}$.

$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,99 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) =$
 $= 82,06 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

1 Дебай = $1 D = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 10^{-18} \text{ ед. СГСЕ}$.

4.3. Интегралы, встречающиеся в химической кинетике

1. Реакции первого порядка:

$$\int \frac{dx}{a-x} = -\ln(a-x) + C.$$

2. Реакции второго порядка:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \cdot \ln\left(\frac{a-x}{b-x}\right) + C.$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \frac{1}{a-x} + C.$$

3. Реакции третьего порядка:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = -\frac{\ln(a-x)}{(a-b)(a-c)} - \frac{\ln(b-x)}{(b-a)(b-c)} - \frac{\ln(c-x)}{(c-a)(c-b)} + C.$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)^2} = \frac{x}{b(a-b)(b-x)} + \frac{1}{(a-b)^2} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + C.$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)^3} = \frac{1}{2(a-x)^2} + C.$$

4. Обратимые реакции первого и второго порядков:

$$\int \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{2}{\sqrt{A}} \operatorname{arctg} \frac{2ax+b}{\sqrt{A}} + C \quad \text{для } A = 4ac - b^2 > 0,$$
$$= \frac{1}{\sqrt{-A}} \ln \frac{2ax+b-\sqrt{-A}}{2ax+b+\sqrt{-A}} + C \quad \text{для } A < 0.$$

$$\int \frac{dx}{\alpha^2 - x^2} = \frac{1}{\alpha} \operatorname{Arth} \frac{x}{\alpha} + C = \frac{1}{2\alpha} \ln \frac{\alpha+x}{\alpha-x} + C_1 \quad \text{при } |x| < \alpha,$$

$$= \frac{1}{\alpha} \operatorname{Arcth} \frac{x}{\alpha} + C = \frac{1}{2\alpha} \ln \frac{x+\alpha}{x-\alpha} + C_1 \quad \text{при } |x| > \alpha.$$

5. Обратимые реакции второго порядка:

$$\int \frac{dx}{(x-\alpha+\beta)(x-\alpha-\beta)} = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{x-\alpha-\beta}{x-\alpha+\beta} + C.$$

6. Последовательные реакции первого порядка:

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C, \quad \int e^{\gamma \cdot t} dt = \frac{e^{\gamma \cdot t}}{\gamma} + C.$$

7. Параллельные реакции первого и второго порядков:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(a+\beta-x)} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{a+\beta-x}{a-x} + C.$$

8. Другие интегралы:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (n \neq -1),$$

$$\int \alpha^y dy = \frac{\alpha^y}{\ln \alpha} + C \quad (\alpha > 0, \alpha \neq 1),$$

$$\int \frac{dy}{\alpha^2 + y^2} = \frac{1}{\alpha} \operatorname{arctg} \frac{y}{\alpha} + C,$$

$$\int \frac{dy}{\sqrt{\alpha^2 - y^2}} = \arcsin \frac{y}{\alpha} + C,$$

$$\int \frac{dy}{\sqrt{\alpha^2 + y^2}} = \operatorname{Arsh} \frac{y}{\alpha} + C = \ln \left(y + \sqrt{\alpha^2 + y^2} \right) + C_1,$$

$$\int \frac{dy}{\sqrt{y^2 - \alpha^2}} = \operatorname{Arch} \frac{y}{\alpha} + C = \ln \left(y + \sqrt{y^2 - \alpha^2} \right) + C_1.$$

В этом приложении приведены наиболее часто встречающиеся типы интегралов при решении дифференциальных кинетических уравнений. Символами a, b, c обозначены начальные концентрации веществ, x - концентрация вещества превратившегося к моменту времени t , α, β, γ - комбинации из констант скоростей и начальных концентраций, зависящие от вида реакций. Константу интегрирования C чаще всего находят из условия $x=0$ при $t=0$. Содержание переменной y зависит от типа кинетической задачи.

4.4. Английские синонимы наиболее употребительных русскоязычных кинетических терминов, рекомендованные комиссией Международного союза чистой и прикладной химии (ЮПАК).

**1. Формальная кинетика
(Empiric kinetics)**

Бимолекулярная реакция	Bimolecular reaction
Время полупревращения	Half life
Квазиравновесное приближение	Quasiequilibrium approximation
Квазистационарная концентрация	Steady state concentration
Квазистационарное приближение	Steady state treatment or steady state approximation
Квазистационарное состояние	Steady state
Кинетика релаксации к равновесию	Relaxation kinetics
Константа скорости в условиях, когда изменением концентрации одного из реагентов можно пренебречь	Observed rate coefficient
Константа скорости одностадийной реакции	Rate constant
Конкурирующие реакции	Competitive reactions
Лимитирующая стадия	Rate determining (controlling) step
Механизм реакции	Reaction mechanism (reaction scheme)
Мономолекулярная реакция	Unimolecular reaction
Обратимые реакции	Opposing (reversible) reactions
Обратная реакция	Reverse (back) reaction
Общий порядок реакции	Overall order
Одностадийная (элементарная), газофазная реакция	Elementary reaction (one step reaction)
Одностадийная жидкофазная реакция	One step reaction
Параллельные реакции	Simultaneous (concurrent) reactions
Последовательные реакции	Consecutive reactions
Порядок реакции, установленный по данным о начальных скоростях реакции	True order

Порядок реакции, определённый по измерению концентраций в ходе реакции	Order with respect to time
Прямая (обратимая) реакция	Forward reaction
Скорость образования продуктов	Rate of formation
Скорость расходования реагентов	Rate of consumption
Скорость реакции	Rate of reaction (нельзя использовать такие слова, как "velocity" или "speed")
Сложная реакция, включающая две и более стадии	Composite reaction
Стадия последовательной реакции	Consecutive step
Стехиометрические коэффициенты	Stoichiometric coefficients
Тримолекулярные реакции	Termolecular reactions
Характеристическое время реакции	Representative (characteristic) reaction time
Химическое превращение	Chemical conversion
Частный порядок реакции	Partial order, the order of reaction with respect to reactant
Эффективная константа скорости сложной реакции	Rate coefficient, effective rate constant

2. Теория одностадийных реакций

Встреча частиц реагентов в растворе	Encounter
Встреча частиц реагентов в газовой фазе	Collision
Диффузионно-контролируемая реакция	Fully encounter controlled reaction (diffusion-controlled)
Диффузионный контроль реакции в растворе	Microscopic diffusion control or encounter control
Клеточный эффект	Cage effect or Frank-Rabinovitch effect
Перевальная точка	Col or saddle point
Переходное состояние, состояние активированного комплекса	Transition state
Поверхность потенциальной энергии многомерная	Potential energy hypersurface
Поверхность потенциальной энергии трёхмерная	Potential energy surface

Предэкспоненциальный множитель	Pre-exponential factor(not the frequency factor)
Путь реакции	Reaction path or trajectory
Сечение соударения	Collision cross section
Стерический фактор	Steric factor
Теория переходного состояния	Transition state theory
Теория столкновений	Collision theory
Трансмиссионный коэффициент	Transmission coefficient
Энергия активации	Activation energy
Энтальпия активации	Enthalpy of activation
Энтропия активации	Entropy of activation
Эффективная энергия активации	Overall activation energy

3. Кинетика сложных (composite) реакций

Прямая задача кинетики	Direct kinetic problem or mathematic simulation
Обратная задача кинетики	Inverse kinetic problem
Катализ, каталитическая реакция	Catalysis, catalyzed reaction
Автокатализ	Autocatalysis
Гетерогенный катализ	Heterogeneous catalysis
Гибридный катализатор	Hibride, amphygeneous, anchored catalyst
Гомогенный катализ	Homogeneous catalysis
Ингибирование	Inhibition
Ингибитор	Inhibitor
Катализ в кипящем слое	Liquidized heterogeneous catalysis
Катализатор	Catalyst
Межфазный катализ	Phase transfer catalysis
Нанесённый катализатор	Supported catalyst
Отрицательная обратная связь (пример – ингибирование продуктом)	Negative feedback
Положительная обратная связь (пример – автокатализ)	Positive feedback
Расходующийся катализатор	Pseudo-catalyst
Цепная реакция	Chain reaction
Гибель активных центров	Destruction of active centers
Длина цепи	Chain length
Инициирование	Initiation step
Квадратичный обрыв	Quadratic termination
Квантовый выход реакции	Observable quantum yield

Линейный обрыв	Linear termination
Обрыв цепи	Termination or chain ending steps
Первичный квантовый выход	Primary quantum yield
Перекрытый обрыв	Cross termination
Реакции продолжения цепи	Propagation steps
Самоускоряющиеся реакции	Selfaccelerating reactions
Автоколебательные процессы	Selfoscillatory processes
Верхний предел	Upper (second) limit
Вырожденно-разветвлённая цепная реакция	Degenerate branching chain reaction
Нижний предел	Lower (first) limit
Предел воспламенения	Explosion limit
Пределные явления	Limiting phenomena
Энергетическое разветвление	Energetic branching

4.5. Энергетические характеристики и молекулярные постоянные частиц

Таблица 4.5.1
Потенциалы ионизации (IP) и сродство к электрону (Q) для некоторых атомов, радикалов и молекул

Частица	IP, кДж/моль	Q, кДж/моль	Частица	IP, кДж/моль	Q, кДж/моль
H	1312	73	ClO	1003	280
He	2372	-20	SO	1168	100
Li	520	60÷80	NH ₂	1100	70÷110
C	1086	120	CF ₃	890	200
N	1402	-20	CCl ₃	850	140
O	1314	140	CH ₃ O	837	145
F	1681	330	CH ₃ CO	779	325
Na	496	30÷50	C ₆ H ₅	900	210
S	1000	200	C ₆ H ₅ CH ₂	746	175
Cl	1251	350	H ₂	1489	70
Fe	762	55	C ₂ H ₄	1014	175
Br	1142	325	C ₆ H ₆	892	50
I	1008	300	CO ₂	1330	370, < 0
Cs	376	20÷60	NO ₂	944	240
CH	1070	160÷250	O ₃	1208	180
CH ₂	1003	80÷220	SO ₂	1190	120
CH ₃	950	100÷175	H ₂ O	1217	170
C ₂	1148	320	O ₂	1165	190
C ₂ H ₅	809	90÷135	Cl ₂	1109	230
HO ₂	1112	370	Br ₂	1019	245
CN	1370	360	I ₂	907	245
OH	1272	170	CHO	946	190
NO	892	80	CO	1352	-

Таблица 4.5.2
Энтальпии образования некоторых атомов в основном состоянии

Атом	M, г/моль	$\Delta_f H^0_0,$ кДж/моль	$\Delta_f H^0_{298},$ кДж/моль
Br	79,90	117,9	111,8
C	12,01	711,2	716,7
Cl	35,45	119,6	121,3
F	19,00	77,4	79,5
H	1,008	216,0	218,0
He	4,003	0	0
I	126,9	107,2	106,8
N	14,01	470,8	472,7
Ne	20,17	0	0
O	16,00	246,8	249,2
S	32,06	274,7	277,0

Данные таблиц 4.5.1 и 4.5.2 взяты из справочника:

Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев. М., "Наука" 1974, стр. 351.

При составлении таблиц использовались коэффициенты перехода между единицами энергии, принятые в справочнике:

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж,}$$

$$1 \text{ эВ/молекула} = 96,497 \text{ кДж/моль}$$

Таблица 4.5.3
Молекулярные постоянные двухатомных частиц

Частица	Терм основного состояния	Частота колебания $\omega_e, \text{см}^{-1}$	Межъядер ное рас- стояние $r_e \cdot 10^{10}, \text{м}$	Энергия диссоци- ации $D_0^0,$ кДж/моль
NaCl	$364,6 \pm 10$	2,361	408,4
C₂	$^1\Sigma_g^+$	1854,8	1,243	602 ± 12
CH	$^2\Pi$	2861,4	1,120	333,0
CO	$^1\Sigma^+$	2169,8	1,128	1072
CS	$^1\Sigma^+$	1285,1	1,535	710
CN	$^2\Sigma^+$	2028,6	1,172	755,6
SiO	$^1\Sigma^+$	1241,5	1,510	795 ± 8
N₂	$^1\Sigma_g^+$	2358,0	1,098	942
NH	$^3\Sigma^-$	3316,5	1,038	310 ± 12
NO	$^2\Pi$	1904,4	1,151	626,8
O₂	$^3\Sigma_g^-$	1579,8	1,207	493,7
OH	$^2\Pi_i$	3737,9	0,971	423,8
S₂	$^3\Sigma_g^-$	725,7	1,889	421,3
HS	$^2\Pi_i$	2711,6	1,34	341 ± 12
SO	$^3\Sigma^-$	1148,2	1,481	517
H₂	$^1\Sigma_g^+$	4396,6	0,7414	432
HCl	$^1\Sigma$	2990,9	1,275	428
HF	$^1\Sigma$	4141,0	0,917	566
HBr	$^1\Sigma$	2649,7	1,414	362
F₂	$^1\Sigma_g^+$	919,0	1,416	155
Cl₂	$^1\Sigma_g^+$	559,7	1,988	239,3
ClO	$^2\Pi$	853,8	1,570	265
Br₂	$^1\Sigma_g^+$	325,3	2,281	190
I₂	$^1\Sigma_g^+$	214,5	2,666	149

Таблица 4.5.4
Молекулярные постоянные трёхатомных частиц

Частица	Симметрия	Межъядерные расстояния $r \cdot 10^{10}$, м	Частоты колебаний ν, $см^{-1}$	Теплота образования $\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
NaOH	$C_{\infty v}$	$r_{Na-O}=1,93$ $r_{O-H}=0,97$	$\nu_1=431$ $\nu_2=3650$ $\nu_3=337(2)$	-198 ± 12
CH₂	C_{2v} $\angle HCH=136^\circ$	$r_{C-H}=1,078$	(2954); (1056); (3123)	383
HCO	C_s $\angle HCO=123^\circ$	$r_{H-C}=1,151$ $r_{C-O}=1,177$	$\nu_1=2488$ $\nu_2=1820$ $\nu_3=1083$	42 ± 5
HCN	$C_{\infty v}$	$r_{H-C}=1,066$ $r_{C-N}=1,153$	$\nu_1=3441$ $\nu_2=2129$ $\nu_3=727(2)$	121 ± 12
CO₂	$D_{\infty h}$	$r_{C-O}=1,162$ $r_{C-O}=1,167$	$\nu_1=1388$ $\nu_2=667(2)$ $\nu_3=2349$	$-393,5$
NH₂	C_{2v} $\angle HNH=103^\circ$	$r_{N-H}=1,024$	$\nu_1=3173$ $\nu_2=1499$ $\nu_3=3220$	174 ± 8
HNO	C_s $\angle HNO=108^\circ$	$r_{H-N}=1,090$ $r_{N-O}=1,209$	$\nu_1=2719$ $\nu_2=1564$ $\nu_3=1505$	99,5
ONCl	C_s $\angle ONCl=113^\circ$	$r_{O-N}=1,143$ $r_{N-Cl}=1,976$	$\nu_1=1836$ $\nu_2=336$ $\nu_3=603$	52,3
NO₂	C_{2v} $\angle ONO=134^\circ$	$r_{N-O}=1,197$	$\nu_1=1356$ $\nu_2=757$ $\nu_3=1664$	33,1

N₂O	$C_{\infty v}$	$r_{N-N}=1,128$ $r_{N-O}=1,184$	$\nu_1=2224$ $\nu_2=1285$ $\nu_3=589(2)$	82,0
H₂O	C_{2v} $\angle HOH=105^\circ$	$r_{O-H}=0,957$	$\nu_1=3657$ $\nu_2=1595$ $\nu_3=3756$	- 241,8
HOCl	C_s $\angle HOCl=102^\circ$	$r_{H-O}=0,959$ $r_{O-Cl}=1,689$	$\nu_1=3609$ $\nu_2=725$ $\nu_3=1240$	- 92 ± 10
HO₂	C_s $\angle HOO=104^\circ$	$r_{H-O}=0,977$ $r_{O-O}=1,335$	$\nu_1=3410$ $\nu_2=1095$ $\nu_3=1390$	23,4 ± 8
O₃	C_{2v} $\angle OOO=117^\circ$	$r_{O-O}=1,272$	$\nu_1=1103$ $\nu_2=701$ $\nu_3=1042$	142,3 ± 2
H₂S	C_{2v} $\angle HSH=92^\circ$	$r_{H-S}=1,336$	$\nu_1=2615$ $\nu_2=1183$ $\nu_3=2625$	- 19,2 ± 1
SO₂	C_{2v} $\angle OSO=118^\circ$	$r_{S-O}=1,431$	$\nu_1=1151$ $\nu_2=518$ $\nu_3=1362$	- 296,8
ClO₂	C_{2v} $\angle OClO=118^\circ$	$r_{Cl-O}=1,475$	$\nu_1=963$ $\nu_2=452$ $\nu_3=1133$	105 ± 6
Cl₂O	C_{2v} $\angle ClOCl = 111^\circ$	$r_{Cl-O}=1,700$	$\nu_1=640$ $\nu_2=300$ $\nu_3=686$	78,7 ± 10
KrF₂	$D_{\infty h}$	$r_{Kr-F}=1,889$ $r_{F...F}=3,781$	$\nu_1=449$ $\nu_2=232,6(2)$ $\nu_3=588$	60,2 ± 4 (40°C)

Таблица 4.5.5
Молекулярные постоянные четырёхатомных частиц

Частица	Симметрия	Межъядерные расстояния $r \cdot 10^{10} \text{ м}$	Частоты колебаний $\nu, \text{ см}^{-1}$	Теплота образования $\Delta_f H^0_{298}$ <i>кДж/моль</i>
BF₃	D _{3h}	$r_{\text{B-F}}=1,311$	$\nu_1=888$ $\nu_2=697$ $\nu_3=1463 (2)$ $\nu_4=481 (2)$	-1140 ± 15
BCl₃	D _{3h}	$r_{\text{B-Cl}}=1,742$ $r_{\text{Cl...Cl}}=3,013$	$\nu_1=471,0$ $\nu_2=470,6$ $\nu_3=986 (2)$ $\nu_4=243 (2)$	-403 ± 2
CH₃	D _{3h} $\angle \text{HCH}=120^\circ$	$r_{\text{C-H}}=1,079$	$\nu_1=3044$ $\nu_2=607$ $\nu_3=3162 (2)$ $\nu_4=1396 (2)$	147 ± 4
CH₂O	C _{2v} $\angle \text{HCH}=116^\circ$ $\angle \text{HCO}=122^\circ$	$r_{\text{C-H}}=1,117$ $r_{\text{C-O}}=1,201$	$\nu_1=2780$ $\nu_2=1748$ $\nu_3=1507$ $\nu_4=1180$ $\nu_5=2847$ $\nu_6=1257$	-116 ± 6
НОСО	цис - форма	$\nu_1=3316$ $\nu_2=1797$ $\nu_3=1261$ $\nu_4=1088$ $\nu_5=620$	-213 ± 12
СОСl₂	C _{2v} $\angle \text{ClCCl} = 111,3^\circ$	$r_{\text{C-O}}=1,166$ $r_{\text{Cl-O}}=2,589$ $r_{\text{C-Cl}}=1,746$ $r_{\text{Cl...Cl}}=2,884$	(570); 1827; 285; 849; 440; (585)	-220 ± 3

NH₃	C _{2v} ∠HNN=107°	r _{N-H} =1,016 r _{H...H} =1,66	v ₁ =3337 v ₂ =950 v ₃ =3444 v ₄ =1627	-45,9
HNO₂	C _s транс - форма ∠NOH=102° ∠ONO=111°	r _{O-H} =0,959 r _{N-OH} =1,442 r _{N-O} =1,186	v ₁ =3588 v ₂ =1699 v ₃ =1265 v ₄ =791 v ₅ =593 v ₆ =540	-78,8
NO₃	(D _{2h}) ∠ONO=120°	r _{O-N} =(1,27)	v ₁ =940 v ₂ =765 v ₃ =1158(2) v ₄ =704(2)	71 ± 8
N₂O₂	(C _{2v}) цис-форма ∠NNO=90°	r _{N-O} =1,15 r _{N-N} =1,75	v _s =1860 v _{as} =1788	169
H₃O	(C _{3v}) ∠HOH=112°	r _{O-H} =(0,982)	-471
H₃O⁺	(C _{3v}) ∠HOH=109°	r _{O-H} =(0,95)	v ₁ =3760 v ₂ =1050 v ₃ =3870(2) v ₄ =1550(2)	581 ± 12
H₂O₂	C ₂ ∠OOH=100° Двугран. угол между плоскостя- ми связей O-H =120°	r _{O-H} =0,965 r _{O-O} =1,452	v ₁ =3598 v ₂ =1388 v ₃ =875 Внутр. вращение вдоль связи O-O v ₅ =3610 v ₆ =1266	-136
H₂S₂	∠SSH=91°	r _{S-S} =2,055 r _{S-H} =1,327	v _s ; 2509; 882 509; 202; v _{as} ; 2577; 886	15,5

SOCl₂	C_s $\angle \text{ClSCl} = 96^\circ$ $\angle \text{ClSO} = 106^\circ$	$r_{\text{S-O}} = 1,443$ $r_{\text{S-Cl}} = 2,076$	$\nu_1 = 1229$ $\nu_2 = 490$ $\nu_3 = 194$ $\nu_4 = 344$ $\nu_5 = 443$ $\nu_6 = 284$	-213
SO₃	D_{3h} $\angle \text{OSO} = 120^\circ$	$r_{\text{S-O}} = 1,418$	$\nu_1 = 1068$ $\nu_2 = 495$ $\nu_3 = 1391(2)$ $\nu_4 = 529(2)$	-396
NO₂Cl	$\angle \text{ONO} = 130^\circ$	$r_{\text{Cl-N}} = 1,83$ $r_{\text{N-O}} = 1,21$	$\nu_1 = 1319$ $\nu_2 = 793$ $\nu_3 = 370$ $\nu_4 = 652$ $\nu_5 = 1685$ $\nu_6 = 652$	12 ± 2

Таблица 4.5.6
Молекулярные постоянные многоатомных частиц

Частица	Симметрия, межъядерные расстояния $r \cdot 10^{10}$, м	Частоты колебаний ν, см^{-1}	Теплота образован ия $\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
CH₄	T_d $r_{\text{C-H}} = 1,0934$	$\nu_1 = 2916,5$ $\nu_2 = 1534,0$ $\nu_3 = 3019(3)$ $\nu_4 = 1306(3)$	-74,8
CH₃Cl	C_{3v} $\angle \text{HCH} = 108^\circ$ $\angle \text{HCCl} = 111^\circ$ $r_{\text{C-H}} = 1,096$ $r_{\text{C-Cl}} = 1,781$	$\nu_1 = 2968$ $\nu_2 = 1355$ $\nu_3 = 732$ $\nu_4 = 3054(2)$ $\nu_5 = 1455(2)$ $\nu_6 = 1017(2)$	$-83,7 \pm 2$

CH₃F	C_{3v} $\angle HCH = 110^\circ$ $r_{C-H} = 1,106$ $r_{C-F} = 1,385$	$\nu_1 = 3046$ $\nu_2 = 1496$ $\nu_3 = 1077$ $\nu_4 = 3165(2)$ $\nu_5 = 1514(2)$ $\nu_6 = 1207(2)$	-238 ± 8																				
CH₂OH	$\angle HCO = 116,4^\circ$ $\angle COH = 109,0^\circ$ $r_{C-H} = 1,11$ $r_{C-O} = 1,34$ $r_{O-H} = 1,04$	$\nu_{CO} = 1183,5$ $\nu_{\text{крутильн.}} = 482$	-33 ± 12																				
CH₃I	C_{3v} $\angle HCH = 111^\circ 17'$ $r_{C-H} = 1,085$ $r_{C-I} = 2,133$	$\nu_1 = 2915$ $\nu_2 = 1251$ $\nu_3 = 533$ $\nu_4 = 3062(2)$ $\nu_5 = 1438(2)$ $\nu_6 = 883(2)$	$14,6 \pm 1$																				
CH₂O₂	C_s $\angle OCO = 125^\circ$ $\angle H-C=O = 124^\circ 35'$ $\angle C-O-H = 106^\circ 50'$ $r_{C-H} = 1,097$ $r_{C=O} = 1,228$ $r_{C-O} = 1,317$ $r_{O-H} = 0,974$ $r_{O...O} = 2,258$	<table style="width: 100%; border: none;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Цис</th> <th style="text-align: left;">транс</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>$\nu_1 3570$</td><td>$\nu_1 3570$</td></tr> <tr><td>$\nu_2 2943$</td><td>$\nu_2 2943$</td></tr> <tr><td>$\nu_3 1770$</td><td>$\nu_3 1770$</td></tr> <tr><td>$\nu_4 1387$</td><td>$\nu_4 1387$</td></tr> <tr><td>$\nu_5 1227$</td><td>$\nu_5 1229$</td></tr> <tr><td>$\nu_6 1105$</td><td>$\nu_6 1105$</td></tr> <tr><td>$\nu_7 625$</td><td>$\nu_7 638$</td></tr> <tr><td>$\nu_8 1033$</td><td>$\nu_8 1033$</td></tr> <tr><td>$\nu_9 638$</td><td>$\nu_9 582$</td></tr> </tbody> </table>	Цис	транс	$\nu_1 3570$	$\nu_1 3570$	$\nu_2 2943$	$\nu_2 2943$	$\nu_3 1770$	$\nu_3 1770$	$\nu_4 1387$	$\nu_4 1387$	$\nu_5 1227$	$\nu_5 1229$	$\nu_6 1105$	$\nu_6 1105$	$\nu_7 625$	$\nu_7 638$	$\nu_8 1033$	$\nu_8 1033$	$\nu_9 638$	$\nu_9 582$	-379
Цис	транс																						
$\nu_1 3570$	$\nu_1 3570$																						
$\nu_2 2943$	$\nu_2 2943$																						
$\nu_3 1770$	$\nu_3 1770$																						
$\nu_4 1387$	$\nu_4 1387$																						
$\nu_5 1227$	$\nu_5 1229$																						
$\nu_6 1105$	$\nu_6 1105$																						
$\nu_7 625$	$\nu_7 638$																						
$\nu_8 1033$	$\nu_8 1033$																						
$\nu_9 638$	$\nu_9 582$																						
CHCl₃	C_{3v} $\angle ClCCl = 111^\circ 18'$ $\angle HCCl = 107^\circ 34'$ $r_{C-H} = 1,100$ $r_{C-Cl} = 1,758$	$\nu_1 = 3034$ $\nu_2 = 680$ $\nu_3 = 363$ $\nu_4 = 1220(2)$ $\nu_5 = 774(2)$ $\nu_6 = 261(2)$	$-103,2 \pm 1$																				

CF₄	T_d $r_{C-F}=1,322$	$\nu_1=908$ $\nu_2=435(2)$ $\nu_3=1272(3)$ $\nu_4=632(3)$	-933
CCl₄	T_d $r_{C-Cl}=1,766$	$\nu_1=459$ $\nu_2=218(2)$ $\nu_3=776(3)$ $\nu_4=312(3)$	-103
SiH₄	T_d $r_{Si-H}=1,480$	$\nu_1=2185$ $\nu_2=972(2)$ $\nu_3=2189(3)$ $\nu_4=913(3)$	35 ± 1
N₂O₃ O O' N-N' O''	C_s $\angle ONN' = 105,1^\circ$ $\angle O'N'N = 112,7^\circ$ $\angle O''N'N = 117,5^\circ$ $r_{N-N'}=1,864, r_{N-O} = 1,142, r_{N'-O'}=1,202$ $r_{O''-N'}=1,217$	$\nu_1=1832$ $\nu_8=337$ $\nu_2=1652$ $\nu_9=63$ $\nu_3=1305$ $\nu_4=773$ $\nu_5=414$ $\nu_6=241$ $\nu_7=160$	$83,3 \pm 1$
SO₃F	C_{3v} $\angle OSF = 108,6^\circ$ $r_{S-O}=1,46$ $r_{S-F}=1,64$	$\nu_1=1056$ $\nu_2=839$ $\nu_3=534$ $\nu_4=1178(2)$ $\nu_5=604(2)$ $\nu_6=369(2)$
SO₄	C_{2v}	1434; 1267; 925; 777; 611; 498; 490	
H₂O₃	(C_2)	$\nu_3 \approx 855$ $\nu_4=500$ $\nu_8=755$
FCIO₃	C_{3v} $\angle OCIO = 116,5^\circ$ $\angle OCIF = 100,8^\circ$ $r_{Cl-O}=1,404$ $r_{Cl-F}=1,619$	$\nu_1=1061$ $\nu_2=707$ $\nu_3=549, \nu_6=405(2)$ $\nu_4=1315(2)$ $\nu_5=589(2)$	$-21,4 \pm 2$

XeO₄	T_d $r_{\text{Xe-O}}=1,736$	$\nu_1=776$ $\nu_2=267(2)$ $\nu_3=879(3)$ $\nu_4=306(3)$
BH₃CO	C_{3v} $\angle\text{HBC} = 104^\circ 37'$ $\angle\text{BCO} = 180^\circ$ $\angle\text{HBH} = 113^\circ 52'$ $r_{\text{B-H}}=1,194$ $r_{\text{C-O}}=1,131$ $r_{\text{B-C}}=1,540$	$\nu_1=2385$ $\nu_2=2166$ $\nu_3=1083$ $\nu_4=707$ $\nu_5=2456(2)$ $\nu_6=1100(2)$ $\nu_7=819(2)$ $\nu_8=314(2)$	$\Delta_f H^0_0 =$ -177
CH₃OH	C_s	$\nu_1=3682; \nu_7=1075$ $\nu_2=2999; \nu_8=1034$ $\nu_3=2844; \nu_9=2970$ $\nu_4=1478; \nu_{10}=1465$ $\nu_5=455; \nu_{11}=1145$ $\nu_6=1336; \nu_{12}=270$	-202
CH₃CO	-18 ± 4
CH₃CN	C_{3v} $\angle\text{CCH} = 109,7^\circ$ $r_{\text{C-H}}=1,107$ $r_{\text{C-N}}=1,159$ $r_{\text{C-C}}=1,468$	$\nu_1=2954$ $\nu_2=2278$ $\nu_3=1111$ $\nu_4=920$ $\nu_5=3009(2)$ $\nu_6=2257(2)$ $\nu_7=1047(2)$ $\nu_8=1042(2)$	66 ± 7
C₂H₄	D_{2h} $\angle\text{HCH} = 117^\circ 22'$ $\angle\text{CCH} = 121^\circ 19'$ $r_{\text{C-H}}=1,086$ $r_{\text{C=C}}=1,337$	$\nu_1=3026; \nu_7=949$ $\nu_2=1623; \nu_8=3136$ $\nu_3=1342; \nu_9=1374$ $\nu_4=1023; \nu_{10}=1130$ $\nu_5=3102; \nu_{11}=769$ $\nu_6=1222; \nu_{12}=756$	52,5

N₂O₄	D_{2h} $\angle \text{ONO} = 135,4^\circ$ $r_{\text{N-N}} = 1,782$ $r_{\text{N-O}} = 1,190$	$\nu_1 = 1380$; $\nu_7 = 425$ $\nu_2 = 808$; $\nu_8 = 672$ $\nu_3 = 266$; $\nu_9 = 1758$ $\nu_4 = 79$; $\nu_{10} = 270$ $\nu_5 = 1712$; $\nu_{11} = 1264$ $\nu_6 = 482$; $\nu_{12} = 751$	$9,2 \pm 1,7$
CH₃NO₂	C_s $\angle \text{ONO} = 125,3^\circ$ $\angle \text{NCH} = 107,2^\circ$ $r_{\text{C-N}} = 1,489$ $r_{\text{N-O}} = 1,224$ $r_{\text{C-H}} = 1,088$	$\nu_1 = 3048$; $\nu_9 = 599$ $\nu_2 = 2965$; $\nu_{10} = 3048$ $\nu_3 = 1488$; $\nu_{11} = 1582$ $\nu_4 = 1449$; $\nu_{12} = 1413$ $\nu_5 = 1384$; $\nu_{13} = 1097$ $\nu_6 = 1153$; $\nu_{14} = 476$ $\nu_7 = 921$; $\nu_{15} = (200)$ $\nu_8 = 647$	$-74,7$
SF₆	O_h $r_{\text{S-F}} = 1,564$	$\nu_1 = 770$, $\nu_6 = 947(3)$ $\nu_2 = 640(2)$ $\nu_3 = 522(3)$ $\nu_4 = 345(3)$ $\nu_5 = 615(3)$	-1221 ± 1
H₂SO₄	C_{2v} $\angle \text{O-S-O} = (100^\circ)$ $\angle \text{O=S=O} = (125^\circ)$ $\angle \text{SOH} = (105^\circ)$ $r_{\text{S-O}} = (1,42)$ $r_{\text{O-H}} = (0,97)$ $r_{\text{S-O(H)}} = (1,53)$	$\nu_1 = 3500$; $\nu_9 = 3610$ $\nu_2 = 1223$; $\nu_{10} = 1159$ $\nu_3 = 1138$; $\nu_{11} = 883$ $\nu_4 = 834$; $\nu_{12} = 400$ $\nu_5 = 550$; $\nu_{13} = 1450$ $\nu_6 = 380$; $\nu_{14} = 450$ $\nu_7 = 450$; $\nu_{15} = 568$ $\nu_8 = 390$;	-741 ± 8
N₂O₅	C_{2v} $\angle \text{O=N=O} = 134 \pm 9^\circ$ $\angle \text{NON} = 95 \pm 3^\circ$ $r_{\text{N=O}} = 1,21$ $r_{\text{N-O}} = 1,46$	$\nu_1 = 1728$; $\nu_9 = 577$ $\nu_2 = 1338$; $\nu_{11} = 1728$ $\nu_3 = 743$; $\nu_{12} = 1247$ $\nu_4 = 614$; $\nu_{13} = 860$ $\nu_5 = 353$; $\nu_{14} = 743$ $\nu_6 = (85)$; $\nu_{15} = 353$ $\nu_7 = (614)$; $\nu_8 = ?$; $\nu_{10} = ?$	$11,3 \pm 1,5$

Пояснения к таблицам

Таблицы 4.5.3 – 4.5.6 составлены по справочнику:

Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. К. С. Краснов, Н. В. Филиппенко, В. А. Бобкова и др. Под ред. К. С. Краснова. Л., "Химия", 1979, 448 с.

В таблице 4.5.3 для двухатомных молекул приводятся терм основного состояния молекулы, отнесённое к минимуму потенциальной кривой значение волнового числа собственных колебаний $\omega_e = \nu/c$, равновесное межъядерное расстояние r_e . Энергия диссоциации молекулы D^0_0 отнесена к стандартному состоянию при 0 K. Симметрия двухатомных молекул не указана, так как все гомонуклеарные молекулы относятся к точечной группе симметрии $D_{\infty h}$, а гетеронуклеарные – к $C_{\infty v}$.

Для многоатомных молекул приводятся точечная группа симметрии молекулы, параметры геометрической конфигурации (межъядерные расстояния, валентные углы), фундаментальные частоты колебаний в виде волновых чисел ω_e и теплоты образования соединений при 298 K в стандартном газовом состоянии $\Delta_f H^0_{298}$

В указанном справочнике для многоатомных молекул приводятся таблицы с обозначениями частот колебаний всех возможных конфигураций. В них указаны конфигурации, точечная группа симметрии молекулы и типы симметрии нормальных колебаний. Составлены эти таблицы по данным известных монографий:

1. Г. Герцберг. – **Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.** М. "Иностранная литература", 1949.
2. С. Сивин. – **Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды.** М., "Мир", 1971.

Информация о термах двухатомных молекул в основном электронном состоянии и симметрии многоатомных молекул содержится в справочнике:

Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е. Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой. –Л., "Химия", 1983, стр. 232.

Фундаментальные частоты приводятся под номерами (ν_1, ν_2, ν_3 и т. д.) в тех случаях, когда частоты колебаний отнесены к типам симметрии точечной группы молекулы. Для вырожденных колебаний (E и F) рядом с частотой в скобках указывается степень вырождения (соответственно, 2 и 3). Если отнесение частот к типам симметрии не сделано, они приводятся без нумерации.

4.6 Литература по химической кинетике

1. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Пер. с англ. / Под ред. М. И. Кабачника. М., Мир, 1968, 328 с.
2. Бенсон С. Основы химической кинетики. Пер. с англ. / Под ред. Н. М. Эмануэля. М., Мир, 1964, 603 с.
3. Березин И. В., Клёсов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М., МГУ, 1976, 320 с.
4. Веденеев В. И., Лебедев Я. С., Энтелис С. Г. Лекции по химической кинетике. (Вводный курс). М., МФТИ, 1974, 292 с.
5. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Ерёмин Е. Н., Киселёв А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии, т. II. М., Химия, 1973, 624 с.
6. Глестон С.Ю., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. /Под ред. А. А. Баландина и Н. Д. Соколова. М., Издатинлит, 1948, 583 с.
7. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., Высшая школа, 1978, 367 с.
8. Ерёмин Е. Н. Основы химической кинетики. М., Высшая школа, 1976, 374 с.
9. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974, 558 с.
10. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. т. 2. Пер. с англ. /Под ред. Герасимова Я. И. М., Издатинлит, 1962, 625 с.
11. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. М., Химия, 1985, 592 с.
12. Полтораки О. М., Чухрай Е. С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М., Высшая школа, 1971. 311 с.
13. Пурмаль А. П. Химическая кинетика. Учебное пособие. М., МФТИ, 1993, 80 с.

14. Пурмаль А.П. Простая кинетика сложных реакций. Курс лекций. М., МФТИ, 1998, 100 с.

15. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М., Наука, 1984. 415 с.

16. Семёнов Н. Н. Цепные реакции. 2-е изд., М., Наука 1986, 535 с.

17. Уэбб Л. Ингибиторы ферментов и метаболизма. Пер. с англ. /Под ред. В. Я. Яковлева. М., Мир, 1966, 862 с.

18. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967, 491 с.

19. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1974, 400 с.

20. Энтелис С. Г., Тигер Р. Н. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., Химия, 1973, 316 с.